

ІТЕ ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Щоквартальний науково-практичний журнал

3'2022

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.
Свідоцтво перереєстровано у Міністерстві юстиції України
КВ № 24313-ПР від 06.02.2020 р.

Журнал включений
до переліку наукових фахових видань України
(Наказ Міністерства освіти та науки України №886 від 02.07.2020)

Категорія журналу «Б»

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор

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

Технічний редактор

К. О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц., професор НТУ "ХПИ"

ЧЛЕНИ РЕДКОЛЕГІЇ:

О. П. Арсеньєва, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПИ".

В. С. Вєдь, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ІПА НТУ "ХПИ"

П. О. Некрасов, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ТЖПБ НТУ "ХПИ"

П. О. Качанов, д-р техн. наук, професор, зав.каф. АУТС НТУ "ХПИ"

Г. Л. Хавін, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПИ"

А. М. Ганжа, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ТЕТ НТУ "ХПИ"

Ю. Б. Данилов, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПИ".

О. Б. Аніпко, д-р техн. наук, професор каф. інженерно-авіаційного забезпечення, Харківський національний університет Повітряних сил ім. І.Кожедуба

В. А. Маляренко, д-р техн. наук, професор, професор каф. СЕЕМ ХНУМГ

П. О. Капустенко, канд. техн. наук, професор, акад. Академії будівництва України

Ференс Фридлер, PhD, professor, Pázmány Péter Katolikus egyetem, Будапешт, Угорщина

Шарифа Рафидан Ван Алви, PhD, professor, Малайзійський університет технологій

Девид Дж. Кукулька, PhD, професор, Державний університет Нью-Йоркського коледжу у Буффало, США

Й. Клемеш, PhD, DSc (Hon), ун-та «Паннонія» (м. Веспрем, Угорщина), та ун-та Манчестера (Великобританія)

Євген Кеніг, д-р техн. наук, професор, університет Падерборна, Німеччина

Маргін Пікон-Нуньєс, PhD, professor, Університет Гуанахуато, Мексика

Петар Варбанов, старший науковий співробітник NETME Center - SPIL, Технологічний університет Брно, Чеська республіка

Майкл Уолмслі, BE, PhD ChemEng, Університет Вайкато, Окленд, Нова Зеландія

П. Стехлік, PhD, проф., Директор Технологічного університету Брно (Чеська республіка)

Панос Сеферліс, PhD., проф., університет Арістотеля, Салоніки, Греція

Журнал включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в бібліографічну базу даних OCLC WorldCat (США), індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://ite.khpi.edu.ua>

EDITORIAL BOARD

The editor-in-chief

L. L. Tovazhnyanskyi, Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor, NTU "KhPI"

Technical editor

K. O. Gorbunov, PhD, Assistant Professor, professor NTU "KhPI"

THE MEMBERS OF THE EDITORIAL BOARD:

O. P. Arsenyeva, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

V. E. Ved, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

P. O. Nekrasov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

P. O. Kachanov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

G. L. Khavin, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

A. M. Hanzha, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

Yu. B. Danilov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"

O. B. Anipko, Doctor of Technical Sciences, Prof., Kozhedub Kharkiv Air Force University

V. A. Malyarenko, Doctor of Technical Sciences, Prof., Kharkov National University of Municipal Economy named after O.M. Beketova

P. O. Kapustenko, PhD, professor NTU "KhPI"

Ferenc Friedler, PhD, professor, Pázmány Péter Catholic University, Budapest, Hungary

Sharifah Rafidah Wan Alwi, PhD, professor, Universiti Teknologi Malaysia,

David J. Kukulka, PhD., professor, State University of New York College at Buffalo, USA

Jiří Jaromír Klemes, PhD., professor, DSc (Hon) of the University of Pannonia (Veszprem, Hungary) and the University of Manchester (Great Britain)

Eugeniy Kenig, prof., dr.-ing., University of Paderborn, Germany

Martín Picón Núñez, PhD, professor, university of Guanajuato, Mexico

Petar Sabevarbanov, Senior Researcher, NETME Centre - SPIL, BRNO University of Technology, Czech Republic

Michael Walmsley, BE, PhD ChemEng, University of Waikato, New Zealand

Petr Stehlik, PhD., professor, Director of Institute BRNO University of Technology, Czech Republic

Panos Seferlis, PhD., professor, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:

61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2

Тел. 70-76-958

ЗМІСТ

ЕНЕРГЕТИКА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

*Коляда О. В.; Близнюк О. М., Масалітіна Н. Ю., Белінська А. П., Варанкіна О. О.,
Бєлих І. А.*

Дослідження ефективності інокуляції сої біотехнологічними препаратами 3

Рищенко І. М., Биканов С. М., Бабак Т. Г., Горбунов К. О.

Комплексна теплова інтеграція процесу ректифікації із використанням
термокомпресії..... 12

Нагорний А. О.

Енергозберігаюча екологічно чиста технологія кремнеземних
будівельних матеріалів..... 22

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Баулін Д. С.

Методика проведення експериментального дослідження щодо відновлення
характеристик піроксилінових порохів..... 30

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Лебедєва К. О., Черкашина Г. М., Савченко Д. О., Лебедєв В. В.

Вивчення особливостей гелеутворення та реологічних властивостей
гідрогелей на основі агар-агару..... 42

Сінкевич І. В., Мардупенко О. О.

Аналіз технологій переробки альтернативних видів палива..... 52

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

Цуунін О., Khodak M., Yurchenko O., Sapaha O.

Fuzzy estimation procedure of the concentration of the components
of a sulfuric acid pickling solution..... 63

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» (протокол № 5 від 01.07.2022 р.)

Інтегровані технології та енергозбереження / Щоквартальний науково-практичний журнал. –
Харків : НТУ «ХПІ», 2022. – № 3. – 76 с.

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

© Національний технічний університет «ХПІ», 2022

Коляда О.В.¹ к. с.-г. н.; Близнюк О.М.², д.техн.н., професор,
Масалітіна Н.Ю.², к.техн.н., доцент, Белінська А.П.², к.техн.н.,
Варанкіна О.О.², к.техн.н., доцент доцент; Белих І.А.², к.біол.н., доцент

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ІНОКУЛЯЦІЇ СОЇ БІОТЕХНОЛОГІЧНИМИ ПРЕПАРАТАМИ

¹Державний біотехнологічний університет,

²Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Ключові слова: біотехнологічний препарат, інокуляція, соя, азотфіксація, симбіоз, азотфіксувальні мікроорганізми, бульбочки, азот.

Вступ

Однією з важливих проблем світового землеробства є своєчасне забезпечення сільськогосподарських культур азотом. В умовах економічної кризи, а також надмірного забруднення навколишнього середовища та продуктів харчування синтетичним азотом, актуальним є пошук альтернативних шляхів надходження елемента до агроценозів. Як відомо, невичерпним джерелом азоту є атмосфера, адже в її складі 78 % займає саме цей елемент. Доступним атмосферний азот є лише для ґрунтових мікроорганізмів, а потужними біологічними його фіксаторами є бобові культури, зокрема і соя. Згідно з даними Тихонович І.А., звичайна ефективність її симбіотичної азотфіксації становить 60–90 кг/га, а потенційна – 390 кг/га, коефіцієнт азотфіксації складає 0,88 одиниці. В результаті поєднання процесів фотосинтезу та біологічної фіксації азоту соя формує зерно із високим вмістом білка, що суттєво відрізняє її від багатьох інших видів рослин [1]. Ефективним заходом підвищення рівня симбіотичної азотфіксації сої є використання біотехнологічних препаратів на основі специфічних бульбочкових бактерій. З огляду на це, на сьогодні надзвичайно актуальним є вивчення інокуляції бобових культур для підвищення потенціалу їх азотфіксації та виявлення найбільш ефективних препаратів.

Дослідження існуючих рішень проблеми

Дослідженню процесу симбіотичної взаємодії між соєю і бульбочковими бактеріями присвячено чимало наукових праць [2–7]. Бобово-ризобіальний симбіоз встановлюється за проростання насіння бобових рослин. При подальшому розвитку корені виділяють органічні поживні речовини, які стимулюють розмноження ризосферних мікроорганізмів. Перша стадія симбіозу проявляється у наближенні мікробної клітини до коренів рослин за рахунок реакції на специфічні речовини (хемоатрактанти), які синтезуються у волосках. Далі, за рахунок лектино-вуглеводневого розпізнавання рослини мікроорганізмами, відбувається контактна взаємодія мікро- та макросимбіонта [2]. Проникнення супроводжується інвагінацією мембрани кореневих волосків, у результаті чого утворюється трубка вистелена целюлозою, сформованою клітинами рослини-господаря. У даній трубці відбувається інтенсивне розмноження бактерій та в результаті розростання тканин утворюються бульбочки. На початку розвитку більшість бактерій являють собою паличкоподібні клітини, однак надалі вони набувають неправильної форми (бактероїди) і розташовуються окремо чи групами. Процес фіксації молекулярного азоту відбувається саме на стадії бактероїдів [3].

Утворення та функціонування бобово-ризобіальних систем є складним і багатоетапним процесом, який піддається впливу різноманітних екзо- та ендогенних факторів [4]. Зокрема, особливості взаємодії бобових рослин і азотфіксувальних мікроорганізмів у польових умовах залежать від генотипу рослин, видового складу, чисельності та активності азотфіксаторів, властивостей ґрунтів, їх водного й температурного режимів та рівня агротехніки. Найбільш активний розвиток бульбочкових бактерій, формування бульбочок на коренях, і як результат – найбільш інтенсивний процес біологічної фіксації азоту відбувається за сприятливої вологозабезпеченості, оптимального температурного, світлового та поживного режиму, а також дотримання обґрунтованих прийомів технології вирощування [5]. Що стосується сої, то ефективний процес азотфіксації та формування високих врожаїв культури забезпечує інокуляція – заселення прикореневої зони ефективними штамми симбіотичних бульбочкових бактерій [6]. Бульбочкові симбіотичні бактерії фіксують молекулярний азот і трансформують його в доступну для культур форму, також цей азот може використовуватися і наступними культурами в сівозміні. Окрім цього бульбочкові бактерії синтезують амінокислоти й вітаміни групи В та інші біологічно активні речовини [7].

З огляду на це, вивчення впливу біотехнологічних препаратів на основі азотфіксувальних мікроорганізмів на інтенсивність процесу азотфіксації та продуктивність сої за різних ґрунтово-кліматичних умов є надзвичайно актуальним та потребує обґрунтованих наукових досліджень.

Мета та основні задачі дослідження

Метою роботи є дослідження ефективності інокуляції сої біотехнологічними препаратами на основі аналізу наукових літературних даних та власних досліджень. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити вплив інокуляції на процес формування бульбочок на коренях сої;
- проаналізувати показники продуктивності сої під впливом застосування біотехнологічних препаратів.

Матеріали та методи досліджень

Нами було проаналізовано наукові літературні джерела та охарактеризовано вплив біотехнологічних препаратів на продуктивність сої та інтенсивність азотфіксації, а також на основі власних експериментів досліджено особливості формування бульбочок на коренях сої сорту Аннушка під дією препарату Азорхіс. Досліджуваний препарат Азорхіс у своєму складі, окрім бульбочкових бактерій містить асоціативні азотфіксувальні й фосформобілізувальні бактерії, біологічно активні речовини, зокрема вітаміни групи В, гібереліни та ауксини (табл. 1) [8]. Препарат виготовлений у Словаччині (біо завод Азотер), регіональні представництва ТзОВ «Азотер Україна» розташовані у Волинській, Харківській, Сумській і Полтавській областях. Препарат вносять перед посівом на поверхню ґрунту за допомогою обприскувачів і одразу загортають у ґрунт, щоб уникнути тривалої дії сонячного світла на мікроорганізми. Норма внесення препарату становить 10 л/га, перед застосуванням його розводять з водою у співвідношенні 1:10–50 [9].

При дослідженні використовували метод аналізу, синтезу, узагальнення, польовий (закладення дрібноділянкових дослідів), лабораторний (визначення кількості бульбочок) та статистичний (статистична обробка експериментальних даних) методи.

Таблиця 1 – Мікробіологічний склад препарату Азорхіс

№ з/п	Штами мікро-організмів	Число КУО в см ³	Функції
1	<i>Azotobacter Crococcum</i>	1,65*10 ¹⁰	Бактерії, які зв'язують атмосферний азот, надають рослинам достатню кількість азоту протягом всього вегетаційного сезону.
2	<i>Azospirillum Braziliense</i>	2,83*10 ⁹	Бактерії, які зв'язують атмосферний азот і можуть витримувати нагрів до температури вище 30° С.
3	<i>Bacterium Megatherium</i>	3,60*10 ⁸	Бактерії, які зв'язують атмосферний азот і можуть витримувати нагрів до температури вище 30° С.
4	<i>Rhizobium sp.</i>	2,17*10 ⁹	Бульбочкові бактерії, які зв'язують атмосферний азот у симбіозі із представниками сімейства бобових.

Результати дослідження

На сьогодні на основі бульбочкових бактерій створено та апробовано ряд біотехнологічних препаратів, таких як Нітрагін, Ризотрофін, Ризоактив, Ризобофіт, Ризогумін, Азотофіт, Азорхіс [10]. Науковцями доведено, що їх внесення за вирощування бобових культур сприяє підвищенню урожайності зеленої маси на 50,0–54,0 %, зерна – на 11,0–40,0 %, зростанню збору протеїну, підвищення стійкості рослин до хвороб, та сприяє формуванню активного симбіотичного апарату [6, 7, 11–14, 16]. Так, у роботі Зеленського В. А. та співавторів відмічається, що урожайність сої за застосування біотехнологічного препарату Ризобофіт підвищувалась у порівнянні із контролем на 16,7–32,5 % в залежності від варіанту. Також при цьому спостерігалось підвищення потенційної активності азотфіксації ґрунту [11].

Згідно з даними Волкогона В.В. та Комка К.С. інокуляція насіння сої Ризогуміном сприяла збільшенню кількості бульбочок, утворених інтродукованим штамом на 54,63 %, а також забезпечувала підвищення нітрогеназної активності та активності глутамінсинтетази у порівнянні з іншими бактеріальними препаратами. Застосування Ризогуміну також сприяло одержанню найбільшого приросту урожайності – 27,8 % та забезпечувало збільшення вмісту загального азоту в продукції [6].

Відповідно до даних досліджень Дерев'янського В.П. та ін., застосування біотехнологічного препарату Ризобофіт в умовах західного Лісостепу, забезпечувало формування у рослин сої більшої кількості гілок, бобів та повноцінного насіння, а також сприяло підвищенню кількості та маси бульбочок на коренях, збільшенню листової поверхні та маси 1000 насінин, вмісту в зерні олії та протеїну. Урожайність сої збільшувалась при цьому на 25,0–31,0 % [12].

Крамарьов С.М. та Артеменко С.Ф. у своїх експериментах доводять, що інокуляція насіння суттєво активізує діяльність азотфіксуючого потенціалу рослин сої, підвищує показники морфологічної структури й насінневу продуктивність на 11,2–

15,2 % у порівнянні з даними без застосування азотфіксуючих бульбочкових бактерій. Обробка насіння штамами *Rhizobium* 46 і 626а забезпечувала збільшення кількості бульбочок на одній рослині в 3,3 раза, а їх маси – у два. Інокуляція насіння сої азотфіксуювальними штамами бульбочкових бактерій *Rhizobium* X9, 626а, 46 гарантувала кращі умови для азотфіксації та високу насінневу продуктивність культури [13].

В експериментах Петриченка В. Ф. та Чорної В. М. найбільший урожай сої сорту Монада на рівні 2,39 т/га, сорту КиВін на рівні 2,13 т/га та сорту Княжна на рівні 2,14 т/га отримано за інокуляції насіння біотехнологічним препаратом Оптімйз, що відповідно на 40,0, 47,0 та 38,0 % більше порівняно з контролем (без інокуляції). Окрім того встановлено, що інокуляція насіння у поєднанні з позакореневим підживленням мікроелементами по своїй ефективності рівноцінно внесенню добрив у дозі $N_{30}P_{30}K_{30}$ [14].

Дослідження Огурцова Є.М. та співавторів, проведені на дослідному полі ХНАУ ім. В.В. Докучаєва, показали, що передпосівна обробка насіння сої сорту Романтика бактеріальними препаратами Ризогумін і Нітрогумін, а також регуляторами росту рослин – Гумісол, Агростимулін, Емістим та їх інтегроване застосування збільшувало польову схожість насіння на 5,0–7,0 %, а виживаність рослин до збирання на 3,0–4,0 % порівняно з контрольним варіантом. Під дією препаратів вегетаційний період сої збільшувався на 3–5 днів, при цьому рослини утворювали міцні стебла та менше вилягали. Кількість і маса бульбочок на коренях рослин сої збільшувалася у 2,0–2,5 раза, а також підвищувалася їхня активність. Позитивно вплинули біотехнологічні препарати і на урожайність культури та показники структури урожаю. Зокрема, досліджувані препарати сприяли підвищенню числа бобів на 4–5 шт. і кількості насінин на 8–9 шт. на кожній рослині, в залежності від варіанту досліджу. Приріст врожайності насіння сої у середньому за роки досліджень під впливом Нітрогуміну становив 0,16–0,17 т/га, у порівнянні з контролем. Науковцями відмічено явище синергізму від сумісного застосування препаратів Ризогумін і Гумісол. Збільшення врожайності сої під впливом біотехнологічних препаратів супроводжувалася і збільшенням вмісту білка в зерні на 0,4–2,5 %, лізину – на 0,2–0,4 % [15].

Також, відповідно до експериментальних даних деяких науковців застосування активних штамів бульбочкових бактерій знижує ураженість рослин хворобами, зокрема, кореневими гнилями. Підвищення стійкості рослин до захворювань пов'язане з біологічними властивостями штамів бактерій, покращенням азотного живлення, конкуренцією між патогенами й симбіонтами за поживні речовини, а також змінами в імунітеті рослин-господарів [12, 16].

Відповідно до результатів проведених нами досліджень, встановлено позитивний вплив застосування біотехнологічного препарату Азорхіс на формування бульбочок на коренях сої. Так, у фазу цвітіння кількість бульбочок на коренях збільшувалась на 8,2 шт./роsl., у фазу достигання – на 19,6 шт./роsl. Попередніми дослідженнями було прослідковано синергізм застосування Азорхісу та обробки насіння мікроелементами [10], тому один із варіантів експерименту передбачав інтегроване внесення біотехнологічного препарату та мікродобрива (Реаком). Згідно з отриманими даними, сумісне застосування біотехнологічного препарату та мікродобрива забезпечило найбільш інтенсивне формування бульбочок, їх кількість у фазу цвітіння становила 16,5 шт./роsl., у

фазу досягання – 35,4 шт./росл., що на 11,5 та 26,4 шт./росл. більше порівняно з контролем (рис. 1).

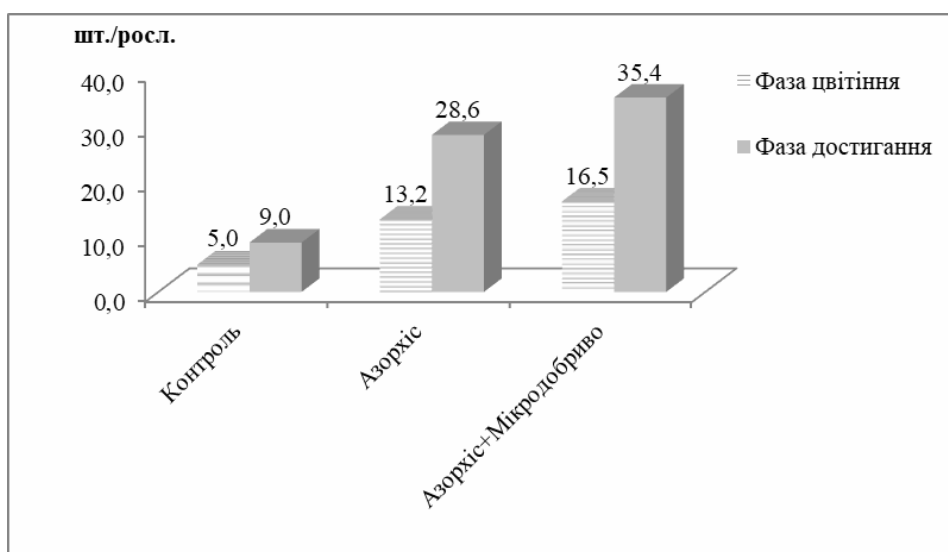


Рисунок 1 – Кількість бульбочок на рослинах сої під впливом біотехнологічного препарату Азорхіс

Висновки

На основі результатів аналітичного огляду літературних джерел та проведених власних досліджень зроблено висновки щодо ефективності інокуляції насіння сої біотехнологічними препаратами:

- встановлено позитивний вплив застосування біотехнологічних препаратів на формування бульбочок на коренях сої та підвищення інтенсивності азотфіксації;
- прослідковано позитивні зміни показників структури врожаю культури під впливом інокуляції;
- підтверджено підвищення урожайності сої за застосування біотехнологічних препаратів на основі симбіотичних азотфіксуючих бактерій.

Доведено, що інокуляція сої біотехнологічними препаратами є ефективним заходом, що забезпечує підвищення продуктивності сої, покращення якості отриманої продукції, сприяє інтенсифікації утворення бульбочок на коренях, і як наслідок, посилює фіксацію атмосферного азоту.

Література

1. Бабич А. Біологічна фіксація азоту соєю. Пропозиція. URL: <http://a7d.com.ua/plants/12206-bologchna-fksacya-azotu-soyeyu.html>.
2. Биологическая фиксация азота: бобово-ризобиальный симбиоз / Коць С. Я., Моргун В.В., Патыка В.Ф. и др. Т. 1. К.: Логос, 2010. 508 с.
3. Круглов Ю.В. Симбиотические взаимоотношения бобовых растений с клубеньковыми бактериями при внесении пестицидов. Докл. Васхнил. 1979. № 11. С. 8–10.
4. Крутило Д.В. Бульбочкові бактерії – гетеротрофний та симбіотрофний способи життя. Сільськогосподарська мікробіологія. 2008. Випуск 7. С. 147–161.

5. Крутило Д.В. Поширення та екологічні особливості бульбочкових бактерій сої в різних регіонах України: Автореф. дис. ... канд. біол. наук. Київ, 2006. 22 с.
6. Волкогон В. В., Комок М. С. Ефективність симбіозу бульбочкових бактерій з рослинами сої. 2010. № 39. С. 20–26.
7. Волинець П. Вирощування сої з інокулянтами. Пропозиція. 2016. № 2. С. 80–81.
8. Азотер Україна. Офіційний сайт. URL: <https://azoter-ukraine.com.ua>.
9. Vymyslická A. Azoter – riešenie pre mnohých pestovateľov. Azoter – cesta pre mnohých pestovateľov. URL : <http://www.azoter.sk> .
10. Валецька О. В., Коляда О. В., Гаврилюк В. А. Агрохімічна ефективність сучасних систем удобрення сої. Збірник наукових праць Уманського національного університету садівництва. Умань, 2016. Вип. 89 (1). С. 135–143.
11. Зеленський В.А., Дерев'янський В.П., Ковальчук О.В. Вплив інокуляції на продуктивність сої. Збірник наукових праць подільського державного аграрно-технічного університету. 2010. № 18. С. 34–40.
12. Вплив мікробних препаратів та мінеральних добрив на стійкість до захворювань і продуктивність сортів сої / В.П. Дерев'янський, О.С. Власюк, Д.В. Крутило, та ін. Сільськогосподарська мікробіологія. Чернігів, 2011. Вип. 13. С. 59–69.
13. Крамарьов С.М., Артеменко С.Ф. Вплив інокуляції насіння сої бактеріальними препаратами на продуктивність її агроценозів в умовах північної частини Степової зони України. Вісник Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету. Дніпропетровськ, 2016. № 4 С. 72–75.
14. Петриченко В. Ф., Чорна В. М. Особливості росту рослин сої залежно від інокуляції та морфорегулятора в умовах Лісостепу правобережного. Сільське господарство та лісівництво. 2016. №4. С. 42–54.
15. Адаптивна технологія вирощування сої у Східному Лісостепу України: монографія / С.М. Огурцов, В.Г. Міхеєв, Ю.В. Белінський, І.В. Клименко; за ред. д-ра с.-г. наук, професора, чл.-кор. НААН України М.А. Бобро. Харків: ХНАУ, 2016. 268 с.
16. Lugtenberg B. J. Microbial stimulation of plant growth and protection from disease. Curr. Opin. Microbiol. 1991. V. 2. p. 457–464.

Bibliography (transliterated)

1. Babych A. Biologichna fiksatsiia azotu soieiu. Propozytsiia. URL: <http://a7d.com.ua/plants/12206-bologchna-fksacya-azotu-soyeyu.html>.
2. Byolohycheskaia fyksatsiia azota: bobovo-ryzobyalnyi symbyoz / Kots S. Ya., Morhun V.V., Palyka V.F. y dr. T. 1. K.: Lohos, 2010. 508 p.
3. Kruhlov Yu.V. Symbyotycheskye vzaymootnosheniya bobovykh rastenyi s klubenkovymy bakteriyamy pry vnesenyy pestytsydov. Dokl. Vaskhnyl. 1979. № 11. P. 8–10.
4. Krutylo D.V. Bulbochkovi bakterii – heterotrofnyi ta symbiotrofnyi sposoby zhyttia. Silskohospodarska mikrobiolohiia. 2008. Vypusk 7. P. 147–161.
5. Krutylo D.V. Poshyrennia ta ekolohichni osoblyvosti bulbochkovykh bakterii soi v riznykh rehionakh Ukrainy: Avtoref. dys. ... kand. biol. nauk. Kyiv, 2006. 22 p.
6. Volkohon V.V., Komok M.S. Efektyvnist symbiozu bulbochkovykh bakterii z roslynamy soi. 2010. № 39. P. 20–26.
7. Volynets P. Vyroshchuvannia soi z inokuliantamy. Propozytsiia. 2016. № 2. P. 80–81.
8. Azoter Ukraina. Ofitsiyni sait. URL: <https://azoter-ukraine.com.ua> .

9. Vymyslická A. Azoter – riešenie pre mnohých pestovateľov. Azoter – cesta pre mnohých pestovateľov. URL : <http://www.azoter.sk>.
10. Valetska O.V., Koliada O.V., Havryliuk V.A. Ahrokhimichna efektyvnist suchasnykh system udobrennia soi. Zbirnyk naukovykh prats Umanskoho natsionalnoho universytetu sadivnytstva. Uman, 2016. Vyp. 89 (1). P. 135–143.
11. Zelenskyi V.A., Derevianskyi V.P., Kovalchuk O.V. Vplyv inokuliatsii na produktyvnist soi. Zbirnyk naukovykh prats podilskoho derzhavnogo ahrar-no-tekhnichnoho universytetu. 2010. № 18. P. 34–40.
12. Vplyv mikrobykh preparativ ta mineralnykh dobryv na stiikist do zakhvoriuvan i produktyvnist sortiv soi / V.P. Derevianskyi, O.S. Vlasiuk, D.V. Krutylo, ta in. Silskohospodarska mikrobiolohiia. Chernihiv, 2011. Vyp. 13. P. 59–69.
13. Kramarov S.M., Artemenko S.F. Vplyv inokuliatsii nasinnia soi bakterialnymy preparatamy na produktyvnist yii ahrotsenoziv v umovakh pivnichnoi chastyny Stepovoї zony Ukrainy. Visnyk Dnipropetrovskoho derzhavnogo ahrarno-ekonomichnoho universytetu. Dnipropetrovk, 2016. № 4 P. 72–75.
14. Petrychenko V.F., Chorna V.M. Osoblyvosti rostu roslyn soi zalezho vid inokuliatsii ta morforehuliatora v umovakh Lisostepu pravoberezhnoho. Silske hospodarstvo ta lisivnytstvo. 2016. №4. P. 42–54.
15. Adaptivna tekhnolohiia vyroshchuvannia soi u Skhidnomu Lisostepu Ukrainy: monohrafiia / Ye.M. Ohurtsov, V.H. Mikhieiev, Yu.V. Bielinskyi, I.V. Klymenko; za red. d-ra s.-h. nauk, profesora, chl.-kor. NAAN Ukrainy M.A. Bobro. Kharkiv: KhNAU, 2016. 268 p.
16. Lugtenberg B.J. Microbial stimulation of plant growth and protection from disease. Curr. Opin. Microbiol. 1991. V. 2. p. 457–464.

УДК 631.861: 631.81.036

Коляда О.В.; Близнюк О.М., Масалітіна Н.Ю., Белінська А.П., Варанкіна О.О.,
Белих І.А.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ІНОКУЛЯЦІЇ СОЇ БІОТЕХНОЛОГІЧНИМИ ПРЕПАРАТАМИ

Соє є потужними біологічними фіксатором молекулярного азоту. Підвищенню інтенсифікації азотфіксації культури сприяє інокуляція – заселення прикореневої зони ефективними штамами симбіотичних бульбочкових бактерій. Бульбочкові симбіотичні бактерії фіксують молекулярний азот і трансформують його в доступну для культур форму. Також бульбочкові бактерії синтезують амінокислоти й вітаміни групи В та інші біологічно активні речовини, що в цілому позитивно впливає на ріст і розвиток сої та забезпечує високу продуктивність культури. Особливості взаємодії бобових рослин і бульбочкових бактерій у польових умовах залежать від ряду факторів, таких як генотип рослин, видовий склад, чисельність та активність азотфіксаторів, властивості ґрунтів, їх водний і температурний режими та рівень агротехніки.

