

ІТЕ ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Щоквартальний науково-практичний журнал

2'2023

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

Держвидання
Свідчення Міністерства інформації України
КВ № 3427 від 18.08.1998 р.
Свідчення 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. Горбунів, канд. техн. наук, доц., професор НТУ "ХПІ"

ЧЛЕНИ РЕДКОЛЕГІЇ:

О. П. Арсенєва, д-р техн. наук, професор, професор каф. АКІТ
ХНУМГ

В. С. Ведь, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ІТПА НТУ "ХПІ"

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

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

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

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

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

В. А. Мальяренко, 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
üniversitet, Будапешт, Угорщина

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

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

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

Мартін 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;
зарєєстрований 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. Tovazhnyansky, 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., Kharkov
National University of Municipal Economy named after O.M.
Beketova

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"

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

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 ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЙ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

<i>Курилець О. Г., Макидо О. Ю., Хованець Г. І., Васійчук В. О.</i> Використання гетерогенної системи фентона для очищення органовмісних стічних вод.....	3
<i>Селіхов Ю. А., Горбунов К. О., Самойлов А. В., Стасов В. А.</i> Аналітичний огляд сучасних нетрадиційних джерел енергії.....	15

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

<i>Малафасєв М. Т., Гапонова О. О.</i> Моделювання коливань молекул води з допомогою моделі двочастотного маятника в Ян-Теллерівському потенціалі.....	25
<i>Pyunin O., Khodak M., Pyrohov V., Pasholoc O., Tryhuba M., Serdiuk S.</i> Intelligent models for control of jet hydro-processing of rolled steel defects.....	45

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

<i>Дзевочко О. М., Подустов М. О., Дзевочко А. І., Пашко А. І.</i> Аналіз методів очищення відхідних газів від двооксиду сірки.....	57
<i>Бабіченко А. К., Кравченко Я. О., Бабіченко Ю. А., Красніков І. Л., Лисаченко І. Г.</i> Технологічний комплекс вторинної конденсації виробництв аміаку як об'єкт системного аналізу.....	68
<i>Лебедєва К. О., Черкашина Г. М., Савченко Д. О., Матюхов Д. В., Лебедєв В. В.</i> Вивчення біологічно-активних полімерних гідрогелів для регулювання водно- ліпідного балансу.....	77

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

<i>Ходаков О. Л.</i> Інноваційні технології проектування сучасного мінівінзаводу з урахуванням теруару для Піно Нуар.....	85
<i>Сторінка редколегії.....</i>	99

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» (протокол № 5 від 02.06.2023 р.)

Інтегровані технології та енергозбереження / Щоквартальний науково-практичний журнал. –
Харків : НТУ «ХПІ», 2023. – № 2. – 100 с.

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

© Національний технічний університет «ХПІ», 2023

Курилець О.Г.¹, к.техн.н., доцент, Макідо О.Ю.², к.техн.н., ст.наук.сп.,
Хованець Г.І.², к.хім.н., ст.наук.сп., Васійчук В.О.¹, к.техн.н., доцент

ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОГЕННОЇ СИСТЕМИ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНОВМІСНИХ СТИЧНИХ ВОД

¹ Національний університет "Львівська політехніка", Львів,

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, Львів

Ключові слова: гетерогенні системи Фентона, наноструктурований каталізатор, каталітичне окиснення, очищення молочних стоків, метиленовий синій (МС), хімічне споживання кисню (ХСК).

У зв'язку з обмеженою кількістю запасів прісної води на Землі (запас доступної прісної води на планеті становить всього 5–6 тис. м³ на душу населення) проблема охорони гідросфери невпинно загострюється, хоча для її вирішення людство прикладає чималих зусиль [1, 2]. Окремо слід відзначити проблему очищення стічних вод від органічних сполук, які особливо небезпечні для навколишнього середовища унаслідок комплексного впливу і непрогнозованості наслідків за рахунок кумулятивного ефекту (прогресуюче збільшення вмісту шкідливих сполук у кожній наступній ланці трофічного ланцюга) [2]. Серед таких забруднювачів чільне місце займають органічні барвники, які широко застосовують у різних галузях економіки та в побуті [3], а також стоки практично усіх харчових підприємств (молочні, оліє- та м'ясопереробні, пивні тощо) [4]. Якщо щорічне споживання підприємствами цієї галузі – приблизно 35,83 млн. м³ води, то стічних вод утворюється майже 10,57 млн. м³.

Забруднення стічних вод органічними барвниками та пігментами є серйозною проблемою через їхню токсичність та складність знебарвлення і розкладу [5]. Такі стоки можуть містити різну кількість забрудника: від концентрованих, що отримуються за самому виробництві, до слабоконцентрованих, що можуть спостерігатися у поверхневих водах [6]. Практично така сама градація стоків притаманна і для харчових виробництв.

Відомі методи фізико-хімічного очищення стічних вод [2] мають низку недоліків, серед яких основними можна назвати невисокий ступінь очищення, особливо щодо знебарвлення, та утворення значної кількості вологих осадів. Методи очищення стічних вод окиснювачами, реагентною відновно-окиснюючою, електрохімічною та електрокаталітичною деструкцією мають свої переваги (висока ефективність і простота), однак невисокий ступінь окиснення хімічно стійких органічних речовин, у результаті чого можливе утворення більш токсичних речовин, та складність апаратурного оформлення вимагають додаткового етапу доочищення та великих затрат енергії. Сорбційні методи хоч і позбавлені цих недоліків, однак обмеженість їх використання пов'язане, в першу чергу, через недостатню якість очищення у кислому і нейтральному середовищах (рН 2–7), яке притаманно багатьом стічним водам харчової галузі, зокрема молочних підприємств.