Проаналізовано ефективність інокуляції сої біотехнологічними препаратами на основі азотфіксувальних мікроорганізмів. В Україні на сьогодні на основі бульбочкових бактерій створено та апробовано ряд біотехнологічних препаратів, таких як Нітрагін, Ризотрофін, Ризоактив, Ризобофит, Ризогумін, Азотофит, Азорхіс. Численними експериментами науковців доведено, що їх внесення за вирощування бобових культур сприяє підвищенню урожайності зеленої маси на 50,0–54,0 %, зерна – на 11,0–40,0 %,

забезпечує зростання збору протеїну, підвищення стійкості рослин до хвороб, та сприяє формуванню активного симбіотичного апарату.

Відповідно до результатів аналізу наукової літератури та проведених досліджень встановлено позитивний вплив застосування біотехнологічних препаратів на формування бульбочок на коренях сої та підвищення інтенсивності азотфіксації. Також прослідковано позитивні зміни показників структури врожаю культури під впливом інокуляції. Підтверджено підвищення урожайності сої за застосування біотехнологічних препаратів на основі симбіотичних азотфіксувальних бактерій. Доведено, що інокуляція сої біотехнологічними препаратами є ефективним заходом, що забезпечує підвищення продуктивності сої, покращення якості отриманої продукції, сприяє інтенсифікації утворення бульбочок на коренях, і як наслідок, посилює фіксацію атмосферного азоту.

Ключові слова: біотехнологічний препарат, інокуляція, соя, азотфіксація, симбіоз, азотфіксувальні мікроорганізми, бульбочки, азот.

Коляда О.В.; Близнюк О.Н., Масалитина Н.Ю., Белінская А.П., Варанкіна А.А.,
Белых И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНОКУЛЯЦИИ СОИ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРЕПАРАТАМИ

Соя является биологическим фиксатором молекулярного азота. Повышению интенсификации азотфиксации культуры способствует инокуляция – заселение прикорневой зоны эффективными штаммами симбиотических клубеньковых бактерий. Клубеньковые симбиотические бактерии фиксируют молекулярный азот и трансформируют его в доступную для культур форму. Также клубеньковые бактерии синтезируют аминокислоты и витамины группы В и другие биологически активные вещества, что в целом оказывает положительное влияние на рост и развитие сои и обеспечивает высокую продуктивность культуры. Особенности взаимодействия бобовых культур и клубеньковых бактерий в полевых условиях зависят от ряда факторов, таких как генотип растений, видовой состав, численность и активность азотфиксаторов, свойства почв, их водный и температурный режимы, уровень агротехники.

Проанализировано эффективность инокуляции сои биотехнологическими препаратами на основе азотфиксирующих микроорганизмов. В Украине на сегодняшний день на основе клубеньковых бактерий создано и апробировано ряд биотехнологических препаратов, таких как Нитрагин, Ризотрофин, Ризоактив, Ризобофит, Ризогумин, Азотофит, Азорхис. Согласно результатам анализа научной литературы и проведенных исследований установлено положительное влияние применения биотехнологических препаратов на формирование клубней на корнях сои и повышения интенсивности азотфиксации. Также отслежены положительные изменения показателей структуры урожая культуры под влиянием инокуляции. Подтверждено повышение урожайности сои при применении биотехнологических препаратов на основе симбиотических азотфиксирующих бактерий. Доказано, что инокуляция сои биотехнологическими препаратами является эффективной мерой, обеспечивающей повышение производительности сои, улучшение качества полученной продукции, способствует интенсификации образования клубней на корнях и, как следствие, усиливает фиксацию атмосферного азота.

Ключевые слова: биотехнологический препарат, инокуляция, соя, азотфиксация, симбиоз, азотфиксирующие микроорганизмы, клубеньки, азот.

Koliada O.V.; Bliznjuk O.M., Masalitina N.Yu., Belinska A.P., Varankina O.O, Belykh I.A.

CASE STUDY OF SOYBEAN INOCULATION WITH BIOTECHNOLOGICAL PREPARATIONS

Soybean is a powerful biological fixer of molecular nitrogen. Increasing the intensification of nitrogen fixation of the culture is facilitated by inoculation – the settlement of the root zone with effective strains of symbiotic nodule bacteria. Bubble symbiotic bacteria fix molecular nitrogen and transform it into a form available for cultures. Also, nodule bacteria synthesize amino acids and vitamins of group B and other biologically active substances, which in general has a positive effect on the growth and development of soybeans and ensures high crop productivity. Peculiarities of the interaction of leguminous plants and nodule bacteria in field conditions depend on a number of factors, such as the genotype of plants, species composition, the number and activity of nitrogen fixers, the properties of soils, their water and temperature regimes, and the level of agricultural technology.

The effectiveness of soybean inoculation with biotechnological preparations based on nitrogen-fixing microorganisms was analyzed. In Ukraine, a number of biotechnological preparations on the basis of nodule bacteria such as Nitragin, Rhizotrophin, Rhizoaktiv, Rhizobophyte, Rhizohumin, Azotophyte, Azorchis have been created and tested. According to the results of the scientific literature analysis and the conducted research, a positive effect of biotechnological preparations use on the formation of nodules on soybean roots and the increase in the intensity of nitrogen fixation was established. Positive changes in the indicators of the crop yield structure under the influence of inoculation were also monitored. It has been confirmed that the productivity of soybeans has increased due to the biotechnological preparations use based on symbiotic nitrogen-fixing bacteria. It has been proven that the inoculation of soybeans with biotechnological preparations is an effective measure that ensures an increase in the productivity of soybeans, an improvement in the quality of the obtained products, contributes to the intensification of the formation of nodules on the roots, and as a result, enhances the fixation of atmospheric nitrogen.

Keywords: biotechnological preparation, inoculation, soybean, nitrogen fixation, symbiosis, nitrogen-fixing microorganisms, nodules, nitrogen.

Рищенко І.М., д.техн.н., професор, Биканов С.М., к.техн.н., доцент, Бабак Т.Г., доцент, Горбунов К.О., к.техн.н., професор

КОМПЛЕКСНА ТЕПЛОВА ІНТЕГРАЦІЯ ПРОЦЕСУ РЕКТИФІКАЦІЇ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ТЕРМОКОМПРЕСІЇ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Ключові слова: ректифікація, тепла інтеграція, пінч-аналіз, гарячі утиліти, складені криві, технологічні потоки, тепловий насос, термокомпресія, теплообмінник.

Процес ректифікації знаходить широке розповсюдження в багатьох галузях промисловості. Також відомо, що проведення ректифікації потребує значних витрат енергії, яка витрачається на нагрівання початкової суміші до температури кипіння та випаровування суміші. Також необхідно охолоджувати компоненти, які отримуються при розділенні. Тому пошук технологічних схем процесу ректифікації, що забезпечують максимальне зниження енерговитрат, є актуальною задачею.

Один з сучасних підходів до проектування технологічних схем, що спрямовані на забезпечення ресурсо- і енергозбереження, є пінч-аналіз [1, 2, 3]. Використання методів пінч-аналізу дозволяє досягти максимальної рекуперації тепла в хіміко-технологічній системі шляхом інтеграції теплових потоків. Спочатку ці методи застосовувалися в нафтогазових виробництвах, де існує велика кількість теплообмінного об'єднання і питання раціонального використання тепла поставало дуже актуально (це питання, наприклад, розглянуто в роботі [4]), потім використовувались для енергозбереження у харчовій промисловості [5], при випарюванні солей [6] та в інших галузях хімічної промисловості.

Методи пінч-аналізу неодноразово застосовувались при інтеграції процесів ректифікації [7–10]. В роботі [10] було розглянуто застосування теплового насоса і класичних методів пінч-інтеграції в процесі розділення легких вуглеводнів. Ці методи було вирішено застосувати для рішення проблеми, що розглядається.

У роботі [11] було розглянуто теплову інтеграцію суміші метанол-вода, але вона проводилась без застосування «внутрішньої» інтеграції – без застосування термокомпресії і охоплювала «зовнішню» інтеграцію, тобто теплову інтеграцію потоків дистиляту, кубового залишку, пара з верху колони і початкової суміші та суміші в кубі. В даній роботі відбувається спроба провести комплексну теплову інтеграцію процесу ректифікації суміші метанол-вода з використанням як «зовнішньої» інтеграції з використанням методу пінч-аналізу, так і «внутрішньої» інтеграції – з використанням термокомпресії (теплового насосу).

Розглянемо комплексну теплову інтеграцію процесу ректифікації на прикладі розділення суміші метанол-вода продуктивністю 8450 кг/год. Вміст низько киплячого компонента (метанолу) в початковій суміші $\bar{x}_F = 41\%$ мас, в дистиляті $\bar{x}_P = 98\%$ мас, в кубовому залишку $\bar{x}_W = 3\%$ мас. Така установка може бути використана на виробництві отримання метанолу методом неповного окислення вуглеводнів природного газу киснем повітря. За основу візьмемо принципову схему ректифікації, яку зображено на рис. 1.

За такою схемою початкова суміш метанолу та води F підігрівається до температури кипіння в підігрівачі Π і надходить у колону. В кубі колони відбувається випаровування суміші завдяки теплу випарника B . Пара, що надходить зверху колони у кількості G , конденсується в дефлегматорі D . Сконденсована рідина розділяється на флегму Φ , яка направляєється в колону та дистиллят P – практично чистий метанол, який охолоджується в холодильнику $X1$. Кубовий залишок W , який відбирається із низу колони, охолоджується в холодильнику $X2$.

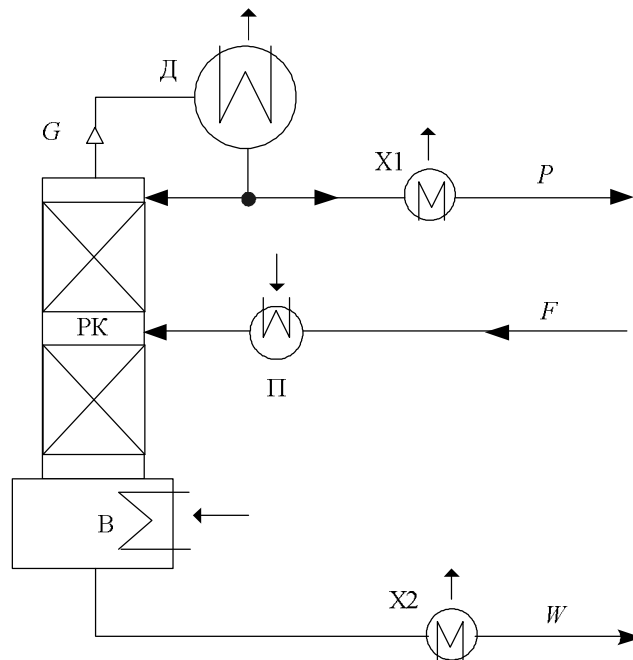


Рисунок 1 – Принципова технологічна схема процесу ректифікації метанол-вода
 РК – ректифікаційна колонна, Д – дефлегматор, Π – підігрівач, В – випарник куба,
 X1, X2 – холодильники дистилляту та кубового залишку

В якості агента, що гріє, в підігрівачі початкової суміші та випарнику куба використовується водяна пара. В дефлегматорі, холодильниках дистилляту та кубового залишку, охолоджуючою рідиною є вода.

Як впливає з принципової технологічної схеми, рекуперація тепла за такою компоновкою не відбувається. Розрахунки показують, що витрата гріючої пари на проведення процесу складає 1,43 кг/с (при $P_{гп} = 3$ атм), витрата води на охолодження 36,05 кг/с при різниці температур 20°C. Загальна потужність енергоносіїв складають: гарячого: 3099,34 кВт (гаряча утиліта), холодного 3023,1 кВт (холодна утиліта). Кількість тепла, яке необхідно витратити на підігрівання початкової суміші за такою схемою, складає 409,64 кВт. Кількість тепла яке необхідно відводити для охолодження кубового залишку і дистилляту складає 483,4 кВт. Розрахунки проведено на основі матеріального та теплового балансу колони.

Розглянемо варіант інтеграції процесу ректифікації суміші метанол-вода за допомогою теплової інтеграції технологічних потоків на основі пінч-аналізу.

Основними технологічними потоками ректифікаційної установки є потоки початкової суміші F (холодний потік), дистиллят P , кубовий залишок W і потік пари зверху колони (гарячі потоки), а також потік куба колони (холодний потік). Дані, які було роз-

раховано і які характеризують теплові потоки, були занесені в таблицю потоків (табл. 1). Для потоків рідини, які не мають фазового переходу – це значення масової витрати G_m , кг/с; початкової T_s та кінцевої T_t температури, °С; питомої теплоємності c , кДж/кг·°С; потокової теплоємності CP , кВт/°С ($CP = G_m \cdot c$); зміни потокової ентальпії (або теплове навантаження) ΔH , кВт ($\Delta H = CP \cdot |T_s - T_t|$). Для потоків, в яких відбувається конденсація або випаровування (фазовий перехід) приймаємо приблизну рівність початкової і кінцевої температури, в цьому випадку потокова теплоємність $CP = \infty$. Ці потоки характеризує питома теплота пароутворення r , кДж/кг та зміна потокової ентальпії (теплове навантаження) ΔH , кВт.

Усі технологічні потоки, що наведені в табл.1 умовно можна розбити на дві групи. Перша група це потоки із великим споживанням енергії зовнішніх утиліт: це потік кипіння в кубі колони і потік пара із верху колони. Друга група – потоки із істотно меншим споживанням енергії – це потоки без фазового переходу. Тому для інтеграції за допомогою рекуперативних теплообмінників була обрана друга група потоків – потік початкової суміші, дистилату та кубового залишку.

Таблиця 1 – Таблиця потоків ректифікаційної установки

№	Найменування потоку	G_m , кг/с	T_s , °С	T_t , °С	c , кДж/кг·°С	CP , кВт/°С	r , кДж/кг	ΔH , кВт
1	F (хол.)	2,347	30	79	3,562	8,36	–	409,64
2	P (гар.)	0,938	65	30	2,623	2,46	–	86,10
3	W (гар.)	1,409	98,5	30	4,116	5,80	–	397,30
4	потік пара з верху колони G (гар.)	2,261	65	65	–	–	1123,3	2539,7
5	потік куба колони (хол.)	–	98,5	98,5	–	–	–	2689,7

За даними табл. 1 було побудовано складені криві гарячих та холодних потоків. Для визначення точки пінча зрушуємо гарячу та холодну складені криві таким чином, щоб мінімальна відстань між ними по осі ординат ΔT_{min} дорівнювало 15 °С (рис. 2). Вибір мінімальної різниці температур ΔT_{min} проводився з урахуванням оптимального співвідношення енергетичних та капітальних затрат.

В результаті визначено, що при розміщенні теплообмінників за правилами пінч-аналізу можна рекуперувати 359,5 кВт теплової енергії, при цьому мінімальна температурна різниця в теплообміні обладнанні при протиточній організації руху теплоносіїв не буде перевищувати ΔT_{min} .

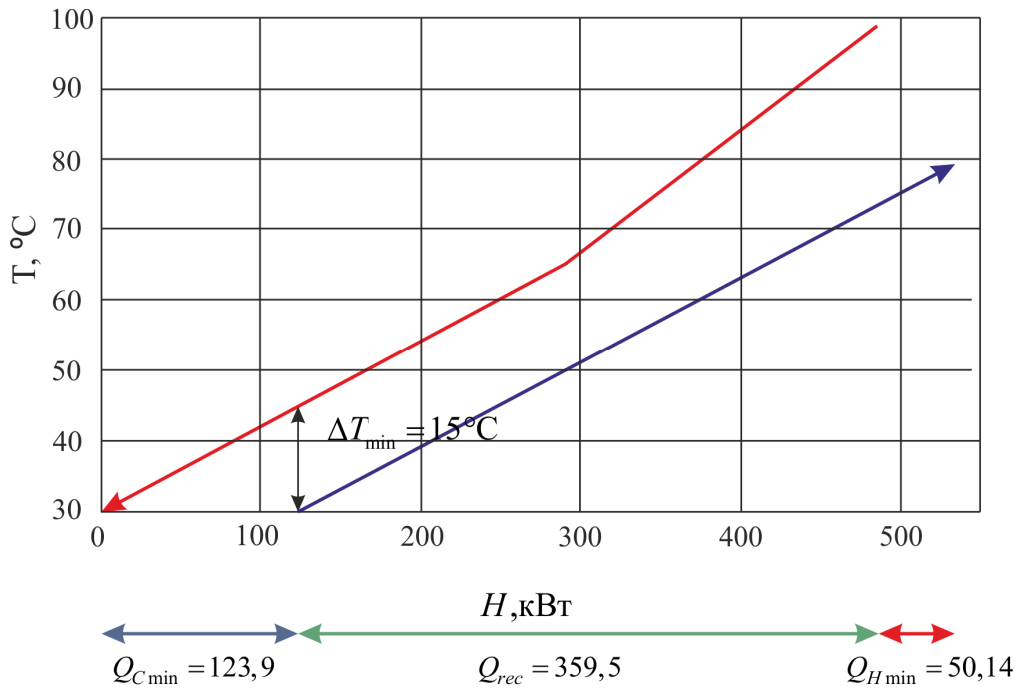


Рисунок 2 – Складені криві теплових потоків 1, 2, 3

На основі розрахованих даних будуюмо сіткову діаграму і розміщуємо теплообмінники у відповідності із пінч-правилами, що дозволяє досягнути максимальної рекуперації тепла, яка відповідає $\Delta T_{\min} = 15^\circ\text{C}$ (рис. 3).

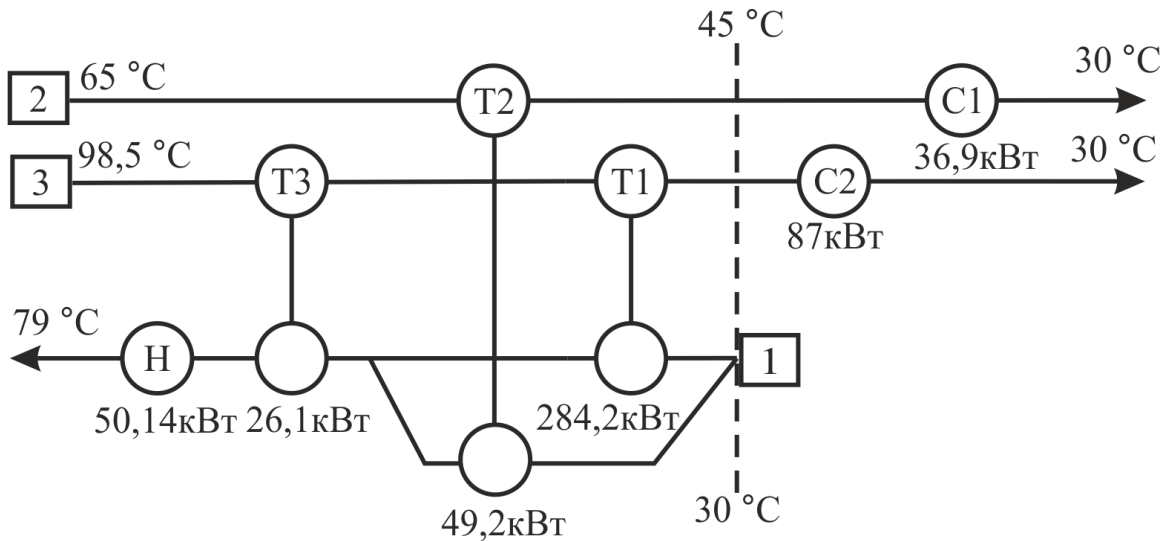


Рисунок 3 – Сіткова діаграма з встановленим теплообмінним обладнанням

Із представленої схеми випливає, що тепло дистилляту та кубового залишку використовується для підігріву початкової суміші. Завдяки цьому кількість тепла, необхідне для підігрівання початкової суміші (гарячі утиліти) зменшилось на 359,5 кВт і склало $Q_{H\min} = 50,14$ кВт, а кількість тепла, яке необхідно відводити для охолодження дистилляту та кубового залишку (холодні утиліти), знизилось на 359,5 кВт і склало $Q_{C\min} = 123,9$ кВт.

В деяких працях [10, 12] вказується на можливість застосування теплового насосу (або термокомпресії) при проведенні процесу ректифікації. Було вирішено запропонувати застосування теплового насосу (термокомпресії) і в даній роботі. В цьому випадку у верхній частині колони замість дефлегматора необхідно встановити компресор. Пара у кількості G , що виходить із верху ректифікаційної колони, потрапляє в компресор, де відбувається її стискання. При цьому температура пари підвищується, і якщо розрахувати необхідну ступінь стискання, то вона може бути використана для обігріву куба колони.

Витрата пари G визначалась з матеріального балансу колони і в значній мірі залежала від флегмового числа, яке в нашому випадку за розрахунками дорівнює 1,41. Також до загальної витрати пари необхідно додати невеличку додаткову кількість пари, яка повертається в колону після обігріву куба колони. Ця додаткова кількість пари визначалась згідно формулі, наведеної у роботі [12]:

$$DX = G \frac{c(T - T_1)}{r^*}.$$

Необхідна ступінь стискання пари в компресорі P_2/P_1 обиралась з урахуванням необхідної температури пари, яка досягається при стисканні у компресорі. Ця температура, в свою чергу, визначається температурою кипіння суміші метанол-вода в кубі колони t_w та температурою пари (приблизно дорівнює t_p), яка виходить з верха колони і потрапляє до компресора. При розрахунках отримано, що необхідна ступінь стискання пари дорівнює шести ($P_2/P_1 = 6$). Це дозволяє підвищити температуру пари після стискання до 119°C . Цієї температури достатньо, щоб забезпечити сталу роботу куба-випарника. Розраховано, що для забезпечення цього процесу потрібен компресор потужністю 800 кВт і насос потужністю 30 кВт. Варіант технологічної схеми процесу ректифікації суміші метанол-вода із тепловим насосом (термокомпресією) – «внутрішньою» інтеграцією, і тепловою інтеграцією рідких технологічних потоків – «зовнішньою» інтеграцією, представлено на рис. 3.

За такою схемою «зовнішня» теплова інтеграція відбувається так, як вказано на сітковій діаграмі: тепло дистиляту та кубового залишку використовується для підігрівання початкової суміші. Але тут додається «внутрішня» інтеграція: компресор, який може бути встановлено зверху колони замість дефлегматора, стискає пару, що виходить з колони і підвищує його температуру до 119°C . Пара після компресора направляється на обігрівання кубу колони. Це відбувається в додатковому теплообміннику-випарнику ДВ, який необхідно встановити в кубі колони. Кількість тепла, що передається при конденсації пари в цьому теплообміннику складає 2404,5 кВт. Після ДВ конденсат – рідина, практично чистий метанол, проходить через дросель, де скидається тиск до атмосферного і потрапляє до сепаратора, а із сепаратора насосом перекачується до розподільвача, де як зазвичай, розділяється на дистилят і флегму. Після дроселювання та сепарації частка пари із сепаратора повертається у верх колони, змішується із основною масою пари і йде на стискання у компресор (пунктирна лінія на рис. 4). Завдяки застосуванню теплового насосу (термокомпресії) витрата гріючої пари на обігрів куба колони скорочується більш ніж у 9 разів. Теплове навантаження теплообмінника-випарника куба колони В знижується з 2689,7 кВт до 285,2 кВт. Застосування теплового насосу (термокомпресії) дозволяє відмовитись від дефлегматора і не витратити воду на конденсацію пари.

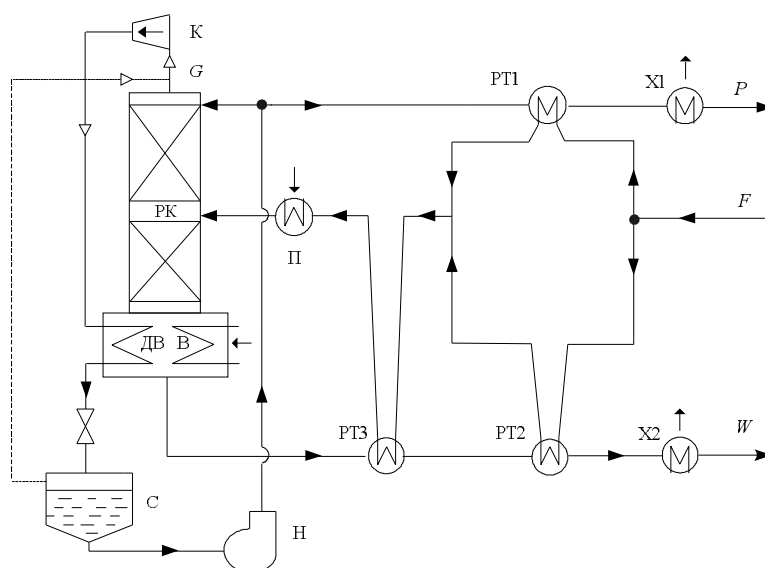


Рисунок 4 – Технологічна схема процесу ректифікації суміші метанол-вода із тепловим насосом (термокомпресією), і тепловою інтеграцією основних технологічних потоків
 РК – ректифікаційна колонна, К – компресор, П – підігрівач початкової суміші,
 В – випарник куба, ДВ – додатковий випарник, X1,2 – холодильники,
 PT1, PT2, PT3 – рекуперативні теплообмінники, С – сепаратор, Н – насос

Висновки. Таким чином, в роботі було розглянуто теплову інтеграцію процесу ректифікації суміші метанол-вода. Встановлено, що при варіанті технологічної схеми із застосуванням теплового насоса (термокомпресії) та з тепловою інтеграцією основних технологічних потоків (рис.4) вдалось знизити витрати гарячого енергоносія з 3099,34 кВт до 335,34 кВт, тобто на 89,2 % у порівнянні із процесом, який проводиться за принциповою схемою. Компресор та насос, які необхідно встановити в цьому випадку, вживають відповідно 800 и 30 кВт електроенергії. Але оскільки питома вартість електроенергії менш, ніж питома вартість гріючої пари, то застосування теплового насоса виглядає перспективним. Кількість холодних утиліт вдалось знизити з 3023,1 кВт до 123,9 кВт, тобто на 95,7 % у порівнянні з принциповою схемою (рис. 1). Звісно, така комплексна теплова інтеграція (рис. 4) потребує встановлення нових теплообмінників, встановлення компресора, насоса, ємкості (сепаратора), прокладення нових трубопроводів та встановлення відповідних засобів автоматизації, що призведе до збільшення капітальних затрат. Однак, збільшення капітальних затрат в даному випадку виправдано, оскільки в результаті капіталовкладень зменшується енергоємність виробництва, що і дасть, в перспективі, економічну доцільність.

В роботі [13], в якій також було запропоновано використовувати тепловий насос, вдалось повністю відмовитись від використання гріючої пари для випарника кип'ятильника в кубі та підігрівача початкової суміші. Уся кількість тепла, що було отримано від конденсації пари, який було отримано завдяки стисканню в компресорі, вистачило для забезпечення процесу випаровування в кубі колони та підігрівання початкової суміші. Таким чином, економія гарячої утиліти досягла 100 %. Нам цього не вдалось досягти. Це може бути пояснено співвідношенням питомої теплоти випаровування низько киплячого (НК) та високо киплячого (ВК) компонентів суміші, які переважно містяться відповідно в дистилаті та кубовому залишку. В нашому випадку, наприклад,

при температурі 60 °С, питома теплота пароутворення метанолу (НК) $r_{НК} = 1110,4$ кДж/кг, води $r_{ВК} = 2356,9$ кДж/кг. Таким чином, $r_{НК} < r_{ВК}$. В роботі [13] розділяється суміш вода-оцтова кислота і там вода НК, а оцтова кислота ВК, її питома теплота пароутворення $r_{ВК} = 406,4$ кДж/кг (при 118 °С) і там маємо інше співвідношення: $r_{НК} > r_{ВК}$, яке і дозволяє досягти більшу економію гарячої утиліти у випадку застосування теплового насоса (термокомпресії).

Література

1. Smith R. Chemical Process Design and Integration. Chichester. McGraw-Hill, John Wiley and Sons Ltd. 2005. 687 p.
2. Kemp Ian C. Pinch Analysis and Process Integration. – OXFORD. Elsevier Ltd. 2007. 396 p.
3. Смит Р., Клемеш Й., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А., Ульєв Л.М. Основы интеграции тепловых процессов.– Харьков: НТУ «ХПИ». 2000.– 456 с.
4. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А., Ульєв Л.М., Болдырев С.А., Арсеньева О.П., Гарновский М.В. Интеграция тепловых процессов на установке первичной переработке нефти АВТ А 12/2 при работе в зимнее время. // Теоретические основы химической технологии. – 2009.– Т.43.–№6.– С. 665–676.
5. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А., Ульєв Л.М., Болдырев С.А. Улучшение тепловой интеграции на сахарных заводах. // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків – НТУ «ХПИ». – 2002. – №2. – С. 11–16.
6. Биканов С.М., Бабак Т.Г., Данилов Ю.Б., Биканова В.В. Застосування методу пінч-аналізу при проведенні теплової інтеграції процесу випарювання хлориду магнію. // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків НТУ «ХПИ».– 2020.– №1. С. 13–21.
7. Ульєв Л.М., Гарєв А.О., Миронов А.М. Пінч-аналіз процесу ректифікації суміші фурфурол-вода. // Вісник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 9. – С. 90–97.
8. Ulyev L., Vasiliev M., Boldyryev S. Process integration of crude oil distillation with technological and economic restrictions. // Journal of Environmental Management, 2018, vol. 222, pp. 454–464. doi: 10.1016 /j.jenvman. 2018.05.062.
9. Рябова І.Б., Гарєв А.О., Гарєв Л.А., Горбунов К.О. Інтеграція технологічних потоків бражної та епіюраційної колони в процесі виробництва ректифікованого етилового спирту. // Интегровані технології та енергозбереження. – 2021. №2.– С. 30–40.
10. Інтеграція теплового насоса в процес розділення легких вуглеводородів / Ульєв Л.М., Зебешев Т.З., Рябова І.Б., Васильєв М.А. // Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]. – 2016. – Т. 80, вип. 1.– С. 8–14.
11. Застосування методів пінч-аналізу для підвищення енергоефективності ректифікаційної установки / Т.Г. Бабак, С.М. Биканов, Є.Д. Пономаренко // Комп'ютерне моделювання і керування в техніці та технологіях (КМКТТ-2021) : збірник наукових статей Дев'ятої міжнародної науково-практичної конференції, 12–14 травня 2021 р. – Київ : Інтерсервіс, 2021. – С. 143–148.
12. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Компенсирующий тепловой насос в процессах химической технологии. / Химическая промышленность.– 2000.– №9.– С. 454–462.

13. Гарев А.О., Чернышов И.С., Бабак Т.Г., Колесник С.А. Способы экономии энергоносителей в ректификационных установках. / Интегровані технології та енергозбереження. – 2009.– №4.– С. 70–74.

Bibliography (transliterated)

1. Smith R. Chemical Process Design and Integration. Chichester. McGraw-Hill, John Wiley and Sons Ltd. 2005. 687 p.

2. Kemp Ian C. Pinch Analysis and Process Integration. – OXFORD. Elsevier Ltd. 2007. 396 p.

3. Smit R., Klemesh Y., Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A., Ulev L.M. Osnovyi integratsii teplovyih protsessov.– Harkov: NTU «HPI». 2000.– 456 p.

4. Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A., Ulyev L.M., Boldyrev S.A., Arseneva O.P., Tarnovskiy M.V. Integratsiya teplovyih protsessov na ustanovke pervichnoy pererabotke nefli AVT A 12/2 pri rabote v zimnee vremya. // Teoreticheskie osnovyi himicheskoy tehnologii. – 2009.– Т.43.–#6.– P. 665–676.

5. Tovazhnyanskiy L.L., Kapustenko P.A., Ulyev L.M., Boldyrev S.A. Uluchshenie teplovoi integratsii na saharnyih zavodah. // Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – Harkiv – NTU «HPI». – 2002. – #2. – P. 11–16.

6. Bikanov S.M., Babak T.G., Danilov Yu.B., Bikanova V.V. Zastosuvannya metodu pinch-analizu pri provedenni teplovoi integratsiyi protsesu viparyuvannya hloridu magniyu. // Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – Harkiv NTU «HPI».– 2020.– #1.– P. 13–21.

7. Ulyev L.M., GarEv A.O., Mironov A.M. Pinch-analiz protsesu rektifikatsiyi sumishi furfurool-voda. // Visnik NTU «HPI». – 2013. – # 9. – P. 90–97.

8. Ulyev L., Vasiliev M., Boldyryev S. Process integration of crude oil distillation with technological and economic restrictions. // Journal of Environmental Management, 2018, vol. 222, pp. 454–464. doi: 10.1016 /j.jenvman. 2018.05.062.

9. Ryabova I.B., Garev A.O., Garev L.A., Gorbunov K.O. Integratsiya tehnologichnih potokiv brazhnoyi ta epuratsiyanoi koloni v protsesi virobnitstva rektifikovanogo etilovogo spiritu. // Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – 2021. #2.– P. 30–40.

10. Integratsiya teplovogo nasosa v protsess razdeleniya legkih uglevodorodov / Ulyev L.M., Zebeshev T.Z., Ryabova I.B., Vasilev M.A. // Naukovi pratsi [Odeskoyi natsionalnoyi akademiyi harchovih tehnologiy]. – 2016. – Т. 80, vip. 1.– P. 8–14.

11. Zastosuvannya metodiv pInch-analizu dlya pidvischennya energoefektivnosti rektifikatsiyanoi ustanovki / T.G. Babak, S.M. Bikanov, E.D. Ponomarenko // Komp'yuterne modelyuvannya i keruvannya v tehnitsi ta tehnologiyah (KMKTT-2021) : zbirnik naukovih statey Dev'yatoyi mizhnarodnoyi naukovopraktichnoyi konferentsiyi, 12–14 travnya 2021 r. – Kiyiv : Interservis, 2021. – P. 143–148.

12. AynshTEyn V.G., Zaharov M.K., Nosov G.A. Kompensiruyuschiy teplovoi nasos v protsessah himicheskoy tehnologii. / Himicheskaya promyshlennost.– 2000.– #9.– P. 454–462.

13. Garev A.O., Chernyishov I.S., Babak T.G., Kolesnik S.A. Sposoby ekonomii energonositeley v rektifikatsionnyih ustanovkah. / Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – 2009.– #4.– P. 70–74.

УДК 621:664(076)

Рищенко І.М., д.техн.н., професор, Биканов С.М., к.техн.н., доцент, Бабак Т.Г., доцент, Горбунов К.О., к.техн.н., професор

КОМПЛЕКСНА ТЕПЛОВА ІНТЕГРАЦІЯ ПРОЦЕСУ РЕКТИФІКАЦІЇ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ТЕРМОКОМПРЕСІЇ

Процес ректифікації знаходить широке розповсюдження в багатьох галузях промисловості і потребує значних витрат енергії. Пошук технологічних схем процесу ректифікації, яке забезпечує максимальне зниження енерговитрат, є актуальною задачею.

Один з сучасних підходів до проектування технологічних схем, що спрямовані на забезпечення ресурсо- і енергозбереження, є пінч-аналіз. В даній роботі було вирішено застосувати методи пінч-аналізу і тепловий насос (термокомпресію) для комплексної теплової інтеграції процесу ректифікації суміші метанол-вода.

На основі матеріального і теплового балансу ректифікаційної колони було розраховано характеристики основних технологічних потоків процесу ректифікації суміші метанол-вода: їх витрати, температури, питому теплоємність, потокову теплоємність та зміну потокової ентальпії (теплове навантаження). Сформовано потокову таблицю. Побудовано складені криві процесу для мінімальної різниці температур ΔT_{\min} , визначено точку пінча і мінімальні значення потужності гарячих та холодних утиліт. На основі розрахованих даних побудовано сіткову діаграму і розташовано теплообмінники у відповідності із пінч-правилами, що дозволяє досягнути максимальної рекуперації тепла, яка відповідає обраному ΔT_{\min} .

Для застосування теплового насоса (термокомпресії) було розраховано необхідну ступінь стискання пари в компресорі P_2/P_1 . Вона була обрана з урахуванням необхідної температури пари, яка достатня для обігріву куба колони. На основі цих розрахунків розроблено технологічну схему процесу ректифікації метанол-вода із тепловим насосом (термокомпресією) і тепловою інтеграцією основних технологічних потоків. Така схема дає значну економію гарячих та холодних утиліт у порівнянні із проведенням процесу ректифікації суміші метанол-вода за принциповою технологічною схемою.

Ключові слова: ректифікація, тепла інтеграція, пінч-аналіз, гарячі утиліти, складені криві, технологічні потоки, тепловий насос, термокомпресія, теплообмінник.

Рыщенко И.М., д.техн.н., профессор, Биканов С.Н., к.техн.н., доцент, Бабак Т.Г., доцент, Горбунов К.А., к.техн.н., профессор

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕПЛОВАЯ ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОКОМПРЕССИИ

Процесс ректификации находит широкое применение в различных областях промышленности и требует значительных затрат энергии. Поиск технологических схем процесса ректификации, который обеспечивает максимальное снижение энергозатрат, представляется актуальной задачей.

Один из современных подходов к проектированию технологических схем, направленных на ресурсо- и энергосбережение, является пинч-анализ. В данной работе было решено применить методы пинч-анализа и тепловой насос (термокомпресию) для комплексной интеграции процесса ректификации смеси метанол-вода.

На основе материального и теплового баланса ректификационной колонны были рассчитаны характеристики основных технологических потоков процесса ректифика-

ции смеси метанол-вода: их расходы, температуры, удельные теплоемкости, потоковые теплоемкости и изменение потоковой энтальпии (тепловая нагрузка). Сформирована потоковая таблица. Построены составные кривые процесса для минимальной разницы температур ΔT_{\min} , определена точка пинча и минимальные значения горячих и холодных утилит. На основе рассчитанных данных построена сеточная диаграмма и размещены теплообменники в соответствии с пинч-правилами, что позволяет достигнуть максимальной рекуперации тепла, которое отвечает выбранному ΔT_{\min} .

Для применения теплового насоса (термокомпресии) была рассчитана необходимая степень сжатия пара в компрессоре P_2/P_1 . Она была выбрана с учетом необходимой температуры пара, которая была достаточной для обогрева куба колонны. На основе этих расчетов разработана технологическая схема процесса ректификации метанол-вода с тепловым насосом (термокомпресией) и тепловой интеграцией основных технологических потоков. Такая схема дает значительную экономию горячих и холодных утилит по сравнению с проведением процесса ректификации смеси метанол-вода по принципиальной технологической схеме.

Ключевые слова: ректификация, тепловая интеграция, пинч-анализ, горячие утилиты, составные кривые, технологические потоки, тепловой насос, термокомпресия, теплообменник.

Ryshenko I.M., Bykanov S.M., Babak T.G., Gorbynov K.A.

COMPLEX THERMAL INTEGRATION OF THE RECTIFICATION PROCESS USING THERMAL COMPRESSION

The rectification process is widespread in many industries and requires significant energy consumption. The search for technological schemes of the rectification process, which ensures the maximum reduction of energy consumption, is a relevant task.

One of the modern approaches to the design of technological schemes aimed at ensuring resource and energy saving is pinch analysis. In this work, it was decided to apply the methods of pinch analysis and heat pump (thermo-compression) for complex thermal integration of the methanol-water mixture rectification process.

On the basis of the material and heat balance of the rectification column the characteristics of the main technological flows of the methanol-water mixture rectification process were calculated: their consumption, temperatures, specific heat capacity, flow heat capacity, and enthalpy change (heat load). A flow table has been created. Composite process curves for the minimum temperature difference ΔT_{\min} were constructed, the pinch point and the minimum power values of hot and cold utilities were determined. Based on the calculated data, a grid diagram was constructed and heat exchangers were located in accordance with the pinch rules, which allows to achieve the maximum heat recovery that corresponds to the selected ΔT_{\min} .

For the use of a heat pump (thermo-compression), the required degree of steam compression in the P_2/P_1 compressor was calculated. It was chosen taking into account the necessary steam temperature, which is sufficient for heating the cube of the column. Based on these calculations a technological diagram of the methanol-water rectification process with a heat pump (thermo-compression) and thermal integration of the main technological flows was developed. Such a scheme provides a significant saving of hot and cold utilities in comparison with carrying out the process of rectification of the methanol-water mixture according to the principle technological scheme.

Keywords: rectification, thermal integration, pinch analysis, hot utilities, composite curves, technological flows, heat pump, thermal compression, heat exchanger.

Нагорний А.О., канд. техн. наук, доцент

ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТА ТЕХНОЛОГІЯ КРЕМНЕЗЕМНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: кремнезем, колоїдна фаза суспензії, в'язучі властивості, міцело-кластерні асоціати, будівельні матеріали, міцність на стиск, теплопровідність, енерговитрати.

Традиційні штучні будівельні та інші матеріали, що є створені на основі кремнезему, такі як, цементи та бетони, вогнетриви, силікатні стекла, груба і тонка кераміка та інші, мають величезне значення в житті людини. За масштабами виробництва вони посідають першу сходинку, а у кількісному відношенні випереджають продукцію металургійної та паливної промисловості. Кремнезем належить до найбільш розповсюджених речовин на Землі. Літосфера містить 58,3 % SiO_2 , а у вигляді самостійних порід (кварц, опал, халцедон) майже 12 %. В той же час, кремнезем можна зустріти й у розчиненому у воді стані в багатьох рослинах та живих організмах, де він відіграє важливу роль у забезпеченні перебігу життєвих процесів.

Інтенсивний розвиток науки і техніки пов'язаний з отриманням та застосуванням різноманітних кластерних, колоїдних, мікрогетерогенних форм кремнезему з розвинутою поверхнею – золів, гелів та ультрадисперсних порошоків. Широке використання вже знайшли кремнійвміщуючі адсорбенти, носії активної фази у каталізі, армовані волокна для полімерних матриць, адсорбенти та носії для газової хроматографії та інші. Цікавим є технологічний метод модифікування поверхні дисперсного кремнезему щодо можливості керувати адсорбційними властивостями та технологічними параметрами композитів, що синтезуються [1–3, 5].

Для висвітлення механізмів адсорбції, адгезії, зв'язування та цементування формуючих матеріалів важливо вивчити природу взаємодії різноманітних речовин з поверхнею кремнезему. В усіх подібних процесах головними чинниками є геометрія структури і хімія поверхні часток кремнезему [1, 3, 4].

Для виробництва будівельних матеріалів пропонується технологія, яка ґрунтується на здатності силікоксанових зв'язків $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ деструктуруватись як під час механічного диспергування кварцу у воді, так і внаслідок утворення гідроксильних комплексів з одночасним підвищенням координаційного числа кремнію до 5–6 за збільшення рН середовища [5].

За безперервного подрібнення кварцу у млинах об'ємом 7 м^3 , температура суспензії сягає $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Разом з цим концентрація вільних протонів (і відповідно, гідроксильних груп) в 1 см^3 води зростає на порядок і становить $4,7 \cdot 10^{14}$ [7].

За таких умов адсорбція води поверхневими атомами відбувається за донорно-акцепторним механізмом, а також за рахунок послаблюючої дії водневих зв'язків, як показано на рис. 1. Така взаємодія OH^- -груп і d-орбіталей кремнію сприяє аморфізації поверхневого шару ультрадисперсних часток кремнезему та утворенню (за участі міцело-кластерних асоціатів) гідрозоллю – колоїдної фази гідросуспензії (рис. 2).

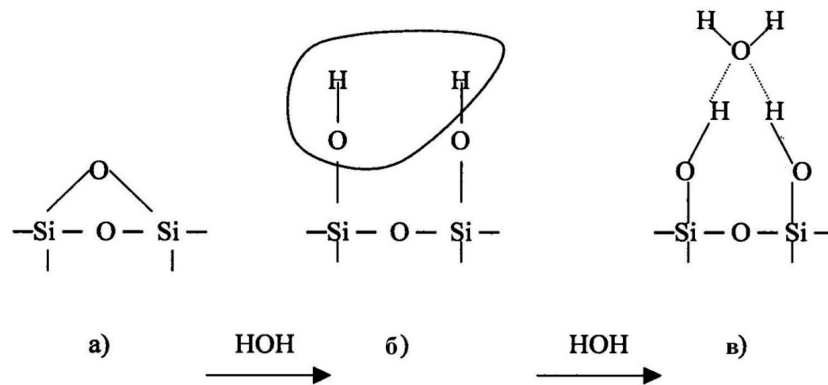


Рисунок 1 – Адсорбція води поверхнею кремнезему: а) дегідратована поверхня; б) «хімічно» адсорбована вода; в) «фізично» адсорбована вода

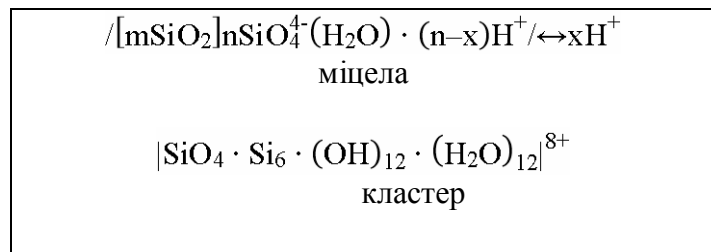


Рисунок 2 – Міцело-кластерні асоціати гідрозолу кремнезему

Пріоритетним параметром розробленої технології є колоїдна фаза суспензії, що утворюється під час подрібнення кварцового піску у водному середовищі. Колоїдна фаза сприяє тиксотропно-дилатантному характеру течії, ініціює адгезійні властивості гідросуспензії, обумовлює її зв'язуючу та цементуючу дію за механізмом: золь – гель – ксерогель [5, 6].

Такі властивості притаманні гідросуспензіям кварцового піску вже за вмісту в них 1 % колоїдної фази. Дисперсність мінеральної частини колоїдної фази характеризується присутністю часток розміром від 200 нм і менше з питомою поверхнею 250–270 м²/г. Це складає майже 50 % усієї питомої поверхні гідросуспензій [7]. Присутність у суспензії часток з такою питомою поверхнею збільшує не тільки посадкову площу, але й кількість активних центрів на ній, що сприяє імплантації реагентів груп (ОН⁻, [SiO₄]⁴⁻). Для SiO₂ властиве утворення кислотних льюїсівських центрів внаслідок наявності вакантних орбіталей з високою енергією спорідненості до пари електронів [5].

В'язкість і напруження зсуву таких суспензій під впливом механічної обробки знижуються. Це обумовлює високу рухомість напівсухих (вологість 7–9 %) формувальних мас із вмістом майже 30 % суспензії під час їх підготовки, а також формування виробів. Разом з цим, підвищена швидкість подрібнення піску забезпечує високу продуктивність та скорочення часу технологічного процесу, а саме період від початку помелу піску до виходу готового виробу не перевищує 13 годин [6, 7].

Внаслідок подрібнення кварцового піску об'ємна доля твердої фази збільшується до 0,70 за температури 60–70 °С та вологості суспензії 14–15 %. Такі умови сприяють утворенню колоїдного компонента, який обумовлює в'язучі властивості та знижує в'язкість суспензії. Початкове значення рН суспензії кварцового піску становить 11,0–

11,5, а вже після помелу – 7,5. Це пояснюється частковим розчиненням кристалічного кремнезему і утворенням різних форм полікремнієвих кислот, внаслідок чого підвищується вміст колоїдного компонента та збільшується міцність на стиск суспензій, як показано на рис. 3.

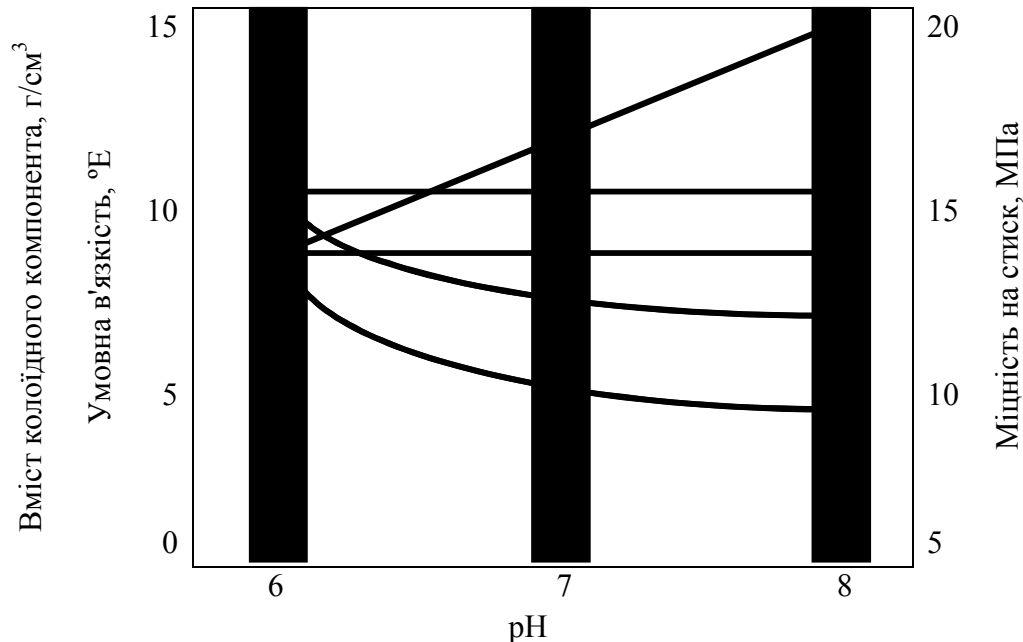


Рисунок 3 – Властивості гідродисперсій та відлинок після сушіння за 100 °С в залежності від pH суспензій кварцового піску: ■ – умовна в'язкість; ● – вміст колоїдного компонента (часток розміром < 0,2 мкм); ▲ – міцність на стиск

ІЧ-спектр твердої фази суспензії кварцового піску після мокрого помелу (рис. 4) в інтервалі частот 400–1200 см⁻¹ є типовим для кристалічного кварцу та водного аморфного кремнезему. Аморфізація поверхні часток підтверджується також даними рентгенофазового аналізу. Важливу інформацію дає ділянка спектра 2900–3500 см⁻¹. Якщо частота 1640 см⁻¹ належить коливанням вільної води, то поглинання, що відповідають частотам 2450, 3000, 3450, 3525 см⁻¹, пов'язані з появою на щойно утвореній поверхні поодиноких та віцинальних (спарених) груп ОН⁻, прилеглих до дефектних кремній-кисневих тетраедрів [8].

Таким чином, посилене поглинання у розглянутому інтервалі спектра свідчить про імплантацію гідроксильних груп на поверхні матеріалу після механічної активації. Втрати маси колоїдного компонента при нагріванні суспензії за даними термограми на рис. 5, складають 11–15 %. З цієї кількості 60–65 % припадає на частку фізичної води, решта – структурна вода, присутня у складі силанольних груп (Si-OH) і аквакомплексів.

Оскільки вміст колоїдного компонента у суспензії не перебільшує 1 %, відносно великі кількості таких силанольних груп не впливають на усадку та інші експлуатаційні характеристики відлинок з цієї суспензії, тобто під час нагрівання розміщення не відбувається. Разом з тим наявність у твердої фази суспензії імплантованого гідроксильного покриву та його стан обумовлюють в'язучу здатність таких суспензій [9].

Розроблений метод отримання в'язучих суспензій з кварцового піску є підгрунтям для створення малоенергоємних, ресурсощадних та екологічно чистих технологій матеріалів будівельного призначення [10]. Наведені у табл. 1 попередні розрахунки по-

казали, що паливно-енергетичні витрати на виробництво 1 000 одиниць умовної цегли, у порівнянні з керамічною цеглою, складають: для силікатних виробів – 70 %, для безвипалювальної цегли на в'язучій суспензії з кварцового піску – 35–40 %. [11]

Таблиця 1 – Енерговитрати на виробництво 1 000 одиниць умовної цегли

Витрати ресурсів на виробництво	Одиниці вимірювання	Тип виробів		
		керамічна цегла	силікатна цегла	безвипалювальна цегла на суспензії кварцового піску
Традиційне паливо	кг ум. палива	230,0	70,0	17,7
Електроенергія	кВт	80,0	45,8	70,0
Енерговитрати порівняно до керамічної цегли:	паливо	100,0	59,0	15,4
	електроенергія	100,0	57,0	88,0
Загальні енерговитрати порівняно до керамічної цегли	%	100,0	59,0	30,0

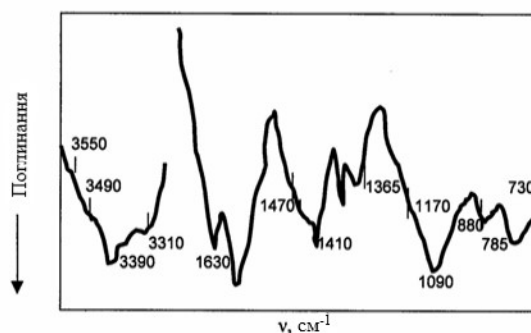


Рисунок 4 – ІЧ-спектр колоїдного компонента суспензії кварцового піску

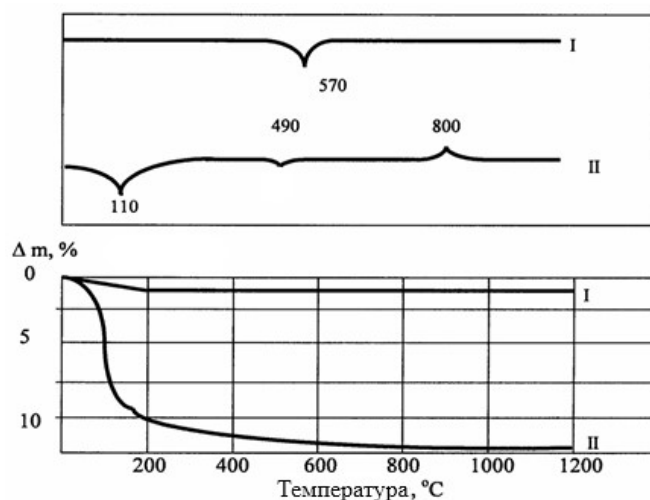


Рисунок 5 – Термограма кварцового піску (I) та колоїдного компонента після мокрого помелу піску (II)

Будівельна цегла на основі в'язучих суспензій кварцового піску розмірами $250 \times 120 \times 65$ мм, характеризується такими показниками: поруватість 9–16 %, водопоглинання 4,5–8,0 %, морозостійкість 15–60 циклів, міцність на стиск 100–150 кг/см², теплопровідність 0,8–1,1 Вт/(м·°C) [11].

Висновки. Запропонована технологія має низку переваг порівняно до традиційних технологій будівельних матеріалів, а саме: питомі енерговитрати є на 20 % меншими на відміну від використання в'язучого гідралічного типу – портландцементу або шлакопортландцементу; екологічна чистота технологічного процесу та готової продукції; висока продуктивність та гнучкість технологічного процесу, можливість його повної механізації та автоматизації; необмежені поклади та розповсюдження природної кремнеземної сировини, а також використання нескладного та некоштовного вітчизняного обладнання [10, 12].

Основним технологічним обладнанням є: механохімічний реактор з двома стабілізаторами, змішувач лопатевого типу, вібропрес з автоматом-укладачем виробів, сушильна камера тунельного типу з температурою сушильного агента 110–150 °C.

Досвід розвитку технології конструкційних матеріалів свідчить про те, що у порівнянні з традиційними, у матеріалів з ультрадисперсною структурою і розміром часток від 10 до 100 нм у декілька разів збільшується мікротвердість та в'язкість руйнування. Питома поверхня збільшується на порядок, проте температура спікання порошку знижується на 200–300 °C. Запропонована технологія виробництва матеріалів будівельного призначення відкриває один з перспективних напрямків у розвитку нанотехнологій – створення надтвердих і надміцних матеріалів для будівельної та інших галузей промисловості майбутнього.

Література

1. Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitus Academics, – 2017. – 314 p.
2. R.A. Flinn, P.K. Trojan. Engineering Materials and Their Applications. Fourth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston: – 1990. – 1016 p.
3. T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshitomi. Low-Cement-Bonded Castable Refractories. Taikabutsu Overseas, – 1989, 9 (1). – p. 10–25.
4. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., – 2014. – 700 p.
5. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces / S. R. Morrison. – Springer US: New York, – 2013. – 438 p.
6. Геворкян Э. Современные композиционные материалы. Интегрированные технологии обработки материалов / Э. Геворкян, Г. Семченко. – Saarbrücken (Deutschland): Lambert Academic Publishing, – 2016. – 384 p.
7. J.E. Becker. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders. Interceram, – 1987, 36 (6). – p. 55–57.
8. O. Henning. The Infrared Spectra of Minerals. Edited by V.C. Farmer, London: – 1974. – 570 p.
9. W.T. Bakker. Properties of Refractory Concretes. American Concrete Institute, Detroit, MI. – 1978. – p. 11–52.
10. Composite Materials: Design and Applications (3rd Edition) / Ed. by D. Gay. – Boca Raton (USA): CRC Press, – 2014. – 635 p.

11. Nagorniy A., Nemets I. Sand and water made products – a new greenpeace technology / Sammlung von wissenschaftlichen Werke des F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. “16.ibausil”. – Weimar (Bundesrepublik Deutschland). – 2006, – В.2. – р. 445–450.

12. Пушкарьова К.К. Енергоресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі / Пушкарьова К.К., Дворкін Л.Й., Шабанова Г.М. та інш. – К.: Задруга, 2014. – 272 с.

Bibliography (transliterated)

1. Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitus Academics, – 2017. – 314 p.

2. R.A. Flinn, P.K. Trojan. Engineering Materials and Their Applications. Fourth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston: – 1990. – 1016 p.

3. T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshitomi. Low-Cement-Bonded Castable Refractories. Taikabutsu Overseas, – 1989, 9 (1). – p. 10–25.

4. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., – 2014. – 700 p.

5. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces / S. R. Morrison. – Springer US: New York, – 2013. – 438 p.

6. Gevorkjan E. Sovremennyye kompozicionnyye materialy. Integririvannyye tehnologii obrabotki materialov / E. Gevorkjan, G. Semchenko. – Saarbrücken (Deutschland): Lambert Academic Publishing, – 2016. – 384 p.