Крім того складність очищення молочних стічних вод зумовлена полідисперсним складом забруднень та поєднанням органічних, неорганічних розчин-

них і нерозчинних сполук, які утворюють стійкі колоїди та дисперсні системи. Зазвичай, такі стічні води неможливо очистити одним способом без комбінації різних методів та відповідного устаткування [7, 8], однак питання вилучення органічних забрудників не втратило актуальності. Аналіз представлених методів очищення стічних вод від органічних домішок для молочних стоків виявив, що відомі виробничі методи не вирішують повністю це питання. Наприклад, за допомогою реагентів-коагулянтів ступінь очищення може досягати $\approx 80\text{--}85\%$, а ХСК, що характеризує залишковий вміст органічних забруднювачів, становить близько $100\text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Такі схеми є не завершеними і потребують впровадження, як завершального етапу, тонкого доочищення стічних вод.

Необхідність тонкого доочищення обумовлена наявністю розчинених органічних домішок, які коагуляцією усунути не вдається. Можливим вирішенням цієї проблеми є використання методу Фентона із застосуванням каталізаторів на основі перехідних металів для повного окиснення органічних сполук. Цей метод базується на утворенні у результаті взаємодії H_2O_2 з іонами перехідних металів активних гідроксильних радикалів, які характеризуються високими окисними потенціалами (за різними літературними даними $2,73\text{--}3,06\text{ В}$) [9] та ініціюють радикальні ланцюгові реакції, що приводять до глибокого окиснення органічних сполук. Процес Фентона відбувається за атмосферного тиску та низьких температур (нижче $100\text{ }^\circ\text{C}$) за участі екологічного зеленого окисника - перекису водню, та каталізатора. Найбільш перспективними для цих процесів є гетерогенні каталізатори на основі перехідних металів, які здатні працювати в умовах, близьких до природних [10]. У таких гетерогенних каталітичних системах активні центри – атоми перехідних металів – знаходяться на поверхні каталізатора, що не обмежує доступ реагентів до них і одночасно спрощує процес вилучення каталізатора після завершення процесу [11].

Таким чином створення гетерогенних каталізаторів для систем Фентона, які б характеризувалися високою ефективністю, простотою виготовлення, експлуатації та можливістю багаторазового використання в процесах окиснення є актуальною проблемою. Нами розроблено і одержано каталізатора на основі перехідних металів з магніточутливим ядром для простоти вилучення його з реакційного середовища [12].

Схожість проблем очищення стічних вод від барвників та стоків молочних підприємств від органічних забрудників підводить до можливості рішення цих проблем методом каталітичного окиснення органічних речовин до двооксиду карбону [13].

В цій роботі представлені результати дослідження можливості використання гетерогенної системи Фентона для очищення стічних вод різного типу забруднення. Для цього каталітично-окисну дію створеного гетерогенного каталізатора перевіряли на модельних розчинах барвника метиленового синього (МС) та апробувували на молочних стоках.

Експериментальна частина

Одержання каталізатора

Для дослідження попередньо були синтезовані гетерогенні багатошарові каталізатори типу «ядро-оболонка». Особливістю цих каталізаторів є наявність ядра на основі фериту кобальту CoFe_2O_4 зі структурою шпінелі, який характеризується високими магнітними властивостями [14], що дає можливість проводити магнітну сепарацію каталізаторів з реакційної суміші. Для стабілізації магнітного ядра золь-гель методом проводилось осадження шару пористого SiO_2 , на якому проводили формування каталітичних

центрів з оксидів перехідних металів. Формування багатошарового каталізатора проводили за технологією [12].

Проведення процесу осадження за обраних технологічних умов дозволило отримати багатошарові частинки мікронного розміру з різним складом каталітичного шару: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$. Всі отримані композиції характеризуються магнітними властивостями, що дає можливість застосовувати магнітну сепарацію для їх вилучення з реакційного середовища.

Дослідження каталітичної активності синтезованих каталізаторів

Згідно теорії Тейлора активними центрами гетерогенного каталізатора на основі оксидів металів є поверхневі атоми кристалічної ґратки, які з певних причин займають положення вище середнього рівня поверхні. У таких кристалічних “вершинах” знаходяться атоми металів, які слабо зв’язані з кристалічною ґраткою і мають ненасичені зв’язки, і саме вони можуть утворювати проміжні реакційноздатні з’єднання. Поверхневі координаційно ненасичені іони перехідних металів у проміжних ступенях окиснення утворюють з молекулами реагентів активні комплекси, що і прискорює протікання каталітичної реакції в цілому. Таким чином, повнота перетворення органічної сполуки має в першу чергу залежати від природи каталізатора та кількості активних центрів на його поверхні.

Дослідження каталітичної активності синтезованих матеріалів проводили на модельному розчині метиленового синього (МС) із визначеною концентрацією, до якого додавали каталізатор та розчин пероксиду водню у визначеній пропорції.

Каталітичну активність композитів визначали за залишковою концентрацією барвника метиленового синього, для чого використовували спектрофотометр Spekol 11. Вимірювання проводили за довжини хвилі 620 нм. Ступінь каталітичної деструкції (P) метиленового синього визначали за зменшенням оптичної густини розчину, яка корелюється із концентрацією барвника у реакторі:

$$P = \frac{E_0 - E}{E_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де E_0 – початкова оптична густина розчину; E – поточне значення оптичної густини розчину.

Дослідження впливу складу поверхневого каталітичного шару композитів на каталітичну активність проводили для зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Введення окисника (H_2O_2) відбувалося після 15 хв. перемішування каталізатора у розчині метиленового синього.

Як показали результати (рис. 1–2), найбільша повнота перетворення МС спостерігається для зразків на основі MnO та CuO (ступінь каталітичної деструкції за 60 хв. процесу складає 72 % та 62 %, відповідно), в той же час, як для зразків на основі CoO та Fe_2O_3 ця величина не перевищувала 40 %.