7. J.E. Becker. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders. Interceram, – 1987, 36 (6). – p. 55–57.

8. O. Henning. The Infrared Spectra of Minerals. Edited by V.C. Farmer, London: – 1974. – 570 p.

9. W.T. Bakker. Properties of Refractory Concretes. American Concrete Institute, Detroit, MI. – 1978. – p. 11–52.

10. Composite Materials: Design and Applications (3rd Edition) / Ed. by D. Gay. – Boca Raton (USA): CRC Press, – 2014. – 635 p.

11. Nagorniy A., Nemets I. Sand and water made products – a new greenpeace technology / Sammlung von wissenschaftlichen Werke des F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. “16.ibausil”. – Weimar (Bundesrepublik Deutschland). – 2006, – В.2. – р. 445–450.

12. Pushkarova K.K. Enerhoeresursozberihaiuchi mineralni viazhuchi rehovyny ta kompozysiiini budivelni materialy na yikh osnovi / Pushkarova K.K., Dvorkin L.Y., Shabanova H.M. ta insh. – K.: Zadruha, 2014. – 272 p.

УДК 666.968: 666.974.2

Нагорний А.О., канд. техн. наук, доцент

**ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТА ТЕХНОЛОГІЯ
КРЕМНЕЗЕМНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

У промисловості будівельних матеріалів найбільш широко використовуються керамічна і силікатна цегла. Високе енергоспоживання та деякі екологічні проблеми

роблять їх виробництво все дорожчим. Зростаючий ринок будівельних робіт і постійне розширення об'єктів нерухомості збільшує попит на дешеві та нові матеріали з бажаними характеристиками.

В результаті багаторічних інтенсивних наукових досліджень з'явилася практична можливість запропонувати альтернативну і унікальну технологію виробництва продуктів на основі піску і води (цегла, стінова, підлогова і покрівельна плитка, сантехнічні матеріали, теплоізоляційні та кислототривкі матеріали, декоративні вироби тощо) – усі вони бажаного розміру, форми та кольору.

Досвід розвитку технології конструкційних матеріалів свідчить про те, що у порівнянні з традиційними, у матеріалів з ультрадисперсною структурою у декілька разів збільшується мікротвердість, а питома поверхня на порядок, що сприяє зниженню температури спікання порошків. Запропонована технологія виробництва матеріалів будівельного призначення відкриває один з перспективних напрямків у розвитку нанотехнологій – створення надтвердих і надміцних матеріалів для будівельної індустрії.

Цей вид виробництва дуже вигідний для країн, де повсюдно розташовані поклади піску, який видобувається за дуже низькими цінами.

Порівняно зі звичайними будівельними матеріалами вироби з піску та води (гідросуспензій кремнезему) на механохімічному в'язучому продовжуватимуть набирати популярність завдяки таким перевагам: низьке енергоспоживання та низька ціна на вироби; екологічна безпека процесу виробництва і готової продукції; хороші механічні та конструктивні властивості; вологостійкість і морозостійкість; відсутність необхідності випалу виробів; відсутність усадки виробів після сушіння; простота у виготовленні різноманітних виробів; доступність і гнучкість дизайну; відсутність відходів виробництва.

Ключові слова: кремнезем, колоїдна фаза суспензії, в'язучі властивості, міцело-кластерні асоціати, будівельні матеріали, міцність на стиск, теплопровідність, енерговитрати.

Нагорный А.О., канд. техн. наук, доцент

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭКОЛОГИЧНО ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В промышленности строительных материалов наиболее широко используются керамический и силикатный кирпич. Высокое энергопотребление и некоторые экологические проблемы делают их производство более дорогим. Растущий рынок строительных работ и постоянное расширение объектов недвижимости увеличивает спрос на дешевые и новые материалы с желательными характеристиками.

В результате многолетних интенсивных научных исследований появилась практическая возможность предложить альтернативную и уникальную технологию производства продуктов на основе песка и воды (кирпич, стеновая, напольная и кровельная плитка, сантехнические материалы, теплоизоляционные и кислотоупорные материалы, декоративные изделия и т.п.) – все они желаемого размера, формы и цвета.

Опыт развития технологии конструкционных материалов свидетельствует о том, что по сравнению с традиционными, у материалов с ультрадисперсной структурой в несколько раз увеличивается микротвердость, а удельная поверхность на порядок, что способствует снижению температуры спекания порошков. Предложенная технология производства материалов строительного назначения открывает одно из перспективных

направлений в развитии нанотехнологий – создание сверхтвердых и сверхпрочных материалов для строительной индустрии.

Этот вид производства очень выгоден для стран, где повсеместно расположены положения песка, который добывается по очень низким ценам.

По сравнению с обычными строительными материалами изделия из песка и воды (гидросуспензий кремнезема) на механохимическом вяжущем будут продолжать набирать популярность благодаря таким преимуществам: низкое энергопотребление и низкая цена на изделия; экологическая сохранность процесса производства и готовой продукции; хорошие механические и конструктивные свойства; влагостойкость и морозостойкость; отсутствие необходимости обжига изделий; отсутствие усадки изделий после сушки; простота в изготовлении различных изделий; доступность и гибкость дизайна; отсутствие отходов производства.

Ключевые слова: кремнезем, коллоидная фаза суспензии, вяжущие свойства, мицелло-кластерные ассоциаты, строительные материалы, прочность на сжатие, теплопроводность, энергозатраты.

Nagorniy A.O.

ENERGY-SAVING ECOLOGICALLY CLEAN TECHNOLOGY OF SILICA BUILDING MATERIALS

The most widely used in construction materials industry are ceramic and lime bricks. Higher energy consumption and several ecological problems make their manufacture to become more and more expensive. The growing market of construction works and constant extension of real estate property increases the demand for cheap and new materials with desired features.

As a result of many years intensive scientific researches there is now a practical possibility to offer an alternative and unique sand and water based products technology of manufacture (bricks, wall, floor and roofing tiles, sanitary materials, heat insulating and acid proof materials, decorations etc.) – all of them of desired size, shape and colour.

The experience of the structural materials technology development shows that building industry will obtain improved service life and performance from quartz sand suspensions as field installations will continue to move toward adopting and utilizing practices based on technology described herein, rather than on cement technology.

This type of manufacture is very profitable for the countries having the deposits of sand everywhere situated and being extracted at very low prices.

Relative to conventional construction materials sand and water made products (SWP) with mechano-chemical binders will continue to gain in popularity because of the following advantages: low energy consumption and low prices for the products; ecological safety of the manufacture process and of the ready-made products; good mechanical and design properties; moisture and cold proofness; surface need not be fired; no shrinkage of the products after drying; simple to manufacture a variety of different products; ready availability and flexibility in design; absence of manufacture wastes.

Keywords: silica, colloidal suspension phase, binding properties, micello-cluster associates, building materials, compressive strength, thermal conductivity, energy consumption.

Баулін Д.С., к.т.н., с.н.с., старший науковий співробітник науково-дослідного центру

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ЩОДО ВІДНОВЛЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПІРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ

Національна академія Національної гвардії України, Харків

Ключові слова: геронтологічні властивості порохових зарядів, піроксиліновий порох, омологация, гарантійний термін експлуатації, методика регенерації порохових зарядів, методи оцінки хімічної стійкості, експериментальне обладнання.

Постановка проблеми та аналіз публікацій

Життєва необхідність армії будь-якої країни – мати озброєння, що відповідає сучасним вимогам ведення бойових дій. До озброєння належать і боеприпаси, причому потреба у них вимірюється тисячами тонн [1]. Якісний стан боеприпасів – це питання виконання вимог, закладених у балістичні характеристики озброєння. Виконати ці вимоги можна лише при застосуванні боеприпасів гарантійних термінів експлуатації [2–6].

Сьогодні на базах та складах України зберігається велика кількість боеприпасів до стрілецького та артилерійського озброєння, які знаходяться за межами гарантійних термінів експлуатації. Наразі стан запасів боеприпасів можна оцінити так [7–10]:

- практично весь запас перевищує гарантійні терміни експлуатації;
- загальна кількість боеприпасів значно перевищує потреби силових структур;
- відбувається постійне збільшення частки боезапасу, зберігання та бойове застосування якого заборонено.

Такий стан ускладнюється відсутністю вітчизняного виробництва боеприпасів.

Через велику кількість таких боеприпасів не можливий контроль умов їх зберігання, вони зберігаються в умовах неконтрольованого впливу температури та вологи. Виходячи з того, що гарантійні терміни експлуатації боеприпасів встановлювалися для певних кліматичних поясів, розрахувати та спрогнозувати терміни подальшого безпечного зберігання неможливо через відсутність даних щодо умов зберігання [8]. Піроксилінові пороху, що зберігаються в таких умовах (розгерметизація боеприпасу, підвищена температура навколишнього середовища) є об'єктом підвищеної небезпеки [10].

Небезпека при зберіганні піроксилінових порохів виникає внаслідок переходу їх у процес горіння, який можливий при впливі вищезгаданих факторів: температури навколишнього середовища та ступеня розпаду пороху [11, 12]. Недосконалість сучасних технологій продовження та збільшення гарантійних термінів експлуатації порохових зарядів та відсутність відповідних промислових потужностей призводить до того, що боеприпаси тривалих термінів зберігання, через неможливість контролювати умови зберігання, створюють небезпеку виникнення надзвичайних ситуацій [13, 14].

Відомо [8, 15], що в процесі експлуатації в порохових зарядах боеприпасів відбуваються хімічні та фізичні перетворення, тому однією з головних проблем оцінювання властивостей піроксилінових порохів є ефективний фізико-хімічний моніторинг їх стану та прогнозування змін, що відбуваються на тривалих етапах експлуатації. Отже, завдання експериментального дослідження та визначення геронтологічних властивостей порохових зарядів, їх впливу на балістичні характеристики ствольних систем, а та-

кож можливість їх омологачії є актуальною, а враховуючи обсяги боєприпасів, що зберігаються, і терміни їх експлуатації досить нагальною.

Огляд доступних літературних джерел [8, 10, 14, 16] показав, що незважаючи на інтенсивну експлуатацію силовими структурами боєзапасу, що знаходиться на післягарантійних етапах зберігання, продовження термінів його експлуатації, проблема створення сучасної системи контролю стану боєприпасів та розробки спеціальних технічних засобів широко не освітлюється у вітчизняній спеціальній літературі.

Виходячи з викладеного можна стверджувати, що дослідження фізико-хімічних змін у процесі тривалого зберігання піроксилінових порохів, а також визначення можливості їх відновлення та ефективного подальшого використання є для України досить актуальним.

У зв'язку з цим **метою статті** є розробка методики проведення регенерації порохових зарядів тривалих термінів експлуатації та постановка експериментальних досліджень щодо перевірки їх балістичних та енергетичних характеристик.

Виклад основного матеріалу

Експлуатація порохів в даний час включає наступні етапи: етап виготовлення, етап зберігання та етап утилізації. Етап зберігання займає центральне місце в оцінці термінів життєвого циклу порохів – гарантійного терміну зберігання, протягом якого виробник гарантує незмінність фізико-хімічних та балістичних якостей. Протягом цього терміну піроксилінові пороху, що зберігаються у складі боєприпасу, є безпечними [8, 10, 12].

У період зберігання в зарядах, через неоднорідність структури порохових елементів, умов і тривалості зберігання, починають відбуватися різні фізико-хімічні процеси, змінюється щільність, кількість та хімічний склад стабілізатора хімічної стійкості – дифеніламіну, змінюється основа пороху – піроксилін.

Тривалість безпечного зберігання піроксилінових порохів визначається запасом їх хімічної стійкості [4].

У багатьох країнах у різні часи було розроблено різні методи оцінки хімічної стійкості [17]. Ці методи засновані на визначенні різних показників: зміна маси, кількість продуктів розкладання, що виділилися (обсяг, склад, температура та ін). Останнім часом з'явилися методи, засновані на кількісному та якісному аналізі зміни стабілізатора хімічної стійкості дифеніламіну та його N-нітрито- та нітропохідних [18]. Відповідно до класифікації [19], методи поділяються на:

- якісні методи;
- методи, що базуються на термічному розкладанні у присутності продуктів розкладання;
- методи, що засновані на термічному розкладанні без продуктів розкладання;
- методи, що ґрунтуються на визначенні температури спалаху та часу, необхідного до спалаху;
- методи, що засновані на вивченні розкладання з явним процесом автокаталізу;
- методи без нагрівання випробуваного зразка.

До 70-х років минулого століття було прийнято вважати [19], що всі манометричні методи малопридатні для випробування стійкості порохів. Так, наприклад, у разі піроксилінових порохів результати випробування спотворюють легкі речовини. Вважалося, що стійкість порохів можна характеризувати лише кількістю оксидів азоту, що виділилися. Останнім часом вважається, що стійкість порохів можна характеризувати і загальною кількістю газів, що виділилися при розкладанні пороху.

На початку ХХ століття для визначення стійкості порохів найбільш показово вважалася проба зважуванням [20]. По даній пробі визначається зменшення маси пороху у процесі випробування. Стійкість порохів часто характеризується за кількістю оксидів азоту, що виділилися. Для визначення кількості оксидів азоту застосовується полярографія [21, 22], і потенціометричне титрування поглинального розчину [23].

Існує автоматичний потенціометричний метод визначення хімічної стійкості пороху [24], заснований на визначенні величини рН розчину в посудині, через який за допомогою сухого повітря, що не містить вуглекислоти, прокачують продукти розкладання пороху. Порох вважають стійким, якщо рН розчину зберігається протягом 8 год.

Автор [20] вважав, що поява перших слідів динітро-ДФА вказує на те, що це початок прогресивного розкладання пороху і, отже, його слід вважати таким, що знаходиться на післягарантійному етапі експлуатації.

Одним із найбільш сучасних методів визначення стійкості порохів є мікрокалориметрія [25, 26], що заснована на вимірюванні теплового потоку екзотермічних реакцій, які відбуваються в процесі старіння порохів, включаючи реакції розкладання нітроефірів.

Усі розглянуті методи контролю хімічної стійкості використовуються в основному для свіжовиготовлених порохів, коли витримка параметрів тестування гарантує безпечну експлуатацію та зберігання порохів у заданих природних умовах зберігання (температура та вологість повітря). Нині ситуація з експлуатацією та зберіганням боєприпасів (порохів) склалася таким чином, що боєприпаси зберігаються у неконтрольованих умовах, тобто, не відповідають умовам зберігання, які задані документацією. Повторне повернення порохів із зберігання, або вилучених при розбиранні боєприпаси, на стадію використання вимагає визначення ресурсу хімічної стійкості для вибору області подальшого використання. Для цього потрібні методи експрес-тестування хімічної стійкості для визначення залишкових термінів життєвого циклу порохів та термінів їх переведення зі стадії використання на стадію утилізації. Також потрібний надійний параметр, за допомогою якого можна віднести порох до певного етапу експлуатації.

У роботі [11] пропонується використовувати кольориметрію порохових елементів зарядів артилерійських боєприпасів для визначення етапу їх експлуатації. Автори припускають, що колір порохових елементів змінюється у процесі зберігання під час переходу стабілізатора хімічної стійкості з однієї форми до іншої.

Таким чином, в даний час немає єдиного параметра, який дозволить визначити гарантійні терміни експлуатації боєприпасів з піроксиліновими порохами.

Як зазначалося вище, на даний момент в Україні використовуються боєприпаси з 30-ма і більше роками зберігання, які набагато перевершують гарантійні терміни їх експлуатації, що спричиняє зміну фізико-хімічних та балістичних характеристик порохових зарядів [8, 10, 12, 14].

Підставою для оптимізму щодо вирішення проблеми використання порохових зарядів тривалих термінів експлуатації є експериментальне дослідження щодо впливу перекису водню на нітроцелюлозні порохові елементи [27].

Попередня оцінка можливих змін проведена з повним порохом зарядом 1989-го року виготовлення (33 роки) до 122-мм гаубиці Д-30 шляхом визначення його маси. Результати показали, що маса порохового заряду зменшилась на 1,42 %.

Для повного уявлення про зміни фізико-хімічних та балістичних характеристик, що відбулися у зазначених порохам, можливості їх регенерації та подальшої розробки

рекомендацій щодо їх подальшого використання, необхідно проведення експериментальних досліджень.

Визначення змін характеристик піроксилінових порохів (на прикладі повного порохового заряду 122-мм гаубиці Д-30) пропонується провести за такою методикою:

1. Відкриття картуза.
 2. Візуальна фіксація кольору порохового зерна та його зміна.
 3. Оцінювання зовнішніх ознак розкладання порохового зерна:
 - біологічне розкладання;
 - поверхнева зміна;
 - утворення тріщин.
 4. Поділ пороху різних марок (трубчастий – ТР, семиканальний – 12/7).
 5. Визначення маси різних марок порохів.
 6. Визначення маси картузу (без пороху).
 7. Визначення фактичної маси порохового заряду (без картуза).
 8. Визначення зміни маси порохового заряду ($\Delta\omega$) – %.
 9. Розподіл марок пороху на партії.
 - Трубчастий порох (ТР):
 - контрольна партія – 100 гр.;
 - експериментальна партія – 200 гр.
 - Семиканальний порох (12/7):
 - контрольна партія – 100 гр.;
 - експериментальна партія – 200 гр.
 10. Проведення експериментального дослідження горіння зерна трубчастого пороху. (Орієнтація зерна – вертикальна, початок горіння – верх зерна, візуальна фіксація конуса горіння та швидкості горіння).
 11. Підготовка пороху до обробки перекисом водню:
 - трубчастий порох (3 експериментальні об'єми по 60 гр.);
 - семиканальний порох (3 експериментальні об'єми по 100 гр.)
 12. Підготовка 65 % перекису водню.
 13. Нагрівання порохових зерен одного експериментального об'єму у муфельної печі до $t = 60\text{--}65$ °С.
 14. Занурення нагрітих порохових зерен у перекис водню.
 15. Фіксація зміни кольору перекису водню.
 16. Вилучення порохових зерен з перекису водню, сушіння на відкритому повітрі та визначення маси (після висихання, через 1 добу, через 3 доби, через 7 діб).
 17. Повторення п.п. 13–16 з усіма експериментальними об'ємами порохових зерен.
 18. Проведення порівняльного аналізу швидкості горіння семиканального пороху до та після обробки перекисом водню. Визначення полум'я (яскравості) його горіння.
 19. Проведення експериментального дослідження горіння зерна трубчастого пороху після обробки перекисом водню. (Орієнтація зерна – вертикальна, початок горіння – верх зерна, візуальна фіксація конуса горіння та швидкості горіння).
 20. Порівняння приросту маси трубчастого та семиканального порохів.
- Проведення такого експерименту забезпечує визначення можливості регенерації порохових зарядів тривалих термінів експлуатації шляхом обробки їх перекисом водню, а отже, зміну енергетичних та балістичних характеристик пороху.

Для перевірки зміни калориметричних властивостей обробленого порошу розроблено експериментальне обладнання, схема якого наведено на рис. 1.

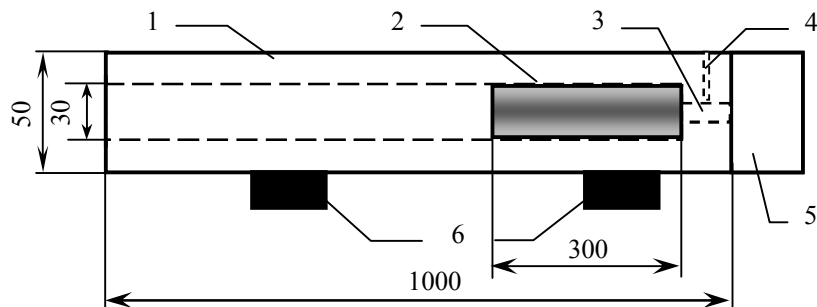


Рисунок 1 – Схема експериментального обладнання для контролю калориметричних властивостей порошу

- 1 – основний блок (труба) з поздовжнім осьовим каналом (**корпус**); 2 – рухомий елемент із зовнішнім діаметром, рівним діаметру каналу основного блоку (**поршень**); 3 – камера для порохового елемента (зерна); 4 – запальний отвір; 5 – задня кришка на різьбленні; 6 – підставка

Усі елементи експериментального обладнання виготовляються із сталі.

Проведення експерименту полягає в наступному:

1. У камеру 3 міститься зерно семиканального порошу.
2. Задня кришка 5 закручується на торці основного блоку 1.
3. Рухомий елемент 2 встановлюється в канал основного блоку 1 у крайнє положення до камери 3.
4. Порохове зерно підпалюється через запальний отвір 4.
5. Під дією порохових газів рухомий елемент 2 просувається каналом на певну відстань l . Вона залежатиме від енергії порохових газів, яка, своєю чергою, залежить стану порохового заряду – терміну його експлуатації [8, 10, 12].

Такий експеримент проводиться для визначення сили порошу (f). Її можна визначити з урахуванням балансних співвідношень енергії порошу.

Балансні співвідношення:

1. На основі даних про масу заряду визначається робота A_w , яку здійснюють порохові газу.
2. Визначається маса рухомого елемента (поршня) q та відстань l , на яку відбувається його переміщення.
3. Теплоота нагріву експериментальної установки складається з теплоота нагріву корпусу та теплоота нагріву поршня

$$Q = Q^{корп} + Q^{порш},$$

де $Q^{корп} = m_{корп} \cdot C_p \cdot (t''_{корп} - t'_{корп})$ – теплоота нагріву корпусу; $Q^{порш} = q \cdot C_p \cdot (t''_{порш} - t'_{порш})$ – теплоота нагріву поршня; $m_{корп}$ – маса корпусу; q – маса поршня; C_p – теплоємність матеріалів корпусу та поршня; t' – початкова температура експериментального обладнання; t'' – температура обладнання після проведення експерименту.

4. Великою роботою сил тертя в даному експерименті нехтуємо.
5. З цього маємо основне балансне рівняння, що лежить в основі запропонованої методики

$$\omega \cdot f = A_{\omega} = q \cdot l + Q^{\text{корп}} + Q^{\text{порш}}$$

де ω – маса заряду; f – сила пороху; A_{ω} – робота порохових газів при згорянні заряду; q – маса поршня; l – відстань, що пройдена поршнем.

6. Маса заряду ω при зберіганні змінюється (зменшується), у зв'язку з чим зменшується сила пороху f . Фактичне значення сили пороху f' , що відповідає терміну зберігання заряду, визначається так:

$$f' = \frac{q \cdot l + Q^{\text{корп}} + Q^{\text{порш}}}{\omega}$$

Далі визначається зміна сили пороху, що спричинена терміном зберігання порохового заряду

$$f - f' = \Delta f$$

де f – табличне значення сили пороху; f' – значення сили пороху, що відповідає терміну зберігання заряду.

На основі результатів експериментів отримуємо силу пороху, яка відповідає його терміну зберігання (необроблений порох), та силу пороху, який оброблений за розробленою методикою, і порівнюємо їх між собою, а також з табличним значенням сили пороху для даної його марки (свіжий порох).

Висновки

Виходячи з вищевикладеного можна дійти висновку, що отримані за запропонованою методикою результати експерименту можуть бути основою для аналізу залежності впливу геронтологічних змін у порохових зарядах тривалих термінів експлуатації на балістичні характеристики озброєння, а також можливість регенерації зазначених зарядів.

Представлено основне балансне рівняння, що лежить в основі запропонованої методики.

На основі отриманих експериментальних даних можуть бути визначені характеристики внутрішньої балістики – маса заряду, сила пороху, а отже, початкова швидкість снаряда, дальність і точність стрільби, що є напрямом подальших досліджень.

Література

1. Трофименко П.Є., Пушкарьов Ю.І. Основи всебічного забезпечення артилерійських підрозділів: Підручник. Суми: Сумський державний університет. 2019. 689 с.
2. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение. 1972. 208 с.
3. Шагов Ю.В. Взрывчатые вещества и пороха. М.: Военное издательство Министерства обороны СССР. 1976. 120 с.

4. Будников М.А., Левкович Н.А., Быстров И.В., Сиротинский В.Ф., Шехтер Б.И. Взрывчатые вещества и пороха. М.: Государственное издательство оборонной промышленности. 1955. 364 с.
5. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика. М.: Оборонгиз. 1949. 670 с.
6. Окунев Б.Н. Определение баллистических характеристик пороха и давления форсирования. М.-Л.: Гостехиздат. 1943. 92 с.
7. Гриненко О.І., Денєжкін М.М. Деякі проблеми перспективного планування розвитку Збройних Сил України // Наука і оборона. 2001. №3. С. 31–35.
8. Аніпко О.Б., Баулін Д.С., Горелишев С.А. Геронтологічні властивості порохових зарядів боеприпасів та їх вплив на показники живучості стрілецької зброї: Монографія. Харків: Вид-во Національної академії Національної гвардії України. 2019. 119 с.
9. Гончаренко П.Д. Интегральная поправка в начальную скорость на износ ствола и геронтологические изменения порохового заряда // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил імені П.С. Нахімова. 2011. №1 (5). С. 11–14.
10. Анипко О.Б., Бусяк Ю.М. Внутренняя баллистика ствольных систем при применении боеприпасов длительных сроков хранения: Монографія: Харьков: Изд-во академии внутр. войск МВД Украины, 2010. 130 с.
11. Анипко О.Б., Хайков В.Л. Цветометрия пороховых элементов метательных зарядов артиллерийских боеприпасов // Артиллерийское и стрелковое вооружение. 2011. №1. С. 28–35.
12. Баулін Д.С. Нитроцелюлозні порохові заряди тривалих термінів експлуатації: проблемні задачі та їх можливі рішення // Інтегровані технології та енергозбереження. 2021. №4. С. 33–45.
13. Анипко О.Б., Гончаренко П.Д., Хайков В.Л. Преждевременные разрывы снарядов корабельной артиллерии и методы их предупреждения. Зарубежный опыт. // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил імені П.С. Нахімова. 2011. – №4(48). – С. 6–16.
14. Анипко О.Б., Хайков В.Л. Анализ методов оценки состояния пороховых зарядов как элемент системы мониторинга артиллерийских боеприпасов // Інтегровані технології та енергозбереження. 2012. №3. С. 60–71.
15. Анипко О.Б., Бусяк Ю.М., Гончаренко П.Д., Хайков В.Л. Живучість нарезних і гладких стволів при використанні боеприпасов послегарантийних термінів зберігання. Севастополь: Академия военно-морских сил имени П.С. Нахимова, 2012. 208 с.
16. Аніпко О.Б., Баулін Д.С., Бірюков І.Ю., Гунько О.О. Прогнозування змін балістичних характеристик пострілів роздільно-гільзового заряджання із зарядами тривалих термінів експлуатації // Інтегровані технології та енергозбереження. 2022. №1. С. 52–62.
17. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Производство и исследования пироксилиновых порохов. Хроматографические методы контроля // Хімічна промисловість України. 2011. № 2. С. 48–51.
18. Ермошкин А.С., Булидоров В.В., Салахiev В.М., Никольская В.Ф. Химическая стойкость и совместимость порохов и ВВ. Обзор. М.: ЦНИИНТИ. 1984. 65 с.
19. Клименко Г.К. Методы испытания порохов. М.: Гос. изд. оборон. пром. 1941. 231 с.
20. Клименко Г.К. Термическая стабильность взрывчатых веществ. М.: ЦНИИНТИ. 1972. 244 с.

21. Hetman J. S. Polarography of Explosives. Fresenius Zeitschrift for analytische Chemie. 1973. Vol. 264. Issue 2. P. 159–164.
22. Asplund J. Differential Pulse Polarographic Analysis of Powders and Explosives. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1986. Vol. 11. Issue 3. P. 69–80.
23. Метц Л. Исследование химической стойкости малодымных порохов и взрывчатых веществ методом измерения концентраций водородных ионов // Сборник переводных статей под общей редакцией Л. Г. Светлова. М.–Л.: ОНТИ. Госхимиздат. 1934. С. 94–125.
24. Analytical Methods for Powders and Explosives. Nobelkrut, AB Bofors, 1960. 239 p.
25. STANAG 4582 (EDITION 1). Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry. Brussels: North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization. 2004. 25 p.
26. Hansson J. Microcalorimetric measurements on substances having selfignited. 7th Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv. Smygehamn. Sweden. June 9-13. 1985. P. 87–98.
27. Анипко О.Б. Результаты экспериментального исследования воздействия перекиси водорода на нитроцеллюлозные высокомолекулярные соединения // Інтегровані технології та енергозбереження. 2014. №2. С. 50–55.