Однак для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$ після завершення процесу спостерігалось десорбція метиленового синього в кількості 15 % від початкового, що свідчить про низьку каталітичну активність зразка. Для інших зразків залишкові кількості барвника у промивних водах практично не ідентифікувались.

Дослідження впливу концентрації барвника на повноту деструкції проводили для зразків каталізаторів $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ з однаковою кіль-

кістю каталізатора ($6 \cdot 10^{-5}$ моль осаджених оксидів металів у перерахунку на 10 мг композиту) та однаковою кількістю окиснювача (0,3 мл H_2O_2 3 %). Концентрацію розчину метиленового синього змінювали від $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

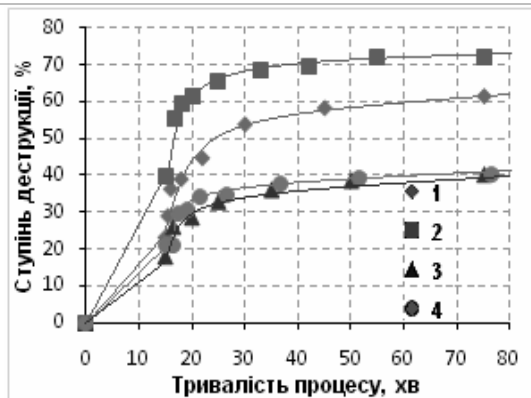


Рисунок 1 – Кінетичні криві окиснення МС на каталізаторах:

1 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$; 2 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$; 3 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}$; 4 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

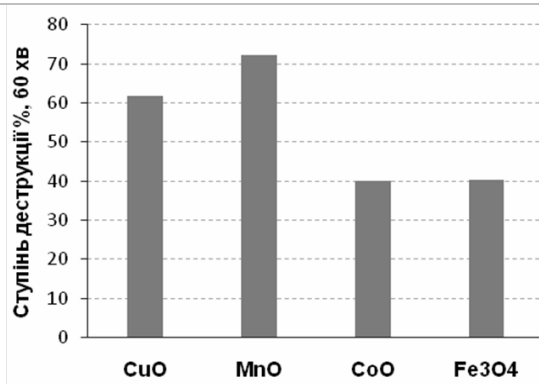


Рисунок 2 – Ступінь деструкції МС, виміряної на 60 хв. процесу:

Як показали результати (рис. 3–4), характер залежності активності каталізаторів визначається їхнім складом. Для каталізаторів на основі оксидів кобальту та мангану ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$) при зростанні кількості барвника спостерігається сповільнення процесу деструкції протягом всього процесу, а різниця у величині ступеня деструкції між дослідями досягає 16 % (рис. 3). У той же час для каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ яскраво вираженої залежності швидкості протікання процесу від кількості барвника не спостерігається (рис. 4). Ступінь деструкції досягає 80 % для всіх концентрацій вже на 60 хв., а подальше протікання процесу приводить до повного окиснення барвника (ступінь деструкції досягає 99 %) для всіх концентрацій МС в розчині.

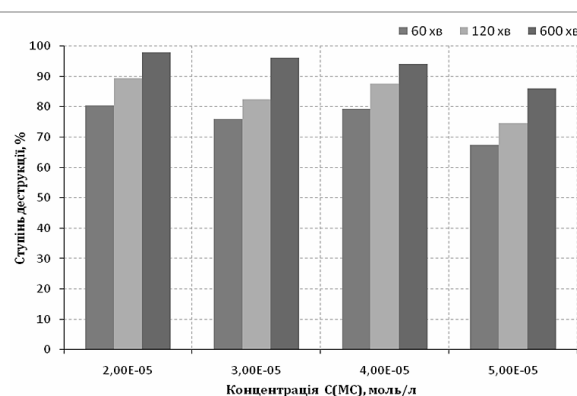


Рисунок 3 – Залежність ступеня деструкції МС на каталізаторі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ від концентрації барвника для різної тривалості процесу: 1 – 60 хв.; 2 – 120 хв.; 3 – 600 хв.л

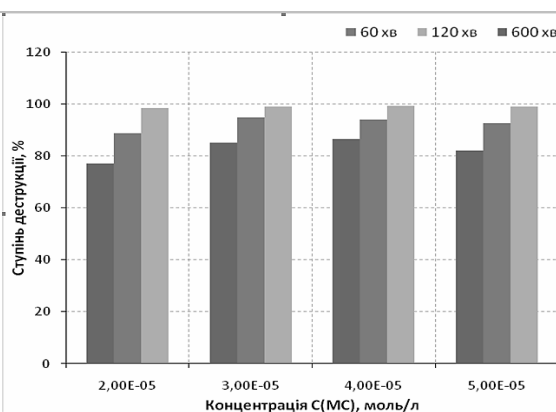


Рисунок 4 – Залежність ступеня деструкції МС на каталізаторі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ від концентрації барвника для різної тривалості процесу: 1 – 60 хв.; 2 – 120 хв.; 3 – 600 хв.

При цьому збільшення кількості каталізатора на основі CoMnO_2 у два рази хоча і наближає швидкість процесу окиснення до швидкості процесу з каталізатором на осно-

ві CuO , а величина деструкції зростає з 86 % до 95 %, але відповідної повноти окиснення все одно не спостерігається (рис. 5).

Така різниця в поведінці каталізаторів з різними перехідними металами свідчить про вплив природи каталізатора на його активність. Оскільки окисно-відновний потенціал даних металів суттєво відрізняється ($E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)} = 0,16\text{В}$, $E^0_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+})} = 1,81\text{В}$, $E^0_{(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})} = 1,51\text{В}$), то механізм процесу розкладу пероксиду водню має бути різним, що суттєво впливатиме на швидкість процесу та повноту окиснення барвника.

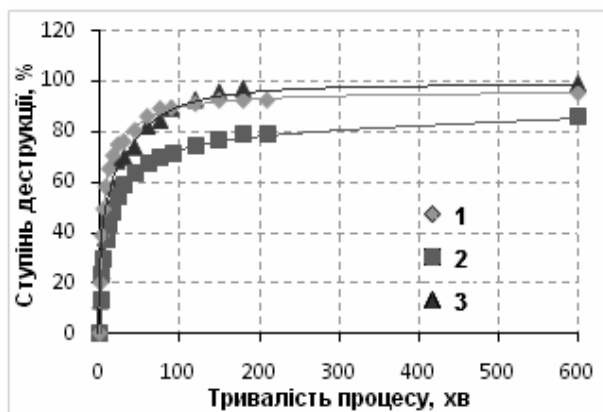


Рисунок 5 – Кінетичні криві окиснення МС ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) з різною кількістю каталізатора: 1 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ ($6 \cdot 10^{-5}$ моль CuO / 10 мг кат.); 2 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ ($6 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{CoO}+\text{MnO}$ / 10 мг кат.); 3 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ ($12 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{CoO}+\text{MnO}$ / 10 мг кат.)

У гетерогенному каталізі однією з важливих стадій є стадія адсорбції реагентів на поверхню каталізатора для утворення з металом каталізатора проміжної сполуки. Тому попередня адсорбція реагентів на поверхні частинок каталізатора має прискорити процес утворення активного комплексу з подальшим протіканням реакції окиснення барвника. Для дослідження впливу попередньої адсорбції барвника на ефективність процесу окиснення окисник H_2O_2 додавали у реакційне середовище через певний проміжок часу після введення у розчин каталізатора при однакових решта умов. Дослідження проводили при концентрації метиленового синього в розчині $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кількості окисника 0,3 мл H_2O_2 (3 %) та наважці каталізатора 10 мг. Кінетичні криві знебарвлення розчину метиленового синього представлені на рис. 6.

Як видно з одержаних результатів, адсорбційні властивості каталізатора позитивно впливають на процес окиснювальної деструкції МС, причому на повноту деструкції барвника впливає і тривалість адсорбції перед додаванням окисника у реактор. Так, величина ступеня деструкції барвника після 120 хв. процесу зростає в умовах попередньої адсорбції, при цьому на величину зростання впливає і тривалість адсорбції (відповідно 74 %, 79 % та 84 %) (рис. 7). Адсорбція барвника на поверхню каталізатора зменшує шлях гідроксил-радикалу до молекули органічної сполуки, зростає швидкість процесу і, відповідно, його ефективність. Так, при 30-хвилинній попередній адсорбції барвника ефективність процесу зростає на 13 % в порівнянні із процесом без попередньої адсорбції.

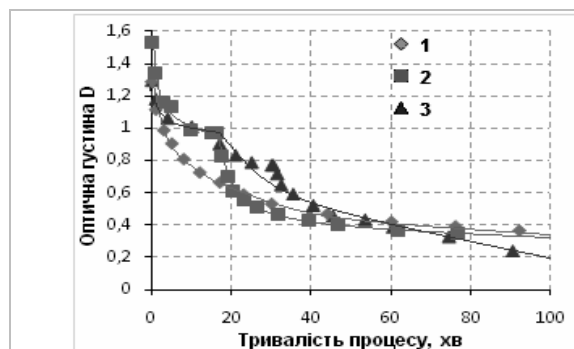


Рисунок 6 – Кінетичні криві окиснення МС на каталізаторі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ при протікання процесу: 1 – без попередньої адсорбції МС; 2 – з попередньою адсорбцією протягом 15 хв.; 3 – з попередньою адсорбцією протягом 30 хв.

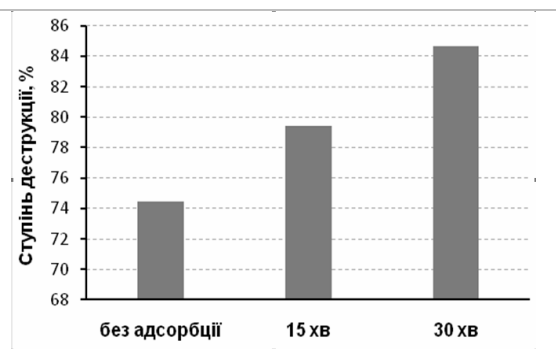


Рисунок 7 – Залежність ступеня деструкції МС на каталізаторі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ від тривалості стадії попередньої адсорбції барвника на поверхню каталізатора після 120 хв. протікання процесу

Можна зробити висновок, що попередня адсорбція барвника збільшує повноту окиснення метиленового синього у процесі Фентона, а величина ступеня деструкції залежить від тривалості стадії адсорбції.

Апробація каталізатора на молочних стоках

Проводилось дослідження можливості використання синтезованого гетерогенного наноструктурованого магніточутливого каталізатора на основі купрум оксиду у системі Фентона для тонкого очищення стоків молочних виробництв з метою повернення їх у виробництво для технічних або інших цілей.

Використання системи Фентона для очищення стічних вод молочних виробництв, до складу яких входить велика кількість органічних забруднювачів [14], є доцільним та перспективним. Однак, деякі автори [15] вказують, що для системи Фентона лімітуючою стадією процесу окиснення за умови гетерогенного каталізу є нестача кисню у реакційному середовищі для проходження проміжних реакцій. Тому для проведення дослідження був вибраний апарат барботажного типу – фільтр Шотта, через який із заданою продуктивністю пропускали повітря. Подавання повітря через скляний фільтр вирішувало одразу дві задачі: введення кисню у реакційну зону, а також ефективно перемішування реакційної гетерогенної суміші. Крім того, метою подачі повітря у систему була спроба часткового заміщення окисника – перекису водню – киснем повітря, що може привести до здешевлення процесу окиснення.