Bibliography (transliterated)

1. Trofimenko P.Ê., Pushkar'ov YU.Í. Osnovi vsebíchnogo zabezpechennya artileriy'skikh pídrozdílív: Pídruchnik. Sumi: Sums'kiy derzhavniy uníversitet. 2019. 689 p.
2. Gorst A.G. Porokha i vzryvchatyye veshchestva. M.: Mashinostroyeniye. 1972. 208 p.
3. Shagov YU.V. Vzryvchatyye veshchestva i porokha. M.: Voennoye izdatel'stvo Ministerstva Oborony SSSR. 1976. 120 p.
4. Budnikov M.A., Levkovich N.A., Bystrov I.V., Sirotinskiy V.F., Shekhter B.I. Vzryvchatyye veshchestva i porokha. M.: Gosudarstvennoye izdatel'stvo oboronnoy promyshlennosti. 1955. 364 p.
5. Serebryakov M.Ye. Vnutrennyaya ballistika. M.: Oborongiz. 1949. 670 p.
6. Okunev B.N. Opredeleniye ballisticheskikh kharakteristik porokha i davleniya forsirovaniya. M.-L.: Gostekhizdat. 1943. 92 p.
7. Grinenko O.Í., Dênêzhkín M.M. Deyakí problemi perspektivnogo planuvannya rozvitku Zbroynikh Sil Ukraíni // Nauka í oborona. 2001. №3. P. 31–35.
8. Anípko O.B., Baulín D.S., Gorêlishev S.A. Gerontologíchní vlastivostí porokhovikh zaryadív boêpriпасів та íkh vpliv na pokazniki zhivuchostí strílets'koí zbroí: Monografiya. Kharkív: Vid-vo Natsíonal'noí akademíi Natsíonal'noí gvardíi Ukraíni. 2019. 119 p.
9. Goncharenko P.D. Integral'naya popravka v nachal'nuyu skorost' na iznos stvola i gerontologicheskíye izmeneniya porokhovogo zaryada // Zbírnik naukovikh prats' Akademíi víys'kovo-mors'kikh sil ímení P.S. Nakhíмова. 2011. №1 (5). P. 11–14.
10. Anipko O.B., Busyak YU.M. Vnutrennyaya ballistika stvol'nykh sistem pri primenenií boyepriпасов dlitel'nykh srokov khraneniya: Monografiya: Khar'kov: Izd-vo akademii vnútr. voysk MVD Ukrainy, 2010. 130 p.
11. Anipko O.B., Khaykov V.L. Tsvetometriya porokhovyykh elementov metatel'nykh zaryadov artileriy'skikh boyepriпасов // Artileriy'skoye i strelkovoye vooruzheniye. 2011. №1. P. 28–35.

12. Baulín D.S. Nitrotselyulozní porokhové zaryadi trivalikh termíniv yekspluatatsíi: problemní zadachí ta íkh mozhliví ríshennya // Íntegrovaní tekhnologíi ta yenergozberezhennya. 2021. №4. P. 33–45.
13. Anipko O.B., Goncharenko P.D., Khaykov V.L. Prezhdevremennyye razryvy snaryadov korabel'noy artillerii i metody ikh preduprezhdeniya. Zarubezhnyy opyt. // Zbírnik naukovikh prats' Akademií víys'kovo-mors'kikh sil imeni P.S. Nakhimova. 2011. №4(48). P. 6–16.
14. Anipko O.B., Khaykov V.L. Analiz metodov otsenki sostoyaniya porokhovykh zaryadov kak element sistemy monitoringa artilleriyskikh boyepripasov // Íntegrovaní tekhnologíi ta yenergozberezhennya. 2012. №3. P. 60–71.
15. Anipko O.B., Busyak YU.M., Goncharenko P.D., Khaykov V.L. Zhivuchest' nareznykh i gladjkikh stvolov pri ispol'zovanii boyepripasov poslegarantiynykh srokov khraneniya. Sevastopol': Akademiya voyenno-morskikh sil imeni P.S. Nakhimova, 2012. 208 p.
16. Anipko O.B., Baulín D.S., Biryukov Í.YU., Gun'ko O.O. Prognozuvannya zmín balístichnikh kharakteristik postríliv rozdíl'no-gíl'zovogo zaryadzhannya íz zaryadami trivalikh termíniv yekspluatatsíi // Íntegrovaní tekhnologíi ta yenergozberezhennya. 2022. №1. P. 52–62.
17. Buller M.F., Mezhevich G.V. Proizvodstvo i issledovaniya piroksilinovykh porokhov. Khromatograficheskiye metody kontrolya // Khímichna promislovíst' Ukraíni. 2011. № 2. P. 48–51.
18. Yermoshkin A.S., Bulidorov V.V., Salakhiyev V.M., Nikol'skaya V.F. Khimicheskaya stoykost' i sovmestimost' porokhov i VV. Obzor. M.: TSNINTI. 1984. 65 s.
19. Klimenko G.K. Metody ispytaniya porokhov. M.: Gos. izd. oboron. prom. 1941. 231 p.
20. Klimenko G.K. Termicheskaya stabil'nost' vzryvchatykh veshchestv. M.: TSNINTI. 1972. 244 p.
21. Hetman J. S. Polarography of Explosives. Fresenius Zeitschrift for analytische Chemie. 1973. Vol. 264. Issue 2. P. 159–164.
22. Asplund J. Differential Pulse Polarographic Analysis of Powders and Explosives. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1986. Vol. 11. Issue 3. P. 69–80.
23. Metts L. Issledovaniye khimicheskoy stoykosti malodymnykh porokhov i vzryvchatykh veshchestv metodom izmereniya kontsentratsiy vodorodnykh ionov // Sbornik perevodnykh statey pod obshchey redaktsiyey L. G. Svetlova. M.–L.: ONTI. Goskhimizdat. 1934. P. 94–125.
24. Analytical Methods for Powders and Explosives. Nobelkrut, AB Bofors, 1960. 239 p.
25. STANAG 4582 (EDITION 1). Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry. Brussels: North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization. 2004. 25 p.
26. Hansson J. Microcalorimetric measurements on substances having selfignited. 7th Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explosiv. Smygehamn. Sweden. June 9–13. 1985. P. 87–98.
27. Anipko O.B. Rezul'taty eksperimental'nogo issledovaniya vozdeystviya perekisi vodoroda na nitrotsellyuloznyye vysokomolekulyarnyye soyedineniya // Íntegrovaní tekhnologíi ta yenergozberezhennya. 2014. №2. P. 50–55.

УДК 355.014: 623.522

Баулін Д.С., к.т.н., с.н.с., старший науковий співробітник науково-дослідного центру

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВІДНОВЛЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПІРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ

Однією зі складових проблеми національної безпеки в Україні є завантаження складів різноманітними боєприпасами з вичерпаним гарантійним строком зберігання.

Досвід зберігання боєприпасів показує, що у процесі тривалого зберігання піроксилінові пороху, які використовуються в боєприпасах, здатні самовільно перетерплювати різні фізико-хімічні перетворення, що негативно відображається на балістичних характеристиках боєприпасів. Відсутність виробництва боєприпасів в Україні призвела до того, що наразі в експлуатації перебувають боєприпаси, час зберігання яких понад 30 років.

У цій статті проаналізовано публікації, що присвячені науковим дослідженням щодо проблем безпечної експлуатації піроксилінових порохів. Показано, що однією з головних проблем оцінювання властивостей піроксилінових порохів є ефективний фізико-хімічний моніторинг їх стану та прогнозування змін, що відбуваються на тривалих етапах експлуатації. Вказано на актуальність досліджень фізико-хімічних змін у процесі тривалого зберігання піроксилінових порохів, а також визначення можливості їх відновлення та ефективного подальшого використання.

Наведено різні методи оцінки хімічної стійкості порохів та їх аналіз.

Пропонується методика визначення змін характеристик піроксилінових порохів, а також методика проведення експерименту щодо визначення можливості регенерації порохових зарядів тривалих термінів експлуатації шляхом обробки їх перекисом водню, а, отже, зміни енергетичних та балістичних характеристик пороху.

Подано експериментальну установку для контролю калориметричних властивостей пороху. Цей експеримент проводиться з метою визначення сили пороху на основі балансних співвідношень енергії пороху. Наведено основне балансне рівняння, що лежить в основі запропонованої методики.

На основі результатів експериментів передбачається отримати силу пороху, обробленого за розробленою методикою, яка буде відповідати терміну зберігання порохового заряду боєприпасів.

Визначено, що на основі вирішення проблеми нітроцелюлозних порохів тривалих термінів експлуатації можуть бути розвинені теоретико-методологічні засади регенерації порохових зарядів для омологатії балістичних та енергетичних характеристик боєприпасів.

Ключові слова: геронтологічні властивості порохових зарядів, піроксиліновий порох, омологатія, гарантійний термін експлуатації, методика регенерації порохових зарядів, методи оцінки хімічної стійкості, експериментальна установка, балансне рівняння.

Баулин Д.С., к.т.н., с.н.с.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ

Одной из составляющих проблемы национальной безопасности Украины является загрузка складов боеприпасами с истощенным гарантийным сроком эксплуатации.

Опыт эксплуатации боеприпасов показывает, что в процессе длительного хранения пироксилиновые пороха, используемые в боеприпасах, способны самопроизвольно претерпевать различные физико-химические превращения, что негативно отражается на баллистических характеристиках боеприпасов. Отсутствие производства боеприпасов в Украине привело к тому, что в настоящее время в эксплуатации находятся боеприпасы, время хранения которых более 30 лет.

В данной статье проанализированы публикации, посвященные научным исследованиям, касающимся проблем безопасной эксплуатации пироксилиновых порохов. Показано, что одной из главных проблем в оценивании свойств пироксилиновых порохов является эффективный физико-химический мониторинг их состояния и прогнозирование изменений, происходящих на длительных этапах эксплуатации. Указано на актуальность исследований физико-химических изменений в процессе длительного хранения пироксилиновых порохов, а также определение возможности их восстановления и эффективного дальнейшего использования.

Приведены различные методы оценки химической стойкости порохов и их анализ.

Предлагается методика определения изменений характеристик пироксилиновых порохов, а также методика проведения эксперимента по определению возможности регенерации пороховых зарядов длительных сроков эксплуатации путем обработки их перекисью водорода, а, следовательно, изменения энергетических и баллистических характеристик пороха.

Представлена экспериментальная установка для контроля калориметрических свойств пороха. Данный эксперимент проводится с целью определения силы пороха на основе балансных соотношений энергии пороха. Приведено основное балансное уравнение, лежащее в основе предлагаемой методики.

На основе результатов экспериментов предполагается получить силу пороха, обработанного по разработанной методике, и соответствующую сроку хранения порохового заряда боеприпасов.

Определено, что на основе решения проблемы нитроцеллюлозных порохов длительных сроков эксплуатации могут быть развиты теоретико-методологические основы регенерации пороховых зарядов для омоложения баллистических и энергетических характеристик боеприпасов.

Ключевые слова: геронтологические свойства пороховых зарядов, пироксилиновый порох, омоложение, гарантийный срок эксплуатации, методика регенерации пороховых зарядов, методы оценки химической стойкости, экспериментальная установка, балансное уравнение.

Baulin D.

METHODOLOGY FOR CONDUCTING AN EXPERIMENTAL STUDY TO RESTORE THE CHARACTERISTICS OF PYROXYLIN POWDERS

One of the components of the problem of national security of Ukraine is the loading of warehouses with ammunition with an exhausted warranty period.

Experience in the operation of ammunition shows that during long-term storage, pyroxylin powders used in ammunition are capable of spontaneously undergoing various physical and chemical transformations, which negatively affects the ballistic characteristics of ammunition. The lack of production of ammunition in Ukraine has led to the fact that ammunition is currently in operation, the storage time of which is more than 30 years.

This article analyzes publications devoted to scientific research related to the problems of safe operation of pyroxylin powders. It is shown that one of the main problems in evaluating the properties of pyroxylin powders is the effective physical and chemical monitoring of their state and the prediction of changes occurring during long periods of operation. The relevance of studies of physical and chemical changes in the process of long-term storage of pyroxylin powders, as well as the determination of the possibility of their recovery and effective further use, is indicated.

Various methods for assessing the chemical resistance of gunpowder and their analysis are given.

A method is proposed for determining changes in the characteristics of pyroxylin powders, as well as a method for conducting an experiment to determine the possibility of regenerating powder charges for long periods of operation by treating them with hydrogen peroxide, and, consequently, changing the energy and ballistic characteristics of gunpowder.

An experimental setup for controlling the calorimetric properties of gunpowder is presented. This experiment is carried out in order to determine the strength of gunpowder based on the balance ratios of the energy of gunpowder. The main balance equation underlying the proposed technique is given.

Based on the results of the experiments, it is supposed to obtain the strength of the gunpowder processed according to the developed method, and corresponding to the storage life of the powder charge of ammunition.

It has been determined that on the basis of solving the problem of long-term nitrocellulose powders, theoretical and methodological foundations for the regeneration of powder charges for homologation of the ballistic and energy characteristics of ammunition can be developed.

Keywords: gerontological properties of powder charges, pyroxylin powder, homologation, warranty period of operation, powder charge regeneration method, methods for assessing chemical resistance, experimental setup, balance equation.

Лебедєва К.О., аспірант, Черкашина Г.М., к.техн.н., професор, Савченко Д.О., студент,
Лебедєв В.В., к.техн.н., доцент

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ГЕЛЕУТВОРЕННЯ ТА РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВІ АГАР-АГАРУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: полімерні гідрогелі, агар-агар, гелеутворення, реологічних властивості, концентрація, активні речовини

Вступ. Структуроутворення та реологічні властивості полімерів, як синтетичних, так і природних, представляють інтерес і з теоретичних, і з практичних позицій. Теоретичний аспект пов'язаний з розвитком теорії прояви реологічних властивостей розчинів полімерів і пошуком загальних закономірностей. Практична складова спрямована на пошук емпіричних залежностей реологічних властивостей розчинів полімерів від складу, будови і походження полімеру, що вивчається як об'єкт реологічних процесів. У багатьох випадках реологічні властивості високомолекулярних сполук і їх розчинів описують на основі емпіричних закономірностей [1, 2]. Особливий практичний інтерес викликають реологічні характеристики розчинів індивідуальних природних полімерів і їх сумішей. Такі речовини знайшли широке застосування в різних областях. Вони цікаві з точки зору потенціалу їх використання в біомедичній косметологічній, харчовій і фармацевтичній галузях [3]. Так, гідрофільні полімерні гелі знаходять широке застосування для приготування м'яких лікарських форм, ефективного використання яких обумовлено їх досить високою в'язкістю при низьких концентраціях гелеутворювача, високою проникаючою здатністю, біодоступністю, значною біоадгезією, пролонгуючим ефектом, відсутністю дратівливих властивостей, біосумісністю з багатьма групами лікарських речовин і т.д. [4]. Використання для цих цілей розчинів на основі агар-агару є вельми перспективним, оскільки цей природний полімер має низку унікальних властивостей, пов'язаних з гелеутворенням. Гідрогелі є зшитими гідрофільними полімерними структурами, які можуть увібрати велику кількість води або біологічних рідин. Гідрогелі – один з перспективних класів полімерних систем, які охоплюють численні біомедичні і фармацевтичні застосування. Інтелектуальні або чутливі до середовища гідрогелі і біоклеї гідрогелів продовжують залишатися важливими матеріалами для медичного застосування. Гідрогелі широко використовуються для різного біомедичного застосування – тканинної інженерії, молекулярного імпринтингу, імуноізоляції, як перем'яшувальні матеріали, для доставки ліків тощо [5].

Відомий літературний огляд, який містить аналіз їх основних характеристик і біомедичних застосувань від роботи Віхтерле до останніх винайдених гідрогелів та їх ринкових продуктів [6]. Гідрогелі стали дуже популярні завдяки своїм унікальним властивостям, таким як високий вміст води, м'якість, еластичність та біосумісність. Натуральні і синтетичні гідрофільні полімери можуть бути фізично або хімічно зшиті для отримання гідрогелів. Їх схожість з живою тканиною відкриває багато можливостей для застосування в біомедичних областях.

Нині гідрогелі використовуються для виготовлення контактних лінз, засобів гігієни, ремонтної інженерії тканини, як системи доставки ліків та перев'язочні матеріали. Окремий інтерес становить вивчення можливості для використання гідрогелів в області косметології. Вивчення особливостей процесів набрякання дисперсних гідрогелів у воді та інших полярних рідинах, а також процесів адсорбції ними парів розчинників різної природи має виключно важливе значення при вирішенні ряду актуальних завдань. Зокрема це: утримання вологи у ґрунтах, доставка ліків, пов'язки на ранах, які забезпечують абсорбцію, послаблення та знищення некротичної та фібротичної тканини. Також такі гідрогелеві композити можуть бути використані при одержанні гідрогелевих пов'язок та медичних імплантатів [7–8].

Перспективними для створення біомедичних систем з прогнозованими властивостями є нові синтетичні полімерні матеріали – гідрогелі. Полімерні гідрогелі за своїми властивостями є ідеальними об'єктами для створення трансдермальних систем матричного типу [9]. В останні роки синтезовані гідрогелі, які здатні змінювати ступень набухання залежно від зміни параметрів (чинників) зовнішнього середовища. При цьому є гідрогелі, які або зменшують ступень набухання, або навіть частково руйнуються. Тобто, при зміні параметрів зовнішнього середовища відбувається фазовий перехід першого роду, який супроводжується суттєвою зміною об'єму гідрогеля. Такі гідрогелі працюють за механізмом зворотного зв'язку під впливом таких зовнішніх параметрів, як рН, температура, світло, дія розчинників, електричного поля, механічних навантажень, хімічних або біохімічних реагентів. Ці унікальні властивості зумовили зростаючий інтерес до їх застосування в хімії медико-біологічних полімерів. Так, вони широко використовуються як носії іммобілізованих біологічно-активних сполук [3–5], імплантатів [10] тощо. Очевидно, причиною такого широкого застосування гідрогелів є їх унікальна структура, яка забезпечує набухання гідрогелів у воді та високу проникність для низько- та високомолекулярних сполук, а також задовільну біосумісність [8]. Проте недостатня механічна міцність цих матеріалів та сповільнені процеси сорбції-десорбції ліпофільних лікарських препаратів суттєво обмежують застосування гідрогелів у медицині.

Винятковість реологічних властивостей розчинів агар-агару можна розглядати як особливість прояви у водних розчинах його структурної організації, яка обумовлена взаємодією з водою [10]. Як і для більшості природних високомолекулярних сполук, структура агар-агару встановлена досить повно. Агар-агар – це суміш двох полісахаридів – агарози і агаропектину. Агароза, що входить до складу агар-агару (50–80 %), являє собою лінійний полісахарид, побудований з залишків заміщеної β-D-галактопіранози і заміщеної 3,6-ангідро-α-L- галактопіранози. Будова базової полімерної ланки у агару, отриманого з різної за походженням сировини, відрізняється несуттєво. Високу здатність до гелеутворення пояснюють по-різному. Багато дослідників схильні вважати відповідальним за виключно високу в'язкість і схильність до гелеутворення в розчинах з невисокою концентрацією, агарозу, яка відрізняється високою структурною організацією і утворює велику кількість упорядкованих водневих зв'язків. Деякі автори відводять важливу роль в гелеутворенні наявності в структурі агару сульфатних груп [10]. В цьому випадку гелеутворення водних розчинів агару пояснюють утворенням міжмолекулярних іонних зв'язків між сульфатними групами полімерних ланцюгів і багатовалентного катіону, найчастіше – кальцію.

Вважається, що гелеутворення в розчинах агар-агаре обумовлено двоступінчастим механізмом: конформаційним переходом «спіраль – клубок» при охолодженні водного розчину агару, де молекули гомогенно розподілені [11]. При досягненні достатньої концентрації полімеру створюється тривимірна мережа (тобто «макроскопічний гель»), тоді як недостатня концентрація призведе до локальних агрегатів і / або окремих макромолекул [12]. У той час, як агароза утворює жорсткі полімерні мережі, сульфатні групи, присутні в агаропектиновій фракції агару, викликають перегини в спіралях, що призводить до утворення менш компактних структур.

Мета статті – вивчення кінетики гелеутворення та особливостей реологічних властивостей гідрогелів на основі агар-агару.

Завдання дослідження статті:

- дослідити залежність в'язкості полімерів від концентрації та часу їх утворення в гідрогелях агар-агару;
- оцінити структурну завершеність в приготованих розчинах полімерних гідрогелів агар-агару;
- дослідити ефективність гелеутворення в умовах висококонцентрованих розчинів агар-агару.

У роботі використовувався агар-агар харчовий «Пріправка» (Україна). Використовували воду дистильовану, мед акацієвий «Своя Лінія(Україна), молоко «Заречье» жирності-2,5 % (Україна).

Методика приготування розчинів полімерних гідрогелів. Розчини концентрацією 0,1; 0,3; 0,5 і 0,7 % готувалися за загальновідомою методикою: наважку заливали певною кількістю дистильованої води і залишали на добу для набухання. Потім суміш нагрівали на водяній бані при безперервному перемішуванні і доводили до кипіння на електроплитці. Отримані розчини залишали для природного охолодження на кілька годин. При отриманні висококонцентрованих полімерних гідрогелів з молоком та медом концентрацією 25 та 50 % полімерної частини наважку заливали певною кількістю дистильованої води і залишали на добу для набухання, суміш нагрівали на водяній бані при безперервному перемішуванні до отримання однорідного розчину. Потім отриманий розчин полімерних гідрогелів з молоком та медом виливали на скло та досліджували гелеутворення.

Методика вимірювання реологічних характеристик полімерних гідрогелів. Вимірювання реологічних характеристик проводили за допомогою капілярного віскозиметра Освальда.

Методика вимірювання часу втрати липкості та утворення плівки гідрогелів. Час втрати липкості та утворення плівки гідрогелів визначали візуально з використанням скляної палички, якою торкалися розчинів композицій.

Статистичний аналіз для оцінки частот аналізованих параметрів проводили за допомогою кутового перетворення Фішера.

Обговорення результатів. В першу чергу оцінювалася структурна завершеність в приготованих розчинах. Ґрунтуючись на схемі взаємодії полімерних молекул агар-агару з водою, яка приведена в роботі [3], було припущено, що процес гідратаційної взаємодії макромолекул полімеру з водою може бути досить тривалим і не закінчуватися при охолодженні до 25 °С, оскільки концентрація розчинів нижче концентрації геле-

утворення. З цією метою були виміряні реологічні характеристики розчинів безпосередньо після приготування і охолодження, через тиждень і через 30 днів. Криві наведені на рисунку 1. Найбільші зміни спостерігаються для розчинів через місяць після їх приготування, особливо для великих концентрацій. Це підтвердило припущення про довготривалий характер процесів внутрішньої організації в розчинах полімеру. У зв'язку з цим всі виміри проводилися з розчинами, витриманими не менше місяця.

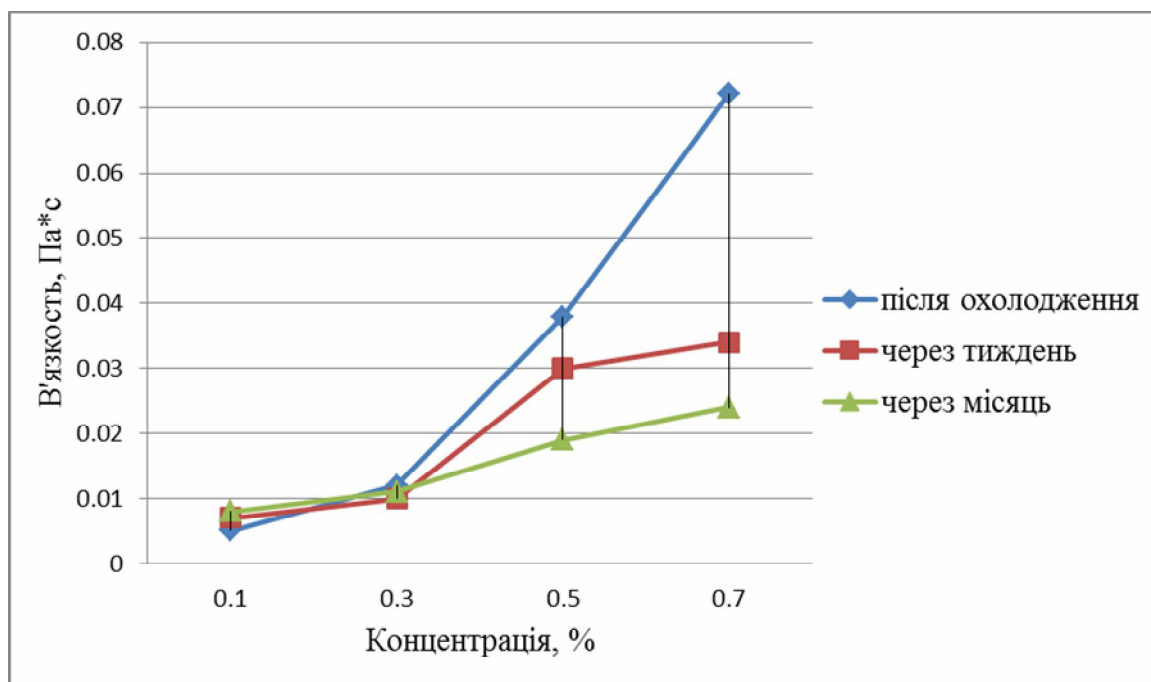


Рисунок 1 – Залежність в'язкості полімерів від концентрації та часу їх утворення

Концентраційна залежність в'язкості, наведена на рисунку 1, ілюструє істотні зміни динамічних характеристик розчинів при різних часових режимах утворення.

Прокоментувати наведену залежність можна наступним чином: підвищення часу утворення гідрогелів говорить про помітний внесок міжчасткових взаємодій в створення ієрархічних організацій. Точка, при концентрації 0,3 %, представляється дуже цікавою з точки зору припущення про особливості міжмолекулярної взаємодії двох підсистем: полімеру і розчинника. Хоча для однозначного твердження про зміну механізму в'язкості при певній концентрації недостатньо, можна припустити, що концентрація 0,3 % (або точка поблизу неї) поділяють, як описано вище, області з різною кількістю парних взаємодій в системі вода – вода, вода – полімер, полімер – полімер. Цілком ймовірно, що графік на рисунку 1 являє собою адитивну систему з кількох ділянок, кожен з яких описує самостійну залежність в'язкості від концентрації агар-агару. Тільки для розчину гідрогелю, який отримували впродовж 30 днів у всьому діапазоні концентрацій спостерігається задовільна лінійна залежність. Згідно з існуючими реологічними моделями це може пояснюватися неоднаковим руйнуванням полімерної структурної організації при різних швидкостях.

Далі було досліджено ефективність гелеутворення в умовах висококонцентрованих розчинів агар-агару з різним вмістом полімерної частини та активних речовин – таблиця 1 та рис. 2–3.

Як видно, у композиціях, які складаються виключно з агар-агару та води спостерігається найменший час втрати липкості та плівкоутворення. При цьому, при збіль-

шенні вмісту агар-агару с 25 до 50 % відсотків можна побачити найбільш швидкі процеси втрати липкості та плівкоутворення. Важливо відмітити, що композиції з найбільшим часом втрати липкості та плівкоутворення містять 25 % агар-агару та 50 % молока та меду, тому що саме для них буде характерний якнайдовший час дифузії активних речовин до організму людини.