Система для дослідження, що включає в себе молочні стоки та реактив Фентона на основі гетерогенного каталізатора та повітря, є складною гетерогенною системою, яка містить рідку, тверду та газоподібну фазу. Такий процес окиснення є багатостадійним і супроводжується утворенням проміжних сполук та частинок.

Дослідження проводили на імітаті молочних стоків, який готували з сухого молока (ГОСТ 10970-87). Досліджувані молочні стоки об'ємом 50 мл вносили у реактор (фільтр Шотта), куди додавали каталізатор та H_2O_2 . Маса каталізатора становила 0,139 г ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, з вмістом CuO – $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль). Повітря подавали після внесення всіх реактивів, задану витрату повітря встановлювали після стабілізації пінного шару розчину ($h = 1\text{--}2$ см). Перекис водню у систему вводили у кількості, еквівалентній кількості вмісту органічних речовин у молочних стоках. Витрата повітря, яке барботували через розчин, становила 250 мл/хв.

Реакційну суміш до, після і в процесі перебігу процесу аналізували на вміст органічних забруднювачів за ХСК, на вміст H_2O_2 , окисно-відновний потенціал (ОВП), вміст кисню та рН середовища.

При проведенні процесу окиснення молочних стоків з додаванням каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ у системі «молочні стоки : O_2 : $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$: H_2O_2 » ступінь окиснення органічних забруднювачів досягає 63 % за 2 год. процесу (табл. 1).

Отримані результати свідчать про достатню ефективність процесу окиснення, що дає можливість повернення очищених стоків на виробництво.

Таблиця 1 – Система «молочні стоки – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ – O_2 – H_2O_2 »

№	τ , хв	ХСК, $\text{мгO}_2 / \text{дм}^3$	ОВП, mV	O_2 , %	pH	CH_2O_2 , г/дм^3	ХСК _{реал.} , $\text{мгO}_2 / \text{дм}^3$	α , %
1	0	109,44	300	54,7	7,30	2,98	108,04	0
2	30	123,12	389	65,4	4,06	3,40	121,52	-12
3	60	246,24	368	69,8	4,25	3,23	244,72	-126
4	90	82,08	349	69,3	4,17	2,55	80,88	25
5	120	41,04	388	75,1	3,85	3,23	39,52	63

Але у досліджуваній системі чітко прослідковується екстремальний характер зміни величини ХСК. Після додавання у систему перексиду водню спостерігається зростання значення величини ХСК, яка набуває свого максимуму на 60 хв. процесу, після чого спостерігається її зменшення до 63 %.

Таку аномалію можна пояснити тим, що при проведенні аналізу на ХСК реагент (калію дихромат) витрачається не тільки на окиснення органічних сполук у розчині, а й на окиснення перекису водню, введеного у систему. Окиснення протікає за реакцією:



Для визначення реального значення ХСК систему проаналізували на вміст H_2O_2 (або інших окисних компонентів) за йодометричною методикою. Виявили, що у системі через 30 хв. після введення перексиду водню спостерігається зростання його концентрації, яка до кінця процесу практично не змінюється. Це може свідчити про появу додаткової кількості окисних сполук, які мають компенсувати витрати H_2O_2 на окиснення органічних компонентів. Зростання ОВП вказує на окисне середовище очищених стоків, що повністю узгоджується з попереднім твердженням. Зниження рН середовища ймовірно пов'язане з впливом каталізатора або H_2O_2 на воду з утворення активних гідроксильних радикалів, які використались на знешкодження органічних забрудників.

В цілому апробація нового каталізатора для очищення молочних стоків виявила позитивний результат. Доцільно продовжувати дослідження механізму дії та розроблення технології тонкого доочищення таких та схожих стоків.

Висновки

– наноструктуровані каталізатори типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів для системи Фентона можуть бути використані для окиснення барвників за допомогою зеленого окиснювача – перексиду водню;

- ступінь деструкції барвника залежить від складу каталізатора, співвідношення концентрацій каталізатора та барвника та наявності попередньої стадії адсорбції барвника;
- досліджуваний каталізатор $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ є ефективним для тонкого очищення стічних вод молочної промисловості;
- у процесі очищення каталізатором $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ утворюються активні окисні сполуки, які відчутно інтенсифікують процес
- низькі значення залишкового ХСК_{зал} дозволяють стверджувати, що стічні води молочних виробництв після каталітичного доочищення з використанням нового каталізатора можуть бути повернуті в технологічний процес, що є перспективним для реалізації замкнутих за водою технологічних схем.

Література

1. Стадник М.Є. Прісноводна безпека: суть, загрози та способи їх подолання // Наук. вісн. Льв. держ. ун-ту вн. справ: Серія економ., 2010, 2, С. 145–155.
2. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами: підручник / під ред. Астреліна І.М., Ратнавіри Х. // Проект «Водна Гармонія», К.: Ніка-центр, 2015. 614 с.
3. Gusmão K.A.G., Gurgel L.V.A., Melo T.M.S., Gil L.F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies // Dyes and Pigments, 2012, 92 (3), P. 967–974.
4. Благодарная Г., Шевченко А., Лунин С. Анализ методов очищения высококонцентрированных сточных вод предприятий пищевой промышленности. / Ком-ное хоз-во городов: науч.-техн. сб. К.: Техника, 2010, Вып. 93. С. 176–182.
5. Ali A.F., Kovo A.S., Adetunji S.A. Methylene blue and brilliant green dyes removal from aqueous solution using agricultural wastes activated carbon // J. Encapsul. and Adsorp. Sci., 2017, 7 (2), P. 95–107.
6. Леськів Г.З. Очищення стічних вод від барвників шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах: дис. канд. техн. наук / НУ «Львівська політехніка», Львів, 2008. 123 с.
7. Шестопапов О.В., Гетта О.С., Рикусова Н.І. Сучасні методи очищення стічних вод харчової промисловості // Екол. науки, 2019, 2 (25), С. 20–27.
8. Thomas N., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances // J. Hazard. Mater. 2021, 404, Part B, 74 p.
9. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D. et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs // Desalination, 257 (1–3), 2010, P. 22–29.
10. Makido, O., Khovanets, G., Kochubei, V., Yevchuk, I. Nanostructured magnetically sensitive catalysts for the fenton system: obtaining, research, application// Chemistry and Chemical Technology, 2022, 16(2), pp. 227–236.
11. Atalay S., Ersöz G. Novel Catalysts in Advanced Oxidations of Organic Pollutants. Spring. Int. Publish., 2016. 60 p.
12. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И., Терехова О.Г., Магаева А.А., Иванов Ю.Ф. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков ок-

сидных ферромагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем // Физика твердого тела, 2008, Вып. 5, 50, С. 857–863.

13. Shuiping Li, Huajun Zhu, Guilong Xu, Qing Lin, et al. / Synthesis and characterization of mesoporous carbon spheres Materials Science-Poland, 37(4), 2019, pp. 585–589.

14. Гивлюд А.М. Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств // Вісник НУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2014, № 787, С. 301–305.

15. Litter M.I., Slodowicz M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials // Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2017, 20(1), Article number: 20160164.

Bibliography (transliterated)

1. Stadnyk M.Ie. Prsnovodna bezpeka: sut, zahrozy ta sposoby yikh podolannia // Nauk. visn. Lv. derzh. un-tu vn. sprav: Serii ekonom., 2010, 2, P. 145–155.

2. Fyzyko-khimichni metody ochyshchennia vody. Keruvannia vodnymy resursamy: pidruchnyk / pid red. Astrelina I.M., Ratnaviry Kh. // Proekt «Vodna Harmoniia», K.: Nikatsentr, 2015. 614 p.

3. Gusmão K.A.G., Gurgel L.V.A., Melo T.M.S., Gil L.F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies // Dyes and Pigments, 2012, 92 (3), P. 967–974.

4. Blahodarnaia H., Shevchenko A., Lunyn S. Analiz metodov ochyshchennia vysokokontsen-tryrovannykh stochnykh vod predpriaty pyshchevoi promyshlennosti. / Kom-noe khoz-vo horodov: nauch.-tekh. sb. K.: Tekhnika, 2010, Выр. 93. P. 176–182.

5. Ali A.F., Kovo A.S., Adetunji S.A. Methylene blue and brilliant green dyes removal from aqueous solution using agricultural wastes activated carbon // J. Encapsul. and Adsorp. Sci., 2017, 7 (2), P. 95–107.

6. Leskiv H.Z. Ochyshchennia stichnykh vod vid barvnykiv shliakhom adsorbtsii na pryrodnykh dyspersnykh sorbentakh: dys. kand. tekhn. nauk / NU «Lvivska politehnika», Lviv, 2008. 123 p.

7. Shestopalov O.V., Hetta O.S., Rykusova N.I. Suchasni metody ochyshchennia stichnykh vod kharchovoi promyslovosti // Ekol. nauky, 2019, 2 (25), P. 20–27.

8. Thomas N., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances // J. Hazard. Mater. 2021, 404, Part B, 74 p.

9. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D. et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs // Desalination, 257 (1–3), 2010, P. 22–29.

10. Makido, O., Khovanets, G., Kochubei, V., Yevchuk, I. Nanostructured magnetically sensitive catalysts for the fenton system: obtaining, research, application// Chemistry and Chemical Technology, 2022, 16(2), pp. 227–236.

11. Atalay S., Ersöz G. Novel Catalysts in Advanced Oxidations of Organic Pollutants. Spring. Int. Publish., 2016. 60 p.

12. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Ytyn V.Y., Terekhova O.H., Mahaeva A.A., Yvanov Yu.F. Mahnytnye svoistva y parametry struktury nanorazmernykh poroshkov oksy-dnykh ferrymahnetykov, poluchennykh metodom mekhanokhymicheskoho synteza yz so-levykh system // Fyzyka tverdoho tela, 2008, Vyp. 5, 50, P. 857–863.

13. Shuiping Li, Huajun Zhu, Guilong Xu, Qing Lin, et al. / Synthesis and characterization of mesoporous carbon spheres Materials Science-Poland, 37(4), 2019, pp. 585–589.

14. Нувліуд А.М. Мониторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств // Вісник НУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2014, № 787, Р. 301–305.

15. Litter M.I., Slodowicz M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials // Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2017, 20(1), Article number: 20160164.

УДК 628.358; 544.478-03

Курилець О.Г., к.техн.н., доцент, Макидо О.Ю., к.техн.н., ст.наук.сп.,
Хованець Г.І., к.хім.н., ст.наук.сп., Васійчук В.О., к.техн.н., доцент

ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОГЕННОЇ СИСТЕМИ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

Зі зростанням населення Землі проблема дефіциту чистої води стає глобальною. І для виживання людству необхідно суттєво зменшувати обсяги шкідливих стічних вод, які забруднюють довкілля. Великої шкоди навколишньому середовищу завдають стоки, забруднені органічними речовинами, зазвичай утворені виробництвами барвників та харчовою промисловістю.

Теоретично обґрунтовано доцільність каталітичного окиснення для очищення організовмісних стоків. Як каталізатори запропоновано використовувати нові наноструктуровані композити типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) для системи Фентона. Окисником у цій системі обрано H_2O_2 , який використовують у «зелених технологіях».

Досліджено, що ступінь деструкції барвника метиленового синього (МС) залежить від складу каталізатора, співвідношення концентрацій каталізатора і барвника та наявності попередньої стадії адсорбції барвника.