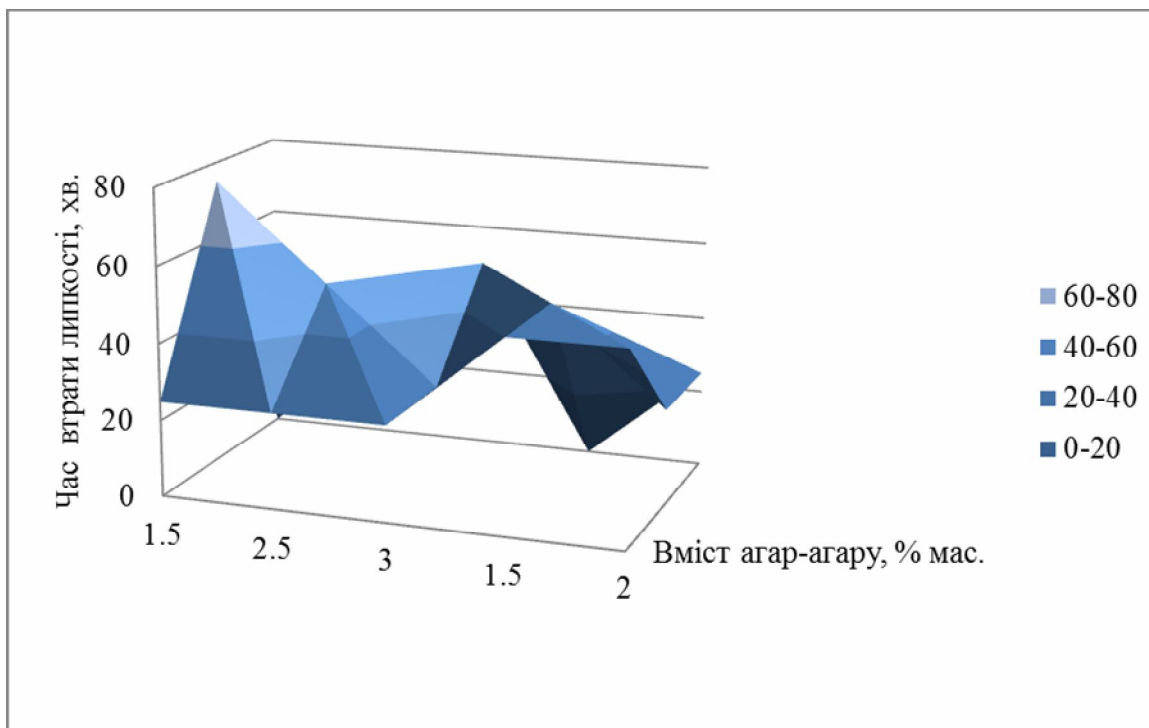


Рисунок 2 – Залежність часу втрати липкості від концентрації компонентів гідрогелю

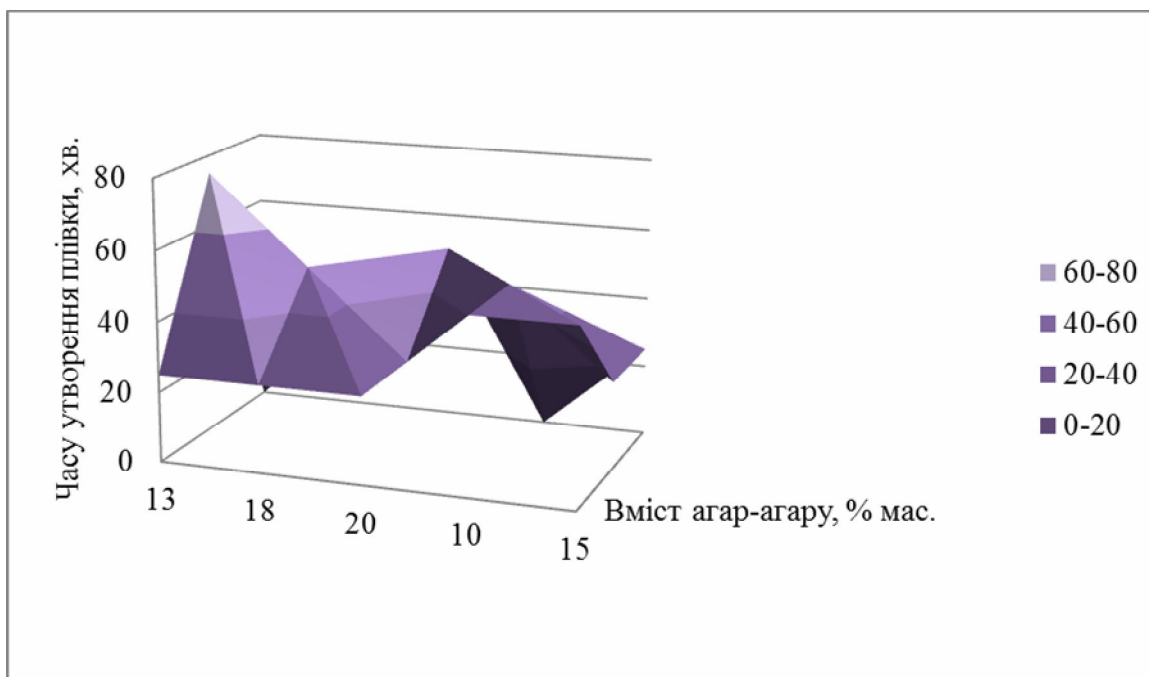


Рисунок 3 – Залежність часу утворення плівки від концентрації компонентів гідрогелю

Таблиця 1 – Дослідження ефективності гелеутворення в умовах висококонцентрованих розчинів агар-агару з різним вмістом полімерної частини та активних речовин

Вміст агар-агару, % мас.	Вміст води, % мас.	Вміст молока та меду, % мас.	Час втрати липкості, хв.	Час утворення плівки, хв.
25	75	-	1,5	13
25	50	25	2,5	18
25	25	50	3	20
50	50	-	1,5	10
50	25	25	2	15

Висновки. В роботі проведено дослідження з вивчення кінетики гелеутворення та особливостей реологічних властивостей гідрогелів на основі агар-агару з метою отримання сучасних біосумісних матеріалів для медичної, косметологічної та фармацевтичної галузей.

В ході дослідження ми дійшли наступних висновків:

– встановлено, що тільки для розчинів гідрогелю, який отримували впродовж 30 днів у всьому діапазоні концентрацій спостерігається задовільна лінійна залежність;

– показано, що у композиціях, які складаються виключно з агар-агару та води спостерігається найменший час втрати липкості та плівкоутворення. При цьому, при збільшенні вмісту агар-агару с 25 до 50 % можна побачити найбільш швидкі процеси втрати липкості та плівкоутворення.

– встановлено, що композиції з найбільшим часом втрати липкості та плівкоутворення містять 25 % агар-агару та 50 % молока та меду, тому що саме для них буде характерний якнайдовший час дифузії активних речовин до організму людини.

Література

1. Romberg B., Metselaar J., Baranyi L., Snel C., Bungler R., Hennink W., Szebeni J., Storm G Poly(aminoacids): Promising enzymatically degradable stealth coatings for liposomes // International Journal of Pharmaceutics. – 2007. – Vol. 331. – P. 186–199.

2. Varvarenko S., Tarnavchuk I., Voronov A., Fihurka N., Dron I., Nosova N., Taras R., Samaryk V., Voronov S. Synthesis and colloidal properties of polyesters based on glutamic acids and glycols of different nature // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, N. 2. – P. 164–168.

3. Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Носова Н.Г. та ін. / Новий метод синтезу пористих гідрогелів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка. – 2008. – № 609. – С. 338–340.

4. Варваренко С.М., Фігурка Н.В., Самарик В.Я., Воронов А.С., Тарнавчик І.Т., Носова Н.Г., Дронь І.А., Тарас Р.С., Воронов С.А. Синтез та поверхнево-активні властивості нових поліестерів-псевдополіамінокислот на основі природних двоосновних амінокислот // Доповіді НАН України. – 2013. – № 5. – С. 131–139.

5. Лаврова И.С. Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.
6. Биби́к Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981. – 172 с.
7. Кирсанов Е.А., Матвее́нко В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М., 2016. – 384 с.
8. Кряжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С. 5–12.
9. Сатыбалдыева Д.Т., Мухамеджанова М.Ю., Сарымсаков А.А., Ташпулатов Ю.Т. Гидрогелевая композиция на основе карбоксиметилцеллюлозы и агар-агара // Химия природных соединений. – 1998. – №3. – С. 357–361.
10. Максимова О.А., Митин В.В. Определение динамики гелеобразования агар-агара // Пищевая промышленность. – 2013. – №7. – С. 45.
11. Лебеде́в, В.В., Тихомирова, Т.С., Савченко, Д. О., Лозовицкий, А. О., Литвиненко Є.І. Вивчення особливостей гелеутворення та реологічних процесів гідрогелей на основі желатину для косметології та медицини // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2020. – № 4. – С. 3–10.
12. Lebedev V., Miroschnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. Petroleum and Coal. – 2021. – № 63 (3). – P. 646–654.

Bibliography (transliterated)

1. Romberg B., Metselaar J., Baranyi L., Snel C., Bungler R., Hennink W., Szebeni J., Storm G Poly(aminoacids): Promising enzymatically degradable stealth coatings for liposomes // International Journal of Pharmaceutics. – 2007. – Vol. 331. – P. 186–199.
2. Varvarenko S., Tarnavchik I., Voronov A., Fihurka N., Dron I., Nosova N., Taras R., Samaryk V., Voronov S. Synthesis and colloidal properties of polyesters based on glutamic acids and glycols of different nature // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, N. 2. – P. 164–168.
3. Tarnavchik I.T., Samarik V.Ya., Nosova N.G. та in. / Novij metod sintezu poristih gidrogeliv // Visnik Nac. un-tu "L'vivs'ka politehnika. – 2008. – № 609. – P. 338–340.
4. Varvarenko S.M., Figurka N.V., Samarik V.Ya., Voronov A.S., Tarnavchik I.T., Nosova N.G., Dron' I.A., Taras R.S., Voronov S.A. Sintez ta poverhnevo-aktivni vlastivosti novih poliesteriv-psevdopoliaminokislot na osnovi prirodnih dvoosnov-nih aaminokislot // Dopovidi NAN Ukraïni. – 2013. – № 5. – P. 131–139.
5. Lavrova I.S. Praktikum po kolloidnoj himii. – М.: Vysshaya shkola, 1983. – 216 p.
6. Bibik E.E. Reologiya dispersnyh sistem. JL, 1981. – 172 p.
7. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovannyh sistem. М., 2016. – 384 p.
8. Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. Poslednie dostizheniya himii i tekhnologii proizvodnyh krahmala // Himiya rastitel'nogo syr'ya. – 2010. – №1. – P. 5–12.
9. Satybalдыеva D.T., Muhamedzhanova M.YU., Sarymsakov A.A., Tashpulatov YU.T. Hidrogelevaya kompoziciya na osnove karboksimetilcellyulozy i agar-agara // Himiya prirodnih soedinenij. – 1998. – №3. – P. 357–361.

10. Maksimova O.A., Mitin V.V. Opredelenie dinamiki geleobrazovaniya agar-agara // Pishchevaya promyshlennost'. – 2013. – №7. – P. 45.

11. Lebedev, V.V., Tihomirova, T.S., Savchenko, D.O., Lozovic'kij, A.O., Litvinenko E.I. Vivchennya osoblivostej geleutvorenniya ta reologichnih procesiv gidrogelej na osnovi zhelatinu dlya kosmetologii ta medicini // Integrovani tekhnologii ta energozberezhennya. – 2020. – № 4. – P. 3–10.

12. Lebedev V., Mirosnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. Petroleum and Coal. – 2021. – № 63 (3). – P. 646–654.

УДК 678

Лебедева К.О., Черкашина Г.М., Савченко Д.О., Лебедев В.В.

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ГЕЛЕУТВОРЕННЯ ТА РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВІ АГАР-АГАРУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У статті показані дослідження з вивчення кінетики гелеутворення та особливостей реологічних властивостей гідрогелей на основі агар-агару. Встановлено, що гідрогелі привернули значну увагу в останні 50 років завдяки своїй винятковій можливості застосування в широкому діапазоні. Вони володіють певним ступенем гнучкості, дуже схожі на натуральні тканини через великий вміст води. В рамках літературного огляду показано, що полімерні гідрогелі зазвичай отримують полімеризацією водорозчинних ненасичених сполук у присутності біфункційного агента перехресної зшивки або структуруванням попередньо приготованих реакційно-здатних преполімерів. Здатність полімерних гідрогелів до об'ємних переходів між набухлою та сколапсованою фазами під дією зовнішнього середовища є однією з найбільш важливих та універсальних властивостей цих матеріалів. Показано, що відомі полімерні гідрогелі, які використовуються як інертні матриці для контрольованого виділення попередньо абсорбованих біологічно-активних речовин. В цьому випадку швидкість виділення біологічно-активної речовини визначається природою та структурою полімерного каркаса гідрогелів. В статті проведено дослідження з вивчення кінетики гелеутворення та особливостей реологічних властивостей гідрогелей на основі агар-агару з метою отримання сучасних біосумісних матеріалів для медичної, косметологічної та фармацевтичної галузей. Показано, що у композиціях, які складаються виключно з агар-агару та води спостерігається найменший час втрати липкості та плівкоутворення. При цьому, при збільшенні вмісту агар-агару с 25 до 50 % можна побачити найбільш швидкі процеси втрати липкості та плівкоутворення. Визначені композиції з найбільшим часом втрати липкості та плівкоутворення, які містять 25% агар-агару та 50 % молока та меду, тому що саме для них буде характерний якнайдовший час дифузії активних речовин до організму людини. Наукова новизна дослідження пов'язана з вивченням ефективності гелеутворення в умовах висококонцентрованих розчинів агар-агару з різним вмістом полімерної части-

ни та активних речовин на основі якого запропоновані склади композицій для отримання масок для обличчя та медичних тейпів.

Ключові слова: полімерні гідрогелі, агар-агар, гелеутворення, реологічних властивості, концентрація, активні речовини

Лебедева Е.А., Черкашина А.Н., Савченко Д.А., Лебедев В.В.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АГАР-АГАРА

В статье показаны исследования по изучению кинетики гелеобразования и особенностей реологических свойств гидрогелей на основе агар-агара. Установлено, что гидрогели привлекли большое внимание в последние 50 лет благодаря своей исключительной возможности применения в широком диапазоне. Они обладают определенной степенью эластичности, очень похожи на натуральные ткани из-за большого содержания воды. В рамках литературного обзора показано, что полимерные гидрогели обычно получают полимеризацией водорастворимых ненасыщенных соединений в присутствии бифункционального агента перекрестной сшивки или структурированием предварительно приготовленных реакционно-способных преполимеров. Способность полимерных гидрогелей к объемным переходам между набухшей и сколлапсированной фазами под действием внешней среды является одним из наиболее важных и универсальных свойств этих материалов. Показано, что известны полимерные гидрогели, используемые в качестве инертных матриц для контролируемого выделения предварительно абсорбированных биологически активных веществ. В этом случае скорость выделения биологически активного вещества определяется природой и структурой полимерного каркаса гидрогелей. В статье проведены исследования по изучению кинетики гелеобразования и особенностей реологических свойств гидрогелей на основе агар-агара с целью получения современных биосовместимых материалов для медицинской, косметологической и фармацевтической отраслей. Показано, что в композициях, которые состоят исключительно из агар-агара и воды, наблюдается наименьшее время потери липкости и пленкообразования. При этом при увеличении содержания агар-агара с 25 до 50 % можно увидеть наиболее быстрые процессы потери липкости и пленкообразования. Определены композиции с наибольшим временем потери липкости и пленкообразования, которые содержат 25 % агар-агара и 50 % молока и меда, потому что именно для них будет характерно продолжительное время диффузии активных веществ к организму человека. Научная новизна исследования связана с изучением эффективности гелеобразования в условиях высококонцентрированных растворов агар-агара с разным содержанием полимерной части и активных веществ на основе которого предложены составы композиций для получения масок для лица и медицинских тейпов.

Ключевые слова: полимерные гидрогели, агар-агар, гелеобразование, реологические свойства, концентрация, активные вещества

Lebedeva K.O., Cherkashina A.N., Savchenko D.A., Lebedev V.V.

STUDY OF THE FEATURES OF GEL FORMATION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HYDROGELS BASED ON AGAR-AGAR

The article shows studies on the study of the kinetics of gelation and the features of the rheological properties of hydrogels based on agar-agar. It has been found that hydrogels have attracted a lot of attention in the last 50 years due to their exceptional wide range of applications. They have a certain degree of elasticity, very similar to natural fabrics due to the high water content. Within the framework of the literature review, it has been shown that polymer hydrogels are usually obtained by polymerization of water-soluble unsaturated compounds in the presence of a bifunctional cross-linking agent or by structuring pre-prepared reactive pre-polymers. The ability of polymer hydrogels to undergo bulk transitions between swollen and collapsed phases under the action of an external medium is one of the most important and universal properties of these materials. It has been shown that polymer hydrogels are known that are used as inert matrices for the controlled release of pre-absorbed biologically active substances. In this case, the release rate of the biologically active substance is determined by the nature and structure of the hydrogel polymer framework. The article studies the kinetics of gelation and the features of the rheological properties of hydrogels based on agar-agar in order to obtain modern biocompatible materials for the medical, cosmetological and pharmaceutical industries. It is shown that in compositions that consist exclusively of agar-agar and water, the shortest time for loss of stickiness and film formation is observed. At the same time, with an increase in the content of agar-agar from 25 to 50 %, one can see the most rapid processes of loss of stickiness and film formation. Compositions with the longest time for loss of stickiness and film formation were determined, which contain 25 % agar-agar and 50 % milk and honey, because they will be characterized by a long diffusion time of active substances to the human body. The scientific novelty of the study is related to the study of the effectiveness of gelation in conditions of highly concentrated agar-agar solutions with different contents of the polymer part and active substances, on the basis of which compositions for the preparation of face masks and medical tapes are proposed.

Keywords: polymer hydrogels, agar-agar, gelation, rheological properties, concentration, active substances

Сінкевич І.В., к.техн.н., професор, Мардупенко О.О., к.техн.н., ст. викладач

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ВИДІВ ПАЛИВА

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна*

Ключові слова: конверсія, термохімічна переробка, процес парціального окиснення, пиролиз, газифікація біомаси.

Вступ. Вирішення соціально важливих проблем підвищення екологічної безпеки та збереження природних ресурсів обумовлює необхідність до переходу на альтернативну, екологічну енергетику та високоефективні технології для її реалізації на транспорті. Окремі види потенційних сировинних джерел енергії є з'єднаннями, які можуть бути безпосередньо використані в якості самостійного альтернативного виду палива для двигунів автотранспортних засобів (АТЗ). Однак не всі альтернативні енергоносії мають необхідні властивості моторних палив за умовою організації ефективного робочого процесу ДВЗ. У зв'язку із цим вважається [1,2], що подібні енергоносії доцільно піддати попередньому циклу хімічного (або термохімічного) перетворення з метою одержання нових видів палива, більш пристосованих до умов роботи двигуна. Зі сказаного випливає, що при виборі альтернативного енергоносія для транспортного ДВЗ у кожному конкретному випадку необхідно враховувати доцільність його застосування в тому виді, при якому досягається найбільший ступінь енергетичної та екологічної ефективності двигуна, а також найменший рівень технічних витрат на його адаптацію до використовуваного палива. Процеси хімічного перетворення альтернативного сировинного джерела у високоефективний вид палива супроводжуються витратами енергії та пов'язані з розробкою відповідної технологічної структури та пошуком прийняттого вихідного середовища з найбільш емними енергетичними характеристиками.

Аналіз публікацій. У цей час рентабельне рішення цієї проблеми, пов'язаної з більшим обсягом досліджень, до кінця ще не знайдене у світовій структурі автотранспортних технологій. Обґрунтуванню вибору вихідного (сировинного) продукту для його перетворення у високо ефективне моторне паливо присвячене досить багато робіт [1, 2, 3, 4], у яких визначено ряд газоподібних і рідких енергетично емних з'єднань, які після відповідного перетворення стають найбільш пристосованими до умов роботи транспортної енергоустановки. Традиційно в якості сировинного енергетичного середовища для отримання моторного палива в транспортній енергетиці розглядають вуглеводневі продукти. Тому в більшості випадків процес термохімічного перетворення подібного продукту протікає з виходом цільового компонента - вільного водню. Присутність водневого компонента в складі синтезованої суміші обумовлює унікальні кінетичні та екологічні показники її згоряння, високу ефективність робочого циклу ДВЗ. Цей фактор необхідно враховувати при виборі вихідного сировинного продукту.

У загальному виді основними характеристиками сировинного продукту, що визначають його придатність для виробництва воденьвмісної паливної композиції, є:

- вміст водню в сировинному продукті;
- енергетичні характеристики продукту;
- складність і вартість бортової переробки сировинного продукту;
- вартість сировинного продукту та наявність його виробництва;
- наявність в перспективі широкої сировинної бази, у тому числі поновлювальної сировини;

• характеристики бортових систем зберігання сировинного продукту з погляду можливості їх адаптації до умов енергоустановки АТЗ.

До вихідних сировинних продуктів можуть бути віднесені: природний газ, нижчі спирти (метанол, етанол), найпростіші ефіри і граничні вуглеводні (метан, пропан-бутан, бензин).

Природний газ (метан, CH_4) знаходить широке застосування в якості самостійного виду палива на транспорті. Як сировина для одержання водородосодержащої паливної композиції, має ряд переваг:

- великі запаси газу в нашій країні і його відносна дешевина;
- наявність інфраструктури для транспортування;
- високий зміст водню.

Метанол (метиловий спирт, CH_3OH) може бути отриманий з будь-якої сировини, що містить вуглець, наприклад, природного газу, вугілля або біомаси. Існують налагоджені технології масового виробництва метанолу із задовільними техніко-економічними показниками. Метанол вже знаходить самостійне застосування в якості основного або часткового замітника нафтового палива для ДВЗ. Поширена думка, що метанол, при його використанні в якості енергоносія, більш токсичний у порівнянні із традиційними видами палива. Відповідно до діючої ПДК відносна агресивність метанолу становить 5,9 умов.т/т. Для бензину з перевагою неграничних і ароматичних вуглеводнів цей показник відповідає 17,5, для дизельного палива – 2,1. Тобто токсичність пар метанолу приблизно в 3 рази нижче, чим у бензину і приблизно в 3 рази вище, чим у дизельного палива. За кордоном накопичений величезний досвід застосування двигунів з живленням метанолом, який показує, що при дотриманні правил експлуатації транспортного засобу небезпека використання метанолу не перевищує небезпеки використання традиційних нафтових палив. В нашій країні та за кордоном були проведені оцінки ризику здоров'ю людини та безпеки при застосуванні метанолу, що включають: вибух; витоку з паливного бака; характеристики згоряння палива; токсична дія палива на людину при влученні усередину, вдиханні, влученні на шкіру або контакті з очима. Результати цієї оцінки вказують на те, що ризик при використанні метанолу значно нижче, чим при застосуванні бензину і трохи вище, чим при використанні дизельного палива.

Результатами ряду проведених досліджень [1,2] показана доцільність використання метанолу в транспортній енергетиці в якості сировинного продукту для отримання більш ефективного виду палива, яка обумовлена унікальною його здатністю до конвертування з утилізацією теплової енергії двигуна [2, 3]. Продукти хімічного перетворення (конверсії) метанолу, використовувані в якості моторного палива, практично не містять у своєму складі інертних компонентів, мають високі екологічні та кінетичні характеристики згоряння, що сприяють удосконаленню показників роботи двигуна.

Основними перевагами метанолу, як вихідного сировинного продукту для отримання нового виду моторного палива, є:

- низька температура переробки в більш ефективний вид палива;
- простота егохранения на борті автомобіля;
- наявність великотоннажного промислового виробництва як сировини для хімічної промисловості;
- наявність е поновлюваного сировинного джерела – біомаси;
- відносна дешевина.

Етанол (C_2H_5OH) – одноатомний спирт, отримується переважно з біомаси (цукрового очерету, кукурудзи та ін.). У ряді закордонних країн, змішуючи етанол і бензин у певних пропорціях, роблять біопаливо марок E85 (85 % етанолу і 15 % бензину) і E10 (10 % етанолу і 90 % бензину). Однак традиційні автомобільні ДВЗ не можуть працювати на E85. Використання біопалив з більшим вмістом спирту вимагає значних змін конструкцій серійних двигунів, які поки не можуть бути здійснені на сучасному технологічному рівні розвитку двигунобудівної галузі. Тому в ряді випадків етанол доцільно використовувати в якості сировинного продукту для одержання ефективного виду палива для сучасних транспортних ДВЗ. Етанол за своїми властивостями багато в чому близький до метанолу і технологія його переробки в новий вид моторного палива досить просто адаптується до існуючих систем конверсії. При цьому реалізуються всі розглянуті вище переваги, властиві метанолу[4,5].

Бензин. На відміну від метану і спиртів бензин не є моно компонентним з'єднанням і складається із суміші декількох граничних вуглеводнів C_nH_{2n+1} з довжиною вуглецевого ланцюжка $n = 7.10$. Жоден з компонентів не має переважного вмісту і для кожного сорту бензину існує гіпотетична хімічна формула. Наприклад, бензин марки АИ-95 характеризується формулою $C_{7,14}H_{14,28}$. Композиційний характер бензину, як вихідної сировини для одержання нового газоподібного виду палива, створює певні труднощі при створенні ефективного конверсійного процесу. При використанні суміші вуглеводнів, мабуть, у принципі, неможливо добитися таких же високих результатів, як на однорідному з'єднанні (метан, метанол, етанол). При цьому необхідне досить складне очищення від сірковмісних з'єднань, які обмежують застосування сучасних каталізаторів. Велика кількість додаткових домішок (CO_2 , CO , CH , NOX , тверді частки, SOX) у складі продуктів конверсії бензину обумовлює очевидні кінетичні складності при їх згорянні та знижує ефективність енергетичних установок АТС. Крім того, через різноманіття вуглеводнів важко уникнути осадження сажі в конверсійному блоці, що зменшує ресурс його роботи. Як було відзначено вище, багато з відомих видів енергоносіїв, у тому числі й альтернативних, можуть бути використані (з різним ступенем ефективності та технологічних витрат) у якості самостійного палива для транспортних засобів. Тому для обґрунтованого вибору сировинного джерела енергії споконвічно необхідна попередня оцінка за умовою енергетичної доцільності його застосування на транспорті в тому або іншому виді, як моторне паливо. Очевидно, що доцільність попереднього хімічного перетворення вихідного енергоносія в новий вид моторного палива буде визначатися властивостями цього палива, які потенційно здатні підвищити ефективні та екологічні якості транспортного двигуна в порівнянні з вихідним енергоносієм. Одним з найбільш важливих оцінних факторів, що визначають обґрунтований вибір вуглеводневого з'єднання в якості вихідного сировинного продукту, є вміст у ньому водню і його питомі енергетичні характеристики. В порівнянні з

іншими вуглеводневими з'єднаннями зріджений метан і бензин мають найбільш високий рівень по показниках питомого енергозмісту. З урахуванням цього фактора дані енергоносії можуть бути ефективно використані безпосередньо в якості самостійного моторного палива. Правда, для рідкого метану необхідно передбачити криогенні блоки зберігання, що пов'язане з відповідними експлуатаційними проблемами. З комплексу наведених енергетичних характеристик метанол помітно уступає іншим видам палива, і його найбільш переважно використовувати в якості джерела нового, більш ефективного виду водневмісного палива в енергоустановках АТЗ. Що стосується етанолу, то він багато в чому близький до метанолу й, насамперед, по фактору адаптації до існуючих систем конверсії. Тому він може бути ефективно використаний у якості сировинного продукту для виробітку нового моторного палива. Але, з обліком накопиченого у світовій практиці досвіду по застосуванню даного енергоносія як екологічно чистого виду палива, він може бути також використаний у ДВЗ транспортних систем у вихідному виді. Очевидно, що доцільність його застосування на транспорті в тому або іншому виді, як моторне паливо, повинна оцінюватися в кожному конкретному випадку з урахуванням досягнення необхідних вимог до ефективних і екологічних якостей транспортного двигуна.

Іншим немаловажним фактором, що визначають доцільність застосування на транспорті сировинного джерела енергії для виробітку моторного палива, є показник корисного використання первинної енергії цього джерела на кінцевій стадії споживання з урахуванням енергетичних витрат на організацію процесу його термохімічного перетворення (конверсії) у водневмісну паливну композицію [6,7]. Для одержання такої композиції (синтез – газу) може використовуватися як суха так і парова конверсія вихідної вуглеводневої сполуки, так і її парціальне окиснення. Найбільш простим технологічним циклом переробки має метанол, а найбільш складним - бензин. Для різних сировинних продуктів сумарні енергетичні витрати на їхнє перетворення у водневмісний вид палива можуть бути встановлені по декільком приватним параметрам цього процесу з урахуванням ефективності кожного з них і можливості адаптації до умов енергоустановки транспортного засобу, а саме:

- температура реакції конверсії;
- вміст водню в продуктах конверсії;
- вміст в продуктах конверсії горючих компонентів;
- енергетичні витрати на нагрівання реагентів;
- енергетичні витрати на організацію конверсійного процесу.

Для одержання нового виду палива (синтез – газу) енергетично вигідно використовувати конверсію вихідного вуглеводневого з'єднання. Найбільш енерговитратним є процес його високотемпературного парціального окиснення, що створює очевидні складності при реалізації цього процесу в умовах АТЗ. З погляду сумарних енергетичних витрат на виробіток водневмісного палива вигідніше всього використовувати парову конверсію природного газу, що протікає, однак, при відносно високій температурі 700°C, що викликає необхідність у додатковій розробці високотемпературного джерела теплоти. Найгіршим варіантом із цього погляду є використання парової конверсії бензину. Перевагу при цьому слід віддати парової конверсії метанолу, що йде при відносно невисокій температурі, що дозволяє знизити витрати енергії для організації конверсійного процесу й використовувати для його конструкції більш дешеві матеріали. Крім того, промислова технологія синтезу метанолу практично

виключає присутність у ньому серосодержащих з'єднань, що отруюють каталізатори. Можливість застосування сучасних високоефективних каталізаторів обумовлює умови для організації конверсії метанолу з використанням низько потенційної енергії, що відходить, – теплоти ОГ двигуна, без використання зовнішнього джерела теплоти. Енергозберігаючий ефект від утилізації «безкоштовної» енергії ОГ дозволяє суттєво знизити сумарні енергозатрати на організацію конверсійного процесу, підвищити ефективність енергетичної установки в цілому [8, 9]. Важливим фактором з погляду можливості адаптації того або іншого сировинного продукту до умов енергоустановки АТЗ є масогабаритні характеристики систем, які використовуються для бортового перетворення продукту у водневмісний вид палива. По попередній оцінці системи конверсії з використанням рідких носіїв енергії – бензину та метанолу мають найбільш прийнятні масогабаритні характеристики, завдяки більш простим і компактним конструкціям конверторів і ємностей для їхнього зберігання. Системи конверсії природного газу навіть у випадку криогенного зберігання суттєво програють по масогабаритним характеристикам системам з рідкими носіями. Навіть перебуваючи під тиском 20 МПа, стислий природний газ займає в 2 рази більший обсяг, чим таке ж (по енергетичному еквіваленту) кількість рідкого енергоносія. Для зберігання компримированного газу на транспортному засобі потрібні більші, важкі балони, які забезпечують запас ходу всього 200.250 км. У сфері енергозабезпечення транспорту особливе місце слід відвести альтернативним енергоносіям, отриманим з рослинних продуктів (біомаси) – невичерпного (щорічно поновлюваного) сировинного продукту. При цьому слід зазначити, що використання в енергетичних установках палив, одержуваних з біомаси, забезпечує підтримка балансу в атмосфері диоксиду вуглецю C_2 , тому що його викиди із продуктами згоряння практично повністю компенсуються в процесах фотосинтезу при вирощуванні біологічної сировини. Це сприяє розв'язку однієї з найважливіших світових проблем – зменшення парникового ефекту в біосфері. Найбільш економічно виправдано здійснювати переклад транспортних енергетичних установок, що споживають нафтове паливо, на роботу на альтернативному паливі, виробленому з місцевих сировинних джерел. Доцільність такого підходу обумовлена, насамперед, тим, що він дозволяє для кожного регіону, віддаленого від традиційних місць видобутку і переробки нафти, створити стійку паливно-енергетичну базу, що практично не залежить від привізного традиційного палива.