Досліджуваний каталізатор апробований на імітатах молочних стоків. Дослідження проводили у апараті барботажного типу (фільтр Шота). Для системи «молочні стоки – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ – O_2 – H_2O_2 » ступінь очищення молочних стоків становить 63 %, а залишкове значення ХСК – 39,52 мг O_2 /дм³. Встановлено, що у процесі очищення каталізатором $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ утворюються активні окисні сполуки, які відчутно інтенсифікують процес.

Таким чином, є підстави стверджувати про перспективність розроблення високоефективної технології каталітичного окиснення у системі Фентона для очищення стоків, які містять органічні забрудники. А одержані результати та зроблені висновки про технологічну доцільність використання у ролі каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ можуть знайти практичне застосування для реалізації замкнених за водою технологічних схем і в інших технологіях водоочищення стоків, зокрема харчових виробництв.

Ключові слова: гетерогенні системи Фентона, наноструктурований каталізатор, каталітичне окиснення, очищення молочних стоків, метиленовий синій (МС), хімічне споживання кисню (ХСК).

Курилец О.Г., к.техн.н., доцент, Макидо Е.Ю., к.техн.н., ст.науч.сотр.,
Хованец Г.И., к.хим.н., ст.науч.сотр., Васийчук В.А., к.техн.н., доцент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

С ростом населения на Земле проблема дефицита чистой воды становится глобальной. И для выживания человечеству необходимо существенно уменьшать объемы вредных сточных вод, которые загрязняют окружающую среду. Большой вред природе наносят сточные воды, загрязненные органическими веществами, которые обычно образуются производства красителей и пищевой промышленности.

Теоретически обоснована целесообразность каталитического окисления для очистки органосодержащих стоков. В качестве катализаторов предлагается использовать новые наноструктурированные композиты типа «ядро-оболочка» на основе оксидов переходных металлов ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) для системы Фентона. Окислителем в этой системе выбран H_2O_2 , который используется в «зеленых технологиях».

Исследовано, что степень деструкции красителя метиленового синего (МС) зависит от состава катализатора, соотношения концентраций катализатора и красителя а также наличия предварительной стадии адсорбции красителя.

Исследуемый катализатор апробирован на имитатах молочных стоков. Исследование проводилось в аппарате барботажного типа (фильтр Шота). Для системы «молочные стоки – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ » степень очистки молочных стоков составляет 63 %, а остаточное значение ХПК – 39,52 $\text{mgO}_2/\text{л}$. Установлено, что в процессе очистки катализатором $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ образуются активные окислительные соединения, которые ощутимо интенсифицируют процесс.

Таким образом, есть основания утверждать о перспективности разработки высокоэффективной технологии каталитического окисления в системе Фентона для очистки стоков, содержащих органические загрязнители. А полученные результаты и выводы о технологической целесообразности использования в качестве катализатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ могут найти практическое применение для реализации закрытых за водой технологических схем, а также в других технологиях водоочистки стоков, в частности для пищевых производств.

Ключевые слова: гетерогенные системы Фентона, наноструктурированный катализатор, каталитическое окисление, очистка молочных стоков, метиленовый синий (МС), химическое потребление кислорода (ХПК).

Kurylets O.H., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Makido O.Yu.,
Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Khovanets' G.I., Candidate of Chemical
Sciences, Senior Researcher, Vasiychuk V.O., Candidate of Technical Sciences, Associate
Professor

APPLICATION OF FENTON'S HETEROGENEOUS SYSTEM FOR THE TREATMENT OF ORGANIC-CONTAINING WASTEWATER

With the growth of the Earth's population, the problem of the shortage of clean water is becoming global. And for the survival of humanity, it is necessary to significantly reduce

the amount of harmful wastewater that pollutes the environment. Wastewater polluted with organic substances, usually produced by the production of dyes and the food industry, causes great damage to the environment.

The expediency of catalytic oxidation for the treatment of organic-containing effluents has been theoretically substantiated. As a catalyst, it is proposed to use new nanostructured composites of the «core-shell» type based on transition metal oxides ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) for the Fenton system. The oxidizing agent in this system is H_2O_2 , which is used in «green technologies».

It was investigated that the degree of destruction of the dye methylene blue (MB) depends on the composition of the catalyst, the ratio of the concentrations of the catalyst and dye, and the presence of a preliminary stage of dye adsorption.

The investigated catalyst was tested on simulated dairy wastewater (SDW). The research was carried out in a barbotage-type apparatus (Schott filter). For the system «dairy wastewater – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ – O_2 – H_2O_2 », the degree of dairy wastewater treatment is 63 %, and residual COD value is $39,52 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. It was established that in the process of purification by the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ catalyst, active oxidizing compounds are formed, which significantly intensify the process.

Thus, there are reasons to assert that the prospect of developing a highly efficient catalytic oxidation technology in the Fenton system for the treatment of wastewater containing organic pollutants. And the results obtained and the conclusions drawn about the technological feasibility of using $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ as a catalyst can find practical application for the implementation of technological schemes closed behind water and in other wastewater treatment technologies, in particular food production.

Keywords: heterogeneous Fenton systems, nanostructured catalyst, catalytic oxidation, dairy wastewater treatment, methylene blue (MB), chemical oxygen demand (COD).

Селіхов Ю.А., к.техн.н., професор, Горбунов К.О., к.техн.н., професор,
Самойлов А.В., аспірант, Стасов В.А., магістр

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ НЕТРАДИЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ ЕНЕРГІЇ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Ключові слова: нетрадиційні джерела енергії, відновлювані джерела енергії, сонячна енергія, геотермальна енергія, вітрова енергія, приливні та відливні джерела енергії, низькопотенційні джерела тепла, фотосинтез, хвилі, вітроенергетичні установи, геотермальна електростанція, гідроелектростанції.