Пиролиз твердої біомаси. Пиролиз являє собою процес термічного розкладання біомаси без доступу кисню. Технології пиролизу твердої біомаси, у першу чергу, деревини для одержання рідкого палива почали активно розбудовуватися з кінця 70-х років. Була розроблена та досліджена велика кількість реакторів і процесів різного типу, у результаті чого сьогодні пиролиз ствердився як життєздатна та економічна технологія для одержання рідкого палива (пиротоплива) з біомаси [10]. Поряд з іншими технологіями пиролиз є ефективним методом термохімічної переробки біомаси, і одночасно однієї з найменш розвинених технологій її енергетичного використання. На сьогоднішній день є певний досвід використання пиротоплив у казанах, стаціонарних дизельних і газотурбінних двигунах. Поширення на автомобільному транспорті даний вид палива поки не одержав. Подібна технологія виробництва моторного палива є практично єдиною можливою для використання на транспорті, оскільки технології прямого спалювання не мають споживача на зроблене тепло безпосередньо в місцях збору й вирощування біомаси. Використання пересувних установок дозволить також

значно знизити собівартість енергії, зробленої із твердої нехарчової біомаси, внаслідок відсутності капітальних і експлуатаційних витрат на її зберігання та транспортування. Найбільш перспективними ці технології представляються для реалізації в складі пересувних установок продуктивністю 50 - 200 кг сировини/ч.

Газифікація твердої біомаси. Газифікація біомаси являє собою високотемпературний процес, при якому вона вступає в реакцію з обмеженою кількістю повітря або кисню та перетворюється в горючий (генераторний) газ. Повітря є найпростішим і найбільше широко використовуваним окиснювачем. Теплота згоряння генераторного газу при цьому становить 4.6 МДж/м³ (низькокалорійний газ). При застосуванні пари як додаткового реагенту в складі генераторного газу зростає концентрація водню та теплота згоряння збільшується до 10.15 МДж/м³ (середньо калорійний газ). Очищений газ може бути безпосередньо використаний у двигунах АТЗ в якості основного палива. Зрозуміло, що газифікаційна установка повинна бути портативною для її розміщення на борті АТЗ.

Роботи з газифікації твердої нехарчової біомаси і по використанню газоподібних продуктів у двигунах транспортних засобів проводимись ще у двадцяті роки минулого сторіччя. При цьому минулому досягнуті очевидні успіхи, які дозволили організувати досить у широких масштабах випуск транспортних газогенераторів. Були створені дослідні зразки газогенераторних систем, які за результатами випробувань підтвердили можливість організації ефективного процесу газифікації деревини та різних рослинних відходів. На жаль, надалі роботи в цьому напрямку були невиправдано згорнуті. Проте, аналіз закордонного досвіду показує, що газоподібні продукти, синтезовані із твердої біомаси, можуть ефективно використовуватися в сучасних транспортних двигунах як у якості основного палива (аналог газового ДВЗ), так і в якості часткового заміника рідкого нафтового палива (двигуни, що працюють на двохкомпонентному паливі, наприклад, газодизелі). Підтвердженням цьому можуть служити результати дослідження паливно-економічних і екологічних показників дизеля типу 2Ч 8,5/11 при його роботі на дизельному паливі з додаванням до повітряного заряду продуктів газифікації деревини [11,12]. Для проведення досліджень був створений дослідний зразок малогабаритної газогенераторної установки. Для підвищення вмісту в енергетичному газі водню, а також для зниження теплової напруженості конструкції газогенератора використовувався додатковий реагент – вода (водяна пара). Протягом усього циклу випробувань состав генераторного газу по окремих його компонентах змінювався (залежно від режиму роботи двигуна та продуктивності реактора) у наступних межах: С-18.20%; Н₂ - 12.17%; СН₄-2,5.3,0%; О₂-0,4.0,6%; С₂-8.12%; N₂-55.58%. При цьому показник енергетичних якостей (теплота сгорання) генераторного газу варіювався в межах 5,0.8,3МДж/м³. За результатами досвідченої апробації виявлено, що на номінальному режимі роботи двигуна реєструвалося зниження питомої витрати палива на 5,5%; зменшення змісту оксидів азоту в Г на 15%, сажі на 40%. Застосування транспортних засобів, оснащених силовими установками з більш досконалішими екологічними якостями завдяки використанню малогабаритних і ефективних газифікаторів твердої біомаси, розширює експлуатаційні можливості цих засобів, підвищуючи екологічну безпеку їх експлуатації, одночасно частково вирішуючи при цьому фінансово-технологічну проблему заготовки моторного палива. Тому в цей час у світовій дослідницькій практиці спостерігається зростання інтересу до виробництва моторних палив, які отримані із твердої нехарчової біомаси. При цьому завдання коштує не тільки

в збільшенні обсягу виробництва цього виду альтернативного палива, але і в зниженні собівартості його виробництва. Розв'язання даного завдання безпосередньо пов'язане із застосуванням нових технологічних підходів.

Висновок. Узагальнення результатів проведеного в статті аналізу технологій по перетворенню потенційних альтернативних джерел енергії в моторне паливо дозволяє зробити наступний висновок. Перспектива масового застосування на транспорті технології по переробці традиційного нафтового палива у водневмісні паливні композиції досить проблематична із цілого ряду факторів. Накопичений дослідницький досвід в області розробок бортових систем конверсії (реакторів) традиційних моторних палив показує, що рівень їх технічної та технологічної складності непорівнянний с еколого-економічним ефектом від застосування в енергоустановці АТЗ. Високий температурний рівень процесу переробки цих палив обумовлює необхідність додаткових витрат енергії на організацію конверсійного процесу (наприклад, спалювання частини палива на підтримку необхідного теплового режиму роботи в термохімічних реакторах). А присутність з'єднань сірки в моторному паливі виключає можливість використання високоефективних каталізаторів. Крім того, великий відносний зміст інертних (негорючих) компонентів у складі цільових продуктів конверсії створюють додаткові складності при їх спалюванні у двигуні. З урахуванням сучасного стану автотранспортного комплексу при виборі сировинного продукту необхідно, у першу чергу, урахувати технологічні можливості вітчизняної промисловості та перспективи сировинної бази. Основним енергетично виправданим напрямом досліджень по практичній реалізації технологій виробітку високоефективного водневмісного палива в складі системи живлення двигуна АТЗ є пошук вуглеводневих з'єднань, які дозволяють здійснити принципову можливість організації процесів попереднього хімічного перетворення за рахунок «безкоштовної» теплової енергії ОГ. При цьому більш кращими із цих з'єднань є ті, які забезпечують найбільший вихід головного цільового компонента конверсії – водню, зміст якого в складі синтезованої паливної композиції в значній мірі визначає кінетичні та екологічні показники двигуна при її згорянні у двигуні. У загальному виді, вибір прийняттого альтернативного носія енергії як сировинного продукту для виробництва моторного палива є компромісом, що враховують його енергетичну цінність, температурні умови конверсії, спектр газів, що утворюються при конверсії, вартість, наявність сировинної бази, можливість адаптації до умов АТЗ і ін. З комплексу розглянутих вище факторів можна зробити висновок про те, що на сьогоднішній день метанол є одним з найбільше енергетично вигідних джерел дешевого й ефективного водневмісного палива для двигунів АТЗ. Слід відмітити, що в майбутньому у світі розвитку технологій і відповідних сировинних баз може виявитися економічно виправданим використання й інших з'єднань, які за своїми характеристиками зможуть відповідати енергетично вигідним умовам у технологічній структурі реалізації бортової конверсії. У середовищі перспективного енергозабезпечення вітчизняного транспорту представляється економічно виправданим розвиток виробництва моторного палива із твердої нехарчової біомаси (деревини та інших рослинних продуктів), у першу чергу, у регіонах, віддалених від місць видобутку та переробки нафти, що мають необмежені (поновлювані) місцеві запаси даного сировинного продукту. Це дозволить створювати стійку паливно-енергетичну базу, що практично не залежить від вуглеводневого палива, що привозять.

Література

1. Калетнік Г. М. Розвиток ринку біопалив в Україні / Г.М. Калетнік. К. : Аграрна наука, 2008. – 464 с.
2. Шульман Р. Ф. Энергосберегающая энциклопедия биотопливных технологий и альтернативных источников энергии / Р. Ф. Шульман. К. : Украинский биоэнергетический фонд, 2006. – 560 с.
3. Fomin V.M., Makunin A.V. Thermo chemical recovery of heat contained in exhaust gases of internal combustion engines (a general approach to the problem of recovery of heat contained in exhaust gases) // *Theoretical foundations of chemical engineering*. Vol.43. No 5. 2009.– p. 834–840.
4. Bridgwater A.V., Peacocke G.V. Flash pyrolysis for biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No 4. 2000.– p. 1–73.
5. Трегобчук В.І. Ресурсно-екологічна складова національної безпеки України. // *Економіка України*. – 2002. – № 2. 4–15 с.
6. Sangeeta, Sudheshna Moka, Maneesha Pande, Monika Rani, Ruchi, Gakhar Madhur, Sharma Jyoti, Rani Ashok, N.Bhaskarwar Alternative fuels: An overview of current trends and scope for future // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol.32, April 2014, P. 697–712.
7. H.Stančin, H.Mikulčić, X.Wang, N.Duić A review on alternative fuels in future energy system // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 128, August 2020, P. 109–117.
8. M. Prussi, N. Scarlat, M. Acciaro, V. Kosmas Potential and limiting factors in the use of alternative fuels in the European maritime sector // *J Clean Prod*. 2021 Apr 1; 291: 125849.
9. Редзюк А.М., Бейко О.А., Устименко В.С. Вплив якості моторних палив на екологічні показники КТЗ, удосконалення нормативних вимог до моторних палив. // *Автомобільний транспорт України: стан, проблеми, перспективи розвитку: монографія*. Київ: ДП «ДержавтотрансНДІпроект», 2015. С. 314–329.
10. Грабова Т.Л. Альтернативне відновлювальне джерело енергії – біодизельне паливо з ріпаку : монографія. Харків. 2016. №16. С. 30–31.
11. Пришляк Н. В., Токарчук Д. М., Паламаренко Я. В. Забезпечення енергетичної та екологічної безпеки держави за рахунок біопалива з біоенергетичних культур і відходів. Вінниця: ТОВ “Консоль”, 2019. 248 с.
12. Lukas Popp, Karsten Müller Technical reliability of shipboard technologies for the application of alternative fuels // *Energy, Sustainability and Society* vol. 11, Article number: 23 2021.

Bibliography (transliterated)

1. Kaletnik G.M. Rozvitok rinku biopaliv v Ukrayini / G.M. Kaletnik. K. : Agrarna nauka, 2008. – 464 p.
2. Shulman R. F. Energosberegayuschaya entsiklopediya biotoplivnyih tehnologiy i alternativnyih istochnikov energii / R.F. Shulman. K. : Ukrainskiy bioenergeticheskiy fond, 2006. – 560 p.

3. Fomin V.M., Makunin A.V. Thermo chemical recovery of heat contained in exhaust gases of internal combustion engines (a general approach to the problem of recovery of heat contained in exhaust gases) // *Theoretical foundations of chemical engineering*. Vol.43. No 5. 2009.– p. 834–840.
4. Bridgwater A.V., Peacocke G.V. Flash pyrolysis for biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No 4. 2000.– p. 1–73.
5. Tregobchuk V.I. Resursno-ekologichna skladova natsionalnoyi bezpeki Ukraini. // *Ekonomika Ukraini*. – 2002. – # 2. 4–15 p.
6. Sangeeta, Sudheshna Moka, Maneesha Pande, Monika Rani, Ruchi, Gakhar Madhur, Sharma Jyoti, Rani Ashok, N.Bhaskarwar Alternative fuels: An overview of current trends and scope for future // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol.32, April 2014, R. 697–712.
7. H.Stančin, H.Mikulčić, X.Wang, N.Duić A review on alternative fuels in future energy system // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 128, August 2020, P. 109–117.
8. M. Prussi, N. Scarlat, M. Acciaro, V. Kosmas Potential and limiting factors in the use of alternative fuels in the European maritime sector // *J Clean Prod*. 2021 Apr 1; 291: 125849.
9. Redzyuk A.M., Beyko O.A., Ustimenko V.S. Vpliv yakosti motornih paliv na ekologichni pokazniki KTZ, udoskonalennya normativnih vimog do motornih paliv. // *Avtomobilniy transport Ukraini: stan, problemi, perspektivi rozvitku: monografiya*. Kiyiv: DP «DerzhavtotransNDIproekt», 2015. P. 314–329.
10. Grabova T.L. Alternativne vidnovlyuvalne dzherelo energiyi – biodizelne palivo z ripaku : monografiya. Harkiv. 2016. #16. P. 30–31.
11. Prishlyak N. V., Tokarchuk D. M., Palamarenko Ya. V. Zabezpechennya energetichnoyi ta ekologichnoyi bezpeki derzhavi za rahunok biopaliva z bioenergetichnih kultur i vidhodiv. Vinnitsya: TOV “Konsol”, 2019. 248 p.
12. Lukas Popp , Karsten Müller Technical reliability of shipboard technologies for the application of alternative fuels // *Energy, Sustainability and Society* vol. 11, Article number: 23 2021.

Сінкевич І.В., Мардупенко О.О.

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ВИДІВ ПАЛИВА

У статті приводяться результати порівняльного аналізу та досвідченої апробації ефективності технологічних процесів по переробці деяких видів альтернативних енергоносіїв у паливо для транспортних двигунів.

Накопичений дослідницький досвід в області розробок бортових систем конверсії (реакторів) традиційних моторних палив показує, що рівень їх технічної та технологічної складності непорівнянний с еколого-економічним ефектом від застосування в енергоустановці АТЗ. Високий температурний рівень процесу переробки цих палив обумовлює необхідність додаткових витрат енергії на організацію конверсійного процесу (наприклад, спалювання частини палива на підтримку необхідного теплового режиму роботи в термохімічних реакторах), а присутність з'єднань сірки в моторному паливі виключає можливість використання вискоефективних каталізаторів. Крім того,

великий відносний зміст інертних (негорючих) компонентів у складі цільових продуктів конверсії створюють додаткові складності при їх спалюванні у двигуні. У загальному виді, вибір прийняттого альтернативного носія енергії як сировинного продукту для виробництва моторного палива є компромісом, що враховують його енергетичну цінність, температурні умови конверсії, спектр газів, що утворюються при конверсії, вартість, наявність сировинної бази, можливість адаптації до умов АТЗ і ін. З комплексу розглянутих вище факторів можна зробити висновок про те, що на сьогоднішній день метанол є одним з найбільше енергетично вигідних джерел дешевого й ефективного водневмісного палива для двигунів АТЗ. Слід відмітити, що в майбутньому у світі розвитку технологій і відповідних сировинних баз може виявитися економічно виправданим використання й інших з'єднань, які за своїми характеристиками зможуть відповідати енергетично вигідним умовам у технологічній структурі реалізації бортової конверсії. Це дозволить створювати стійку паливно-енергетичну базу, що практично не залежить від вуглеводневого палива, що привозять.

Ключові слова: конверсія, термохімічна переробка, процес парціального окиснення, пиролиз, газифікація біомаси.

Синкевич І.В., Мардупенко А.А.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА

В статье приводятся результаты сравнительного анализа и опытной апробации эффективности технологических процессов по переработке некоторых видов альтернативных энергоносителей в топливо для транспортных двигателей.

Накопленный исследовательский опыт в области разработок бортовых систем конверсии (реакторов) традиционных моторных топлив показывает, что уровень их технической и технологической сложности несравним с эколого-экономическим эффектом от применения в энергоустановке АТС. Высокий температурный уровень процесса переработки этих топлив обуславливает необходимость дополнительных затрат энергии на организацию конверсионного процесса (например, сжигание части топлива в поддержание необходимого теплового режима работы в термохимических реакторах), а присутствие соединений серы в моторном топливе исключает возможность использования высокоэффективных катализаторов. Кроме того, большое относительное содержание инертных (негорючих) компонентов в составе целевых продуктов конверсии создают дополнительные сложности при их сжигании в двигателе. В общем виде выбор приемлемого альтернативного носителя энергии как сырьевого продукта для производства моторного топлива является компромиссом, учитывающим его энергетическую ценность, температурные условия конверсии, спектр образующихся при конверсии газов, стоимость, наличие сырьевой базы, возможность адаптации к условиям АТС и др. Из комплекса рассмотренных выше факторов можно заключить, что на сегодняшний день метанол является одним из наиболее энергетически выгодных источников дешевого и эффективного водосодержащего топлива для двигателей АТС. Следует отметить, что в будущем в мире развития технологий и соответствующих сырьевых баз может оказаться экономически оправданным использование и других соединений, которые по своим характеристикам смогут отвечать энергетически выгодным условиям в

технологической структуре реализации бортовой конверсии. Это позволит создавать устойчивую топливно-энергетическую базу, что практически не зависит от привозимых углеводородного топлива.

Ключевые слова: конверсия, термохимическая переработка, процесс парциального окисления, пиролиз, газификация биомассы.

Sinkevich I.V., Mardupenko O.O.

ANALYSIS OF ALTERNATIVE FUEL PROCESSING TECHNOLOGIES

The article presents the results of a comparative analysis and experimental testing of the efficiency of technological processes for the processing of some types of alternative energy sources into fuel for transport engines.

The accumulated research experience in the development of on-board conversion systems (reactors) of traditional motor fuels shows that the level of their technical and technological complexity is incomparable with the ecological and economic effect of their use in an RTS power plant. The high temperature level of the processing of these fuels necessitates the need for additional energy expenditure for the organization of the conversion process (for example, burning part of the fuel to support the necessary thermal regime of operation in thermochemical reactors), and the presence of sulfur compounds in motor fuel excludes the possibility of using highly efficient catalysts. In addition, the large relative content of inert (non-combustible) components in the composition of the target conversion products create additional difficulties when they are burned in the engine. In general, the choice of an acceptable alternative energy carrier as a raw product for the production of motor fuel is a compromise that takes into account its energy value, temperature conditions of conversion, the spectrum of gases formed during conversion, cost, availability of raw materials, the possibility of adaptation to the conditions of the RTS, etc. From the set of factors considered above, it can be concluded that today methanol is one of the most energetically beneficial sources of cheap and efficient hydrogen-containing fuel for RTS engines. It should be noted that in the future, in the world of technology development and the corresponding raw material bases, it may be economically justified to use other compounds, which, according to their characteristics, will be able to meet the energetically favorable conditions in the technological structure of the on-board conversion implementation. This will allow creating a stable fuel and energy base, which practically does not depend on the imported hydrocarbon fuel.

Keywords: conversion, thermochemical processing, partial oxidation process, pyrolysis, gasification of biomass.

Ilyunin O., Cand. of Eng. Sc., sr. lecturer, Khodak M., PhD student,
Yurchenko O., master student, Sapeha O., master student

FUZZY ESTIMATION PROCEDURE OF THE CONCENTRATION OF THE COMPONENTS OF A SULFURIC ACID PICKLING SOLUTION

Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv

Keywords: classifier, fuzzy c-means method, computer vision, membership function, solution's component, concentration

The task of many technological processes (TP) is to maintain the optimal level of concentration of the individual components of the working solutions. The lack of operational and objective information about the change in the composition leads to a decrease in productivity, overspending of solutions, and often to an emergency stop of the equipment. Similar problems arise in the following processes: heating of circulating water in district heating and formation of deposits on heat exchange plates, sedimentation of ferrous sulfate monohydrate in the bath and on heat exchange plates of continuous pickling lines in metallurgy. Sulfuric acid is one of the most important industrial acids with a production volume of more than 190 million tons per year with an annual growth of about 1.8% [1]. One common process in metallurgy is steel pickling and descaling. Moreover, the number of enterprises using sulfuric acid exceeds the number of enterprises using other acids [2]. Sulfuric acid pickling wastes include sludge, acidic water, ferrous sulfates, metal salts and spent acid. Pickling sludge is the most hazardous waste according to the EPA [3]. In continuous pickling lines for carbon steel, solutions have to be regenerated in large volumes or discharged into process water for neutralization, followed by water treatment and preparation of a new fresh solution. All these activities increase the operational, resource and energy costs of the process, as well as pollute agricultural areas: they acidify and saline the soil. The process of continuous sulfuric acid pickling of carbon steel is carried out on a pickling line consisting of several pickling baths. The process medium is a pickling solution, which is dilute sulfuric acid. The pickling solution removes oxides and other impurities, but also partially dissolves the steel surface. Therefore, it is necessary to control such process parameters as holding time, temperature and composition of the pickling solution in the baths. At present, the heating of the pickling solution in special plate heat exchangers with the regulation of its temperature is a progressive trend in sulfuric acid pickling [4–6].

Controlling the composition of pickling solution components in pickling baths is a complex task, directly related to the final quality of the pickled steel strip and the efficiency of the pickling line. Fuzzy systems (FSs) originated from the fuzzy set theory proposed by Zadeh in 1965 [7], which are based on fuzzy rules. As soft computing techniques, FSs have achieved great success in dealing with numerous problems of uncertainty, such as the prediction of the irrigation water infiltration rate [8], the seismic vulnerability assessment of buildings [9–11], the automatic classification of crop disease images [12], etc. FSs are more interpretable and intuitive methods that can match any set of input–output data by each fuzzy rule [13].

Numerous mathematical models of salt crystallization in solutions often do not allow one to determine the course of the process with sufficient accuracy, although they take into

account additional factors of deposit accumulation with an increase in the number of deposit crystallization centers [14]. The main drawback of these models is the absence in each case of sufficient information about the values of the concentrations of the individual components of the solution. The existing methods and equipment for monitoring the composition of solutions require additional laboratory analysis with mandatory operational personal participation or are not universal enough in terms of the composition of solutions. Currently, methods of direct chemical titration and non-destructive testing (NDT) or non-contact methods are used to measure the maximum permissible concentration (PC) of salts in a pickling solution. The electrical NDT method, with high sensitivity and relative simplicity of instrumental implementation, is one of the most informative. Opportunities for operational control of the concentration of electrolytes in solutions (which are a solution of ferrous sulfate in sulfuric acid) opens up a direct measurement of electrical conductivity. But existing analyzers are designed to measure pickling with hydrochloric acid, which is a fairly stable ternary salt system. The analyzers allow to measure the total pH in the temperature range of the solution $T=5\div 80$ °C, but do not allow to determine the concentration of the solution components separately in an aggressive sulphate environment.

In the case of sulfuric acid pickling, one of the main problems is the presence of $FeSO_4$ salts in the pickling solution in three forms: $FeSO_4\cdot 7H_2O$, $FeSO_4\cdot 4H_2O$, $FeSO_4\cdot H_2O$. Ferrous sulfate salts are formed as a result of the reaction of carbon steel mill scale and its iron part with sulfuric acid. The use of exact analytical relationships to predict this process is not always correct. Ferrous sulfate heptahydrate $FeSO_4\cdot 7H_2O$ and iron sulfate monohydrate $FeSO_4\cdot H_2O$ have the main influence on the process of sulfuric acid pickling. As the acid content in the pickling solution decreases, the content of iron sulfates increases accordingly. With the addition of sulfuric acid, the pickling process continues, but the content of iron sulfates increases. Under certain conditions of temperature and concentration, the pickling solution will contain only the allowable amount of dissolved salts, otherwise the excess will begin to crystallize. At the metallurgical enterprises of Ukraine, a solution of sulfuric acid with a concentration of up to 20÷24 % and a solution temperature range of $T=85\div 98$ °C is traditionally used as a pickling solution. In this range of parameters, the total presence of $FeSO_4$ salts in the pickling solution is set by the technological regulation at the level of 15 %, and the presence of $FeSO_4\cdot H_2O$ is regulated by the limit of 4 %, which will lead to the maximum pickling rate. During sulfuric acid pickling, conditions may arise when ferrous sulfate crystals will change from one type to another. The phase transition [15] of ferrous sulfate heptahydrate (transparent green large crystals, soluble in hot water) to ferrous sulfate monohydrate (very fine white cement-like precipitate, insoluble) begins when the temperature of the solution reaches $T = 80$ °C and leads to precipitation of the monohydrate on heat exchange surfaces heat exchangers or heating elements of pickling baths, bath walls, etc., which makes the pickling process difficult or abends enough.

Among modern non-contact systems for determining the composition, ultrasonic seemed to be ideal. But in the case of sulfuric acid pickling, this method has a drawback. Ultrasonication can cause crystallization of salts in the pickling solution to be about a hundred times more intense than under normal conditions, and can lead to unpredictable formation of $FeSO_4$ *n*-hydrates, which significantly reduces the quality of the pickling solution.

Effective control of continuous technological processes is possible only on the basis of the creation of more accurate models and methods, which must be insensitive to significant noise and measurement errors. Such requirements are met by intelligent methods for monitoring and identifying dynamic systems that are operated with significant uncertainty about the characteristics of the object and the environment, based on the combination of the principles

of artificial neural networks and fuzzy control theory. Various aspects of the intellectual identification of objects and their parameters were studied. However, there are three challenges at least in developing optimal FSs through the analysis of the research status:

- optimizing FSs to achieve higher accuracy and faster convergence is now worthy of in depth study;

- the number of fuzzy rules increases exponentially with the dimensionality of the input, which leads to the computation not being able to be completed within a reasonable time. Hence, it is difficult for FSs to deal with high-dimensional problems;

- as the number of fuzzy rules increases, the interpretability of FSs will be affected. Therefore, how to solve the high-dimensional problem on the basis of ensuring better interpretability is one of the current bottlenecks. In recent years, great efforts have been made to improve FSs [16].

The adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) formed by the gradient descent (GD) algorithm plus least squares estimation (LSE) has been widely applied in national energy demand forecasting [17], geographic temperature forecasting [18], and so on. The SC-ANFIS is proposed in this paper, which applies subtractive clustering (SC) to construct a Sugeno fuzzy inference system in the ANFIS. The SC-ANFIS can effectively avoid the combinatorial explosion of fuzzy rules when the dimensionality of the input is very high. In addition, the fuzzy rules generated by SC are more consistent with the data than those obtained without clustering. The input space can be divided appropriately, and the number of membership functions (MFs) and the parameters for each input domain can be reasonably determined [19]. Two methods to construct fuzzy inference systems are known and used well:

- fuzzy *c*-means clustering;
- grid partitioning [20].

Relevant studies have demonstrated that the performance of the Gaussian MF is better than others in many nonlinear complex problems [21, 22]. In view of the foregoing, the present paper is devoted to development of an inexpensive intelligent method for identifying the composition of technological liquid solutions based on fuzzy *c*-means clustering (FCM). The system is considered as one of the ways to control the concentration of $FeSO_4$ in the pickling solution and the consumption of sulfuric acid for the process of continuous pickling of carbon steel. The development of methods for monitoring the PC of iron sulfate salts is relevant for conducting the pickling process with maximum efficiency.

There are no reliable and fully automated methods in the task of selective color segmentation yet. To solve them in a natural way, fuzzy soft approximations can be used [23]. Ferrous sulfate salts which affect the quality of the pickling solution are presented as three compounds [24] (see Table 1).

Table 1 – Color classifier of $FeSO_4$ *n*-hydrates

<i>k</i>	Chemical formula	Formation temperature, °C	Color cluster	LR-interval estimation of RGB - code of color		
				<i>R</i> _{<i>L-R</i>}	<i>G</i> _{<i>L-R</i>}	<i>B</i> _{<i>L-R</i>}
1	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	21<	clearly green	81÷145	147÷183	81÷111
2	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	>= 21	green	0÷2	128÷125	64÷82
3	$FeSO_4 \cdot 1H_2O$	>= 80	white	245÷255	245÷255	245÷255

For definite values of bath temperature and pickling liquor flow rate through heat exchangers the concentration change dc of $FeSO_4$ influences on pickling line processing efficiency. These changes estimated with fuzzy intervals are significant disturbance factors of uncertainty for the process. This dynamic process may be characterized with monotonic function $C_{FeSO_4}(t)$ non-decreasing on interval $(0; t_0)$ and limited with the value $sup(c(t)) = c$. If summary PC of $FeSO_4 \cdot nH_2O$ in liquor reaches $C_{FeSO_4}(t_0) = c$, the system becomes ineffective or stops abnormally. The control action for such state is the solution refreshment. The part of liquor is regenerated in unit and fresh regenerated pickling solution is supplied to bath till reaching scheduled $C_{FeSO_4}(t_0 + \Delta t_r) = c_0$. The proposed approach saves the solution in process up to 25%, reducing the harmful emission and working solution consumption.

The process still is effective in case PC of H_2SO_4 belongs to interval $C_{H_2SO_4} = (a'; a)$ and becomes ineffective or stops in case PC reaches value $C_{H_2SO_4} = b$. Segments X1, X2, X3 in Fig. 1 represent an integrated assessment of savings flow solution. Control actions are generated on the base of monitored $c(t)$ values (partial or complete refreshment or full update of pickling bath solution, heat exchanger cleaning with turning on the back-up one). The modeled object is represented as a black box, characterized by a lack of information about what physical phenomena is happening inside itself [25].

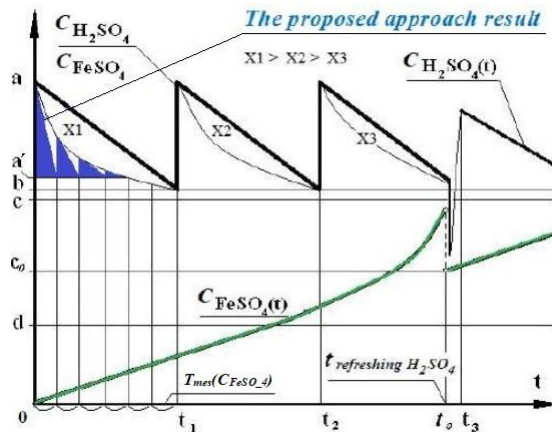


Figure 1 – Pickling solution refreshment

The development of the production model is the formation of the rule set R with a minimum number k that describe a mapping of its inputs (the vector X_n) to the output Y , which will provide the most accurate approximation of the real system in the sense of average absolute error [26]. Each of k rules specify some fuzzy point in the display space defined Cartesian product $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n \times Y$ in the next form:

$$\begin{aligned}
 R_1: & \text{ IF } (x_1 \approx a_1) \text{ AND } (x_2 \approx a_2) \dots \text{ AND } (x_n \approx a_n) \text{ THEN } (y_1 \approx b_1), \\
 & \dots \dots \dots \\
 R_k: & \text{ IF } (x_1 \approx z_1) \text{ AND } (x_2 \approx z_2) \dots \text{ AND } (x_n \approx z_n) \text{ THEN } (y_k \approx b_k).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

A fuzzy graph in the display space is formed from a set of fuzzy points. The mechanism of interpolation between points depends on the used tools of fuzzy logic. The approach of active salts concentration $c(t)$ measurements in the pickling bath based on fuzzy estimation of this value with using the classifier is proposed. In general, the problem of classification is to determine the size and location of the MFs of the individual classes in the feature space $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n$. The structure of each classifier string is presented below:

$$\langle CL, X, ST, R(Y, x) \rangle, \quad (2)$$

where CL – class label < color of the salts in the test solution volume >, X – < valid interval characteristic values in the Red-Green-Blue (RGB) color coordinate space >, ST – < area of the salts in the test solution volume >, $R(Y, x)$ – is a set (defined on the set X) of fuzzy interval estimations of Y – < values of parameters measured in series of N measurements of salt concentration >. The process of knowledge extracting about the object [27] is to obtain statistics of the measurement inputs – (X , ST and R) and output (c).

The proposed intelligent identification method is implemented in the production site of control of solution parameters in the following composition of technical means:

- developed software;
- light source of constant calibrated spectrum, which depends on the optical properties of the components of the solution placed under the cuvette;
- dispensers;
- a cuvette for a solution that is automatically washed before each measurement with a given period of $T_{mes} \leq 45$ min;
- digital photo-recorder-analyzer FESTO SBOC-Q for 6 million pixels (with a matrix of 1280 x 1024 pixels, shooting speed 150 frames/s) with a data channel (USB, RS-485, HDMI), which forms graphic image files of the pickling solution in the cuvette in graphic format.

After the time interval equal to $0.1 \cdot T_{mes}(C_{FeSO_4})$ (Fig.1), the dosed volume of the solution, circulating through the technological circuit "bath-heat exchanger-bath", is taken and placed in a cuvette. The solution dose is analyzed using an optical microscope and a digital camera that generates 2D graphic files in .JPG and .PNG format. These files are processed by the computer vision methods image identification system, developed in Open Source Computer Vision Library [28]. After recording the obtained measurements in the database to build a classifier, the same dose of the solution is analyzed by the dry residue method to obtain reference salt concentration values. The method of optical segmented color identification used in the system [29] was partly applied to instantaneously measure mineral concentrations in flotation froths and other stages of beneficiation processes [30]. The system of ferrous sulfates n -hydrates image identification according to color and occupied area has to analyze automatically the images and classify each pixel of the image according four objects ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 4H_2O$, $FeSO_4 \cdot H_2O$ and pickling solution background color). It calculates the volumetric parts of analyzed objects (%), their weight parts (%), and their surface area per unit of volume (cm^2/cm^3).

The system is able to analyze up to 256 images step by step, keep them in memory as a table and present these data as graphical plots for dispersion. Each from m measurements, that is equivalent to fixed state of pickling line, is a quantitative estimation V_k of the k -th hydrate presence: the surface occupied by appropriate color is calculated according to pixels with color code number $V_k(RGB)$ taking into account:

$$V_k = S_k \cdot V_k(RGB), \quad (3)$$

where $V_k(RGB)$ describes the membership of a pixel in the k -th color cluster according to the RGB code LR -interval (see Table 1) and takes the values 0 or 1 in the case of clear visibility of the color class; S_k – the number of pixels allocated to the k -th color cluster, defined by images analysis results. In general, during the setting of classifier the boundaries of the classes definition region can change in the space X_n . This leads to a situation where two

classes are almost identical and cannot be distinguished. The classical evaluation of an object x_j belonging to a specific i -cluster is the smallest Euclidean distance between estimated object and centers of classes c_i selection:

$$d_{ij} = \|x_j - c_i\| = [\sum (c_{l,i} - x_{l,j})^2]^{1/2}, \quad (4)$$

where $l=1, \dots, n$; c_i – is the coordinate of the cluster center relative to the axis Ox_l in space X_n ;

x_j – is the coordinate of the classified object relative to the Ox_l axis.

The prototype of Graphic User Interface (GUI) of FCM identification method of the process liquid solutions composition in Integrated Development Environment “Processing 3.0” based on C++ programming language under operation system Windows 10 using Open Source Computer Vision Library was developed. The presentation of GUI is illustrated in Fig. 2.

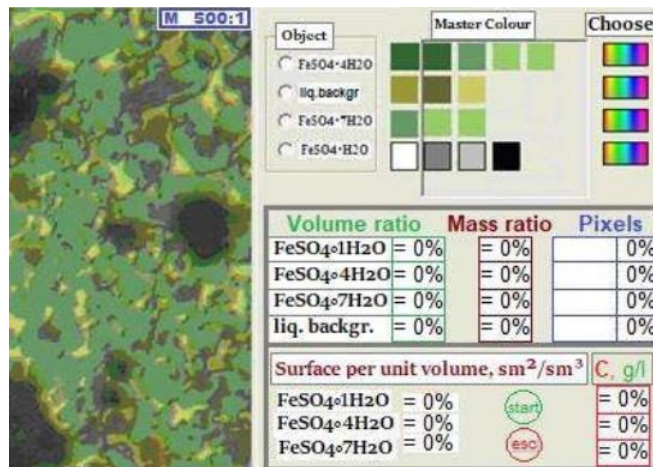


Figure 2 – The presentation of application GUI

On the basis of statistics estimates of distances it is possible to construct radial membership functions $V_k(RGB)$ [15], but it is not effectively in case of large dimension X_n . The proposed method uses a fuzzy classification with two-dimensional projections of multidimensional clusters [11]. Classes are clearly separated from each other and holding the classification is not difficult in our case. Simultaneously the test titration to measure $C_{FeSO_4}(t_i)$ and measurement of $V_k(t_i)$ are carried out at the t_i moment. Also l series of N_l reference measurements of concentration of the k -th salt $c_k(t_i)$ is made by gravimetric analysis of the dry residue with satisfactory accuracy δ_t .

On the base of statistical data on the state of salts in solution, obtained by the method of fuzzy classification, the membership functions $\mu(V_k(t))$ are formed. The membership function $\mu(x)$ establishes the accordance between actually measured values of $V_k(t)$ and value of $C_k(t)$, establishing next relations:

$$V_k \rightarrow C_k. \quad (5)$$

The algorithm of the FCM-method is well known, has positively proven itself in solving tasks of this type, and is not given in this paper in detail. The formation and configuration of the classifier is made under the following assumptions: the k -th salt is clearly related to the class on the basis of color, are known its footprint with a relative accuracy of 1 pixel to 10^6 pixels (feature digital camera FESTO SBOC-Q) and mass, the specific volumeresistance of mist in the test samples of dimensions. Given that the measurement accuracy of the inputparameter of 0.005%, is not difficult to split samples of measurements between clusters. Function $C_{FeSO_4}(t) = f(V_k(t))$ is considered to be one-dimensional, monotone and non-decreasing. Measurements are taken at equal time intervals. The configuring of classifier is based on a common clustering k -means method for one-dimensional case [26].

The number of clusters in each of the l series, consisting of N measurements, is determined empirically – according to the frequency of manifestations and by the modal number of input and output values in a series of measurements. Each element of the sample of measurements is included in the closest cluster. The inclusion of elements into clusters can be done on the basis of (4). The median (center) of the i -th cluster in the input coordinate of v is determined by the cumulative [28], taking into account all of the included elements according to the formula:

$$m_{v_i}(t) = 1/N_i \cdot \sum v_j(t), \quad i=1, \dots, l; j=1, \dots, N_i. \quad (6)$$

Three experimental series of a total elements number of 48 measurements (v_j, c_j) for $FeSO_4 \cdot H_2O$ at intervals of input values e_i – size of the interval in which the cluster lies, the medians of the input and output values were get. A series of n measurements forms a single cluster. As maximal close to v_i the i -th cluster is defined according to formula (4):

$$MIN(d_{ij}) = \| m_{v_j} - v_i \|, \quad j=1, \dots, l. \quad (7)$$

Representation of c_i^* in a neighborhood of a point $v_i = v_i \pm \Delta$ can be calculated by using Gaussian MFs according to the formula:

$$c_i^* = \sum c_j \cdot \exp [-(v_i - v_j)^2 / 2\Delta^2] / \sum \exp [-(v_i - v_j)^2 / 2\Delta^2], \quad (8)$$

where (v_j, c_j) – are the points of the real n measurements; $j=1, \dots, n$; Δ – configurable value of the variation of the cluster membership function, which typically assigns a value:

$$\Delta = 1/3 \cdot MIN \| m_{v_j} - v_i \|, \quad \Delta v_j \in (m_{v_j} - 0.5e_i; m_{v_j} + 0.5e_i), \quad (9)$$

where e_i – is the size of the interval in which the cluster lies. The calculation of the distance of the displacement of the clusters centers relatively to their positions in the previous cycle clustering ($t-1$) (by accident for the first time) is carried out in accordance with following expression:

$$dm_i(t) = \| m_i(t) - m_i(t-1) \|. \quad (10)$$

If the minimum offset dm_i does not satisfy the specified condition:

$$MIN (dm_i(t)) \leq \Delta_m, \quad i=1, \dots, k. \quad (11)$$

we will return to the allocation of elements to clusters. Otherwise, the adjustment of cluster centers m_i ends and moves to the next step. The condition (11) is not fulfilled and another iteration is carried out until the offset of values of the cluster centers will satisfy the accuracy requirements. Given the uneven distribution of cluster centers in the input space, as well as possible increasing the dimension of the model, it is appropriate to use Gaussian MFs [22] of formula (9):

$$\mu_{Vi}(x) = \exp [-(m_i - x)^2 / 2\Delta_i^2], \quad i=1, \dots, k. \quad (12)$$

In the absence of measurements in a neighborhood of the coordinate system origin the dummy cluster, completely excluding any element, is declared ($m_{V0} = 0.00$). The value of δ_i is chosen to be equal one-third the distance $|m_i - m_{i+1}|$ in the input space V in accordance to (9).

The exception (12) for the 1-st cluster is transformed in the asymmetric Gaussian function:

$$\mu_{V1}(v) = \exp [-(m_1 - v)^2 / 2(w\Delta_1' + (1-w)\Delta_1'')^2], \quad (13)$$

where $m_1 = m_{V1} = 25.33$; w – auxiliary Boolean variable of the next form:

$$w = \{1, 0\}, \quad w=1 \quad \square \quad v: 0 \leq v \leq m_1. \quad (14)$$

As a result of the clusters projection in the input space V $m_{V1} = 25.33$, $m_{V2} = 178$, $m_{V3} = 255.33$ are obtained. Output single-point MFs are defined in points $m_{C1} = 46.67$, $m_{C2} = 210.67$, $m_{C3} = 313$. The value $c(v)$ at the output of the fuzzy model is calculated by the formula (8). The membership functions of input and output parameters are presented in Fig.3.

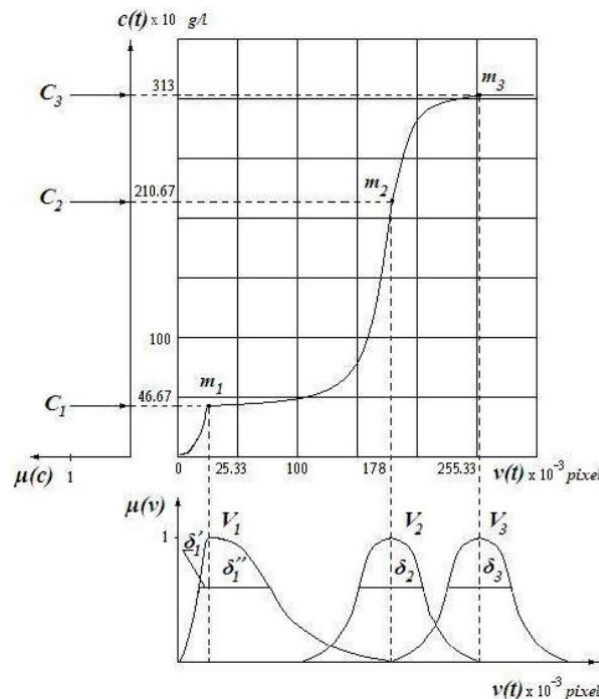


Figure 3 – Resulting fuzzy dependence of $c(v)$ the resulting clustering and membership functions

After definition of such dependencies for all kinds of salts from Table 1 and the de-

pendence of the form $c(V)$, we have the possibility to carry out the operational control of salts' PC, and indirectly to determine the dynamic changes in the concentration of pickling solution C_S with the recalculation of the mass of the SO_4 groups in $FeSO_4$ n -hydrates. Within the cluster, the integrated function (8) is implemented using Gaussian MFs by the FCM – method, v_i and v_{i-1} are accepted as the centers of neighboring classes. The current value of $v(t) = x$, obtained during the execution of TP, belong to the i -th class by the criterion of the minimum Euclidean distance from the estimated object to the center of the i -th cluster – v_i .

Simultaneous accounting of the number of pixels of certain colors using computer vision tools corresponding to different types of salts in a solution makes it possible to fuzzy estimate the concentrations of several components of the solution at the same time. The proposed approach is based on measuring changes in the physical properties of solutions caused by the change in the concentration of the individual components. The obtained dependencies can form the basis of software converter for fuzzy estimation of the concentration of salts in solution.

It should be noted, that the greatest influence on the process has a change in the concentration of $FeSO_4 \cdot H_2O$. Approbation of the proposed procedure showed the following result [31]: acid consumption for the pickling process was reduced from 1230 to 976 kg/h approximately while maintaining the same capacity of the pickling line.

The model for this type of monohydrate must take into account the errors associated with the presence of measurement noise. The following is proposed for this purpose. The range of initial values of the monohydrate $FeSO_4 \cdot H_2O$ concentration C is divided into segments having the same width, due to the required accuracy of measurements δ_{C1} . The formation of the neurofuzzy model is carried out based on the results of experimental serial measurements in M reference points of the model – cluster centers (V_n, C_n) with uniform sampling step and segments of values $((n-1)\delta_{C1}, n\delta_{C1})$, $n=1,2,\dots,M$, where M is estimated as:

$$M = [C_n / \delta_{C1}]. \quad (15)$$

Fuzzy sets C_n , formed at the output of the model in the process of data accumulation are replaced by singletons (cluster medians), which coincide with the modal values $C_1 = \delta_{C1}$, $C_2 = 2\delta_{C1}, \dots, C_n = n\delta_{C1}$, to the maximum allowable value according to the process requirements:

$$C_n = \sup(c(t)) = c_0. \quad (16)$$

After adaptation, the presented procedure can also be used for evaluation of the rolled steel surface treatment quality by the number of areas of different colors defects at the exit of the pickling line. Also, it is planned to be applied the proposed procedure to build a coolant supply flow controller to control the temperature of the solution: class medians are built at reference points with known parameters of the flow valves.

Bibliography

1. Breuer, D., Heckmann, P., Gusbeth, K. et al. "Sulfuric acid at workplaces – applicability of the new Indicative Occupational Limit Value to thoracic particles." *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012):440–445.

2. Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operation, EPA Technology Transfer Capsule Report, EPA-625/2-78-017, 30 p. URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe>.
3. Sulfuric Acid and Ferrous Sulfate Recovery from Waste Pickling Liquor, EPA Technology Transfer Capsule Report, EPA-660/2-73-032, 82 p.
4. European Commission, Reference Document on Best Available Techniques for the Ferrous Metals Processing Industry, December, 2001, 538 pp.
5. Kapustenko, P., Perevertaylenko, A., Khavin, G., Arsenyeva, O. "Graphite Plate Heat Exchangers as Energy Saving Tool for Corrosive Media Duties." Chemical Engineering Transactions, Vol. 12, ICHEAP'08/PRES'07, Milano: Elioticinese Service Point Srl., 2007, pp.219-224.
6. Martines, S., Marelli, S. "Modernisation of Pickling lines at the Magnitogorsk." Irons & Steel Works, 12 (2006): 233-236.
7. Zadeh, L.A. Fuzzy sets. Inf. Control. 1965, 8, 338-353.
8. Mattar, M.A.; El-Marazky, M.S.; Ahmed, K.A. Modeling sprinkler irrigation infiltration based on a fuzzy-logic approach. Span. J. Agric. Res. 2017, 15, 1-10.[9] Harirchian, E.; Lahmer, T. Improved Rapid Assessment of Earthquake Hazard Safety of Structures via Artificial Neural Networks. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020, 897, 012014.
9. Harirchian, E.; Jadhav, K.; Kumari, V.; Lahmer, T. ML-EHSAPP: a prototype for machine learning-based earthquake hazard safety assessment of structures by using a smartphone app. Eur. J. Environ. Civ. Eng. 2021, 3, 1-21.
10. Harirchian, E.; Lahmer, T. Improved Rapid Assessment of Earthquake Hazard Safety of Structures via Artificial Neural Networks. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020, 897, 012014.
11. Harirchian, E.; Hosseini, S.E.A.; Jadhav, K.; Kumari, V.; Rasulzade, S.; Işık, E.; Wasif, M.; Lahmer, T. A review on application of soft computing techniques for the rapid visual safety evaluation and damage classification of existing buildings. J. Build. Eng. 2021, 43, 102536.
12. Fan, T.; Xu, J. Image Classification of Crop Diseases and Pests Based on Deep Learning and Fuzzy System. Int. J. Data Warehous. Min. 2020, 16, 34-47.
13. Li, J.S.; Gong, Z.T. SISO intuitionistic fuzzy systems: IF-t-norm, IF-R-implication and universal approximators. IEEE Access. 2019, 7, 70265-70278.
14. Bansal, B., Cheng, X.D., Muller-Steinhagen, H. "Analysis of "classical" deposition rate low for crystallization fouling." Chemical Engineering and Processing 47 (2008): 1201-1210.
15. Hasler, F., The Whys and Hows of Sulfuric Acid Pickling and Recovery, Esco Engineering, 1992, revised February 1995, 61 pp.
16. Cui, Y.Q.; Wu, D.R.; Huang, J. Optimize TSK Fuzzy Systems for Classification Problems: Minibatch Gradient Descent with Uniform Regularization and Batch Normalization. IEEE Trans. FS. 2020, 28, 3065-3075.
17. Panapakidis, I.P.; Dagoumas, A.S. Day-ahead natural gas demand forecasting based on the combination of wavelet transform and ANFIS/genetic algorithm/neural network model. Energy. 2017, 118, 231-245.
18. Kisi, O.; Demir, V.; Kim, S. Estimation of long-term monthly temperatures by three different adaptive neuro-fuzzy approaches using geographical inputs. J. Irrig. Drain. Eng. 2017, 143, 04017052. J. Intell. Eng. Informatics. 2020, 8, 374.

19. Abdolkarimi, E.S.; Mosavi, M.R. Wavelet-adaptive neural subtractive clustering fuzzy inference system to enhance low-cost and high-speed INS/GPS navigation system. *GPS Solut.* 2020, 24, 1–17.
20. Mola, M.; Amiri-Ahouee, R. ANFIS model based on fuzzy C-mean, grid partitioning and subtractive clustering to detection of stator winding inter-turn fault for PM synchronous motor. *Int. Trans. Electr. Energy Syst.* 2021, 31, e12770.
21. Yilmaz, M.; Arslan, E. Effect of the Type of Membership Function on Geoid Height Modelling with Fuzzy Logic. *Surv. Rev.* 2008, 40, 379–391.
22. Sambariya, D.K.; Prasad, R. Selection of Membership Functions Based on Fuzzy Rules to Design an Efficient Power System Stabilizer. *Int. J. Fuzzy Syst.* 2017, 19, 813–828.
23. Jiří Močkoř, Petr Hurtík, Approximations of fuzzy soft sets by fuzzy soft relations with image processing application, May 2021, *Soft Computing* 25(13):1-11. doi:10.1007/s00500-021-05769-3.
24. de Busin, P.J.W., Viganico, E.M., de Almeida Silva R. et al. “Production of ferrous sulfate from steelmaking mill scale.” *International Journal of Scientific and Engineering Research* 5(4) (2014): 353–359.
25. Babuska, R, Verbruggen, H. B., A new identification method for linguistic fuzzy models, in: *Proc. of the International Conference FUZZ-IEEE/IFES’95, Yokohama, Japan, 1995*, pp. 905–912.
26. Piegat, A., *Fuzzy Modeling and Control*, Springer-Verlag Company, Heidelberg, 2011.
27. Preuss, H.P., Tresp, V. “Neuro-Fuzzy Control.”, *Automatisierungstechnische Praxis* 36 (5), (1994): 10–24.
28. URL: <https://opencv.org/>.
29. Xiong, N., Shen, Y., Yang, K. et al. Color sensors and their applications based on real-time color image segmentation for cyber physical systems. *J Image Video Proc.* 2018, 23 (2018). doi.10.1186/s13640-018-0258-x.
30. JW Oestreich, WK Tolley, DA Rice, “The development of a color sensor system to measure mineral compositions.” *Minerals Engineering* 8 (1995) 31–39. doi.10.1016/0892-6875(94)00100-Q.
31. Bezsonov O., Ilyunin O., Kaldybaeva B., Selyakov O., Perevertaylenko O., Khusanov A., Rudenko O., Udovenko S., Shamraev A., and Zorenko V. “Resource and Energy Saving Neural NetworkBased Control Approach for Continuous Carbon Steel Pickling Process.” *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* 7 (2019) 275–292. doi.10.13044/j.sdewes.d6.0249.

УДК 004.896

Льонін О.О., к.техн.н., ст.викл., Ходак М.В., аспірант,
Юрченко О.В., студент магістр., Сапега О.А., студент магістр.

МЕТОД НЕЧІТКОЇ ОЦІНКИ КОНЦЕНТРАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ ТРАВІЛЬНОГО РОЗЧИНУ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Стаття присвячена питанню визначення рівня концентрації окремих компонентів робочих розчинів. Актуальність теми полягає в тому, що деякі домішки в розчинах (наприклад, при травленні сталі) неможливо вимірювати в автоматичному режимі, що знижує ефективність технологічного процесу і збільшує навантаження на ділянку реге-

нерації розчину. Також домішки є шкідливими відходами для навколишнього середовища та людини.

Розробка методу оперативного контролю складу компонентів травильного розчину травильних ваннах є основним завданням роботи. Дано докладне обґрунтування вибору математичного апарату методу. Процес нечіткої ідентифікації складу компонентів здійснюється за кількістю пікселів з певними цифровими кольорними RGB-кодами з цифрових зображень контрольних доз розчину. Описано набір технічних засобів забезпечення методу для практичної реалізації в технологічному процесі. Представлений прототип графічного інтерфейсу користувача (GUI) запропонованого методу ідентифікації складу технологічних рідких розчинів, розроблений в інтегрованому середовищі Processing 3.0 з використанням додатків відкритої бібліотеки Open Source Computer Vision Library.

Запропоновано методику вилучення експериментальних даних для наповнення бази нечіткого класифікатора опорними точками моделі. Суть її полягає в одночасних вимірах концентрації компонент травильного розчину класичними методами титрування і сухих залишків і пропонуваним методом з кроком, що дорівнює регламентованій точності. Наведено результати апробації запропонованого методу.

Представлена методика отримання нечіткого класифікатора може бути використана для розробки IT-інструментів оперативного контролю складу різних рідких розчинів з непрозорими кольоровими компонентами і кольорної ідентифікації дефектів різних плоских поверхонь за умови їх кольорної помітності і визначення меж RGB-інтервалів оцінок кольору окремих компонент (дефектів).

Ключові слова: класифікатор, метод нечітких середніх, комп'ютерний зір, функція належності, компонент травильного розчину, концентрація.

Илюнин О.О., к.техн.н., ст.преп., Ходак М.В., аспірант,
Юрченко А.В., студент магістр., Сапега А.А., студент магістр

МЕТОД НЕЧЕТКОЙ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ТРАВИЛЬНОГО РАСТВОРА

Статья посвящена вопросу определения уровня концентрации отдельных компонентов рабочих растворов. Актуальность темы заключается в том, что некоторые примеси в растворах (например, при травлении стали) не представляется возможным измерять в автоматическом режиме, что снижает эффективность технологического процесса и увеличивает нагрузку на участок регенерации раствора. Также примеси являются вредными отходами для окружающей среды и человека.

Разработка метода оперативного контроля состава компонентов травильного раствора в травильных ваннах является основной задачей работы. Дано подробное обоснование выбора математического аппарата метода. Процесс нечеткой идентификации состава компонентов осуществляется по количеству пикселей с определенными цифровыми цветовыми RGB-кодами из цифровых изображений контрольных доз раствора. Описан набор технических средств обеспечения метода для практической реализации в технологическом процессе. Представлен прототип графического пользовательского интерфейса (GUI) предлагаемого метода идентификации состава технологических жидких растворов, разработанный в интегрированной среде Processing 3.0 с использованием приложений открытой библиотеки Open Source Computer Vision Library.

Предложена методика извлечения экспериментальных данных для наполнения

базы нечеткого классификатора опорными точками модели. Суть ее состоит в одновременных измерениях концентрации компонент травильного раствора классическими методами титрования и сухих остатков и предлагаемым методом с шагом, равным регламентированной точности. Приведены результаты апробации предлагаемого метода.

Представленная методика получения нечеткого классификатора может быть использована для разработки ИТ-инструментов оперативного контроля состава различных жидких растворов с непрозрачными цветными компонентами и цветовой идентификации дефектов различных плоских поверхностей при условии их цветовой различимости и определения границ RGB –интервалов оценок цвета отдельных компонент (дефектов).

Ключевые слова: классификатор, метод нечетких средних, компьютерное зрение, функция принадлежности, компонент травильного раствора, концентрация.

Ilyunin O.O., Khodak M.V., Yurchenko O.V., Sapeha O.A.

FUZZY ESTIMATION PROCEDURE OF OF THE CONCENTRATION OF THE COMPONENTS OF A SULFURIC ACID PICKLING SOLUTION

The article is devoted to the issue of determining the level of concentration of individual components of working solutions. The relevance of the topic lies in the fact that some impurities in solutions (for example, when pickling steel) cannot be measured automatically, which reduces the efficiency of the process and increases the load on the solution regeneration section. Also, impurities are hazardous waste for the environment and humans.

The development of a method for the operational control of the composition of the pickling solution components in pickling baths is the main task of the work. A detailed substantiation of the choice of the mathematical apparatus of the method is given. The process of fuzzy identification of the composition of the components is carried out by the number of pixels with certain digital color RGB codes from digital images of the control doses of the solution. A set of technical means for providing the method for practical implementation in the technological process is described. A prototype of a graphical user interface (GUI) for the proposed method for identifying the composition of technological liquid solutions, developed in the Processing 3.0 integrated environment using applications from the Open Source Computer Vision Library, is presented.

A technique for extracting experimental data for filling the base of a fuzzy classifier with model reference points is proposed. Its essence lies in simultaneous measurements of the concentration of the components of the pickling solution by classical methods of titration and dry residues and the proposed method with a step equal to the regulated accuracy. The results of approbation of the proposed method are presented.

The presented technique for obtaining a fuzzy classifier can be used to develop IT tools for the operational control of the composition of various liquid solutions with opaque colored components and color identification of defects in various flat surfaces, provided that they are color distinguishable and determine the boundaries of RGB - intervals for assessing the color of individual component (defects).

Keywords: classifier, fuzzy c-means method, computer vision, membership function, pickling solution's component, concentration

Наукове видання

Щоквартальний науково-практичний журнал

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

3'2022

Технічний редактор *К. О. Горбунов*

Підп. до друку 12.09.2022 р. Формат 60 × 84 1/8. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 6,1. Наклад 300 пр. 1-й з-д 1–50.
Зам. № . 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.