Постановка задачі. Криза 70-х років змусила розвинуті держави підрахувати запаси традиційних джерел енергії та виявилось, що ці запаси не безмежні. Це призвело до необхідності шукати нові, і переважно відновлювані джерела енергії [1].

Найбільш корисним виявиться поєднання кількох видів енергії, одержуваної при згорянні кам'яного вугілля, сонячної теплової та фотоелектричної енергії, енергії вітру, атомного ядра, океану, енергії, що видобувається з біомаси, та деяких інших джерел. За існуючого рівня науково-технічного прогресу енергоспоживання може бути покрито лише за рахунок використання органічних палив (вугілля, нафта, газ), гідроенергії та атомної енергії. Однак, за результатами численних досліджень, органічне паливо в недалекому майбутньому може задовольнити запити світової енергетики лише частково. Решта енергопотреби може бути задоволена за рахунок інших джерел енергії – нетрадиційних та відновлюваних [2].

Відновлювані джерела енергії – це джерела на основі потоків енергії, що постійно існують або періодично виникають у навколишньому середовищі. Відновлювана енергія не є наслідком цілеспрямованої діяльності людини, і в цьому її відмінна ознака.

Невідновлювані джерела енергії – це природні запаси речовин та матеріалів. Енергія невідновлюваних джерел на відміну від відновлюваних перебуває у природі у зв'язаному стані та вивільняється внаслідок цілеспрямованих дій людини, які можуть бути використані людиною для виробництва енергії. Прикладом можуть бути ядерне паливо, вугілля, нафта, газ. Відповідно до резолюції № 33/148 Генеральної Асамблеї ООН (1978 р.) до нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії відносяться: сонячна, вітрова, геотермальна, енергія морських хвиль, припливів і океанів, енергія біомаси, деревини, деревного вугілля, торфу, тяглової худоби, сланців, бітумінозних пісковиків і гідроенергія. Класифікація НВДЕ представлена у табл. 1.

Потенційні можливості нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії становлять на рік:

- енергії Сонця - 2300 млрд. т ум. палива.;
- енергії вітру – 26,7 млрд. т ум. палива.;
- енергії біомаси – 10 млрд. ум. палива.;
- тепла землі – 40000 млрд. т ум. палива.;
- енергії малих річок – 360 млрд. т ум. палива.;
- енергії морів та океанів – 30 млрд. т ум. палива.;
- енергії вторинних низькопотенційних джерел тепла – 530 млрд. т ум. палива.

Таблиця 1

Джерела первинної енергії	Природне перетворення енергії	Технічне перетворення енергії	Вторинна споживана енергія
Земля Сонце	Геотермальне тепло Землі	Геотермальна електростанція	Електрика
	Випаровування атмосферних опадів	Гідроелектростанції (напірні та вільнопотокові)	
	Рух атмосферного повітря	Вітроенергетичні установки	
	Морські течії	Морські електростанції	
	Рух хвиль	Хвильові електростанції	
	Танення льодів	Льодовикові електростанції	
	Фотосинтез	Електростанції на біомасі	
Планети	Припливи та відливи	Фотоелектрика	
		Приливні електростанції	

Тому застосування поновлюваних джерел енергії у промисловості та агропромислому комплексі України є пріоритетним завданням.

Мета роботи. Запропоновано огляд застосування нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії у промисловості та агропромислому комплексі України. Для детального розгляду порівняємо характеристики енергосистем на відновлюваних та невідновлюваних джерелах енергії. Порівняння характеристик енергосистем на відновлюваних та невідновлюваних джерелах енергії представлено в таблиці 2.

Останнім часом найперспективнішою є сонячна енергетика. У сонячній енергії дві основні переваги. По-перше, її багато і вона належить до відновлюваних енергоресурсів: тривалість існування Сонця оцінюється приблизно 5 млрд. років. По-друге, її використання не спричиняє небажаних екологічних наслідків. Максимальна щільність потоку сонячного випромінювання на Землі досягає 1 кВт/м².

Проте використанню сонячної енергії заважає низка труднощів. Хоча повна кількість цієї енергії величезна, вона неконтрольовано розсіюється. Щоб отримувати велику кількість енергії, потрібні колекторні поверхні великої площі. Крім того, постає проблема нестабільності енергопостачання: сонце не завжди світить. Навіть у пустелях, де переважає безхмарна погода, день міняється вночі. Отже, потрібні накопичувачі сонячної енергії. І нарешті, багато видів застосування сонячної енергії ще добре не апробовані і їх економічна рентабельність не підтверджена.

Таблиця 2 – Порівняння характеристик енергосистем на відновлюваних та невідновлюваних джерелах енергії

Характеристики енергосистеми	На відновлюваних джерелах енергії	На невідновлюваних джерелах енергії
Приклади джерела	Вітер, сонце, припливи	Вугілля, нафта, газ
Місцезнаходження	Навколишнє природне середовище	Зосереджені родовища
Природна форма існування	Потоки енергії	Потенційна, пов'язана енергія
Початкова інтенсивність	Низька інтенсивність, розсіяна енергія із щільністю 300 Вт/м ² і менше	Висока інтенсивність до 100 кВт/м ² і вище
Час виснаження	Нескінченне	Кінцеве
Вартість споживаної енергії	Безкоштовно	Безперервно зростає, (понад 0,01 дол. США за 1 кВт·г)
Вартість обладнання	Висока, приблизно 2000 дол. За 1 кВт встановленої потужності	Середня, приблизно 500 дол. за 1 кВт
Стабільність та керованість	Стабільність вихідної потужності низька, найкращий метод управління – керування навантаженням із прямим зв'язком	Стабільність висока, найкращий метод управління – управління витратою зі зворотним зв'язком
Обмеження для використання	Особливості місцевих умов та попиту на енергію	Без обмежень
Розміри	Невеликі системи економічні, у великих виникають труднощі	Великі системи зазвичай краще
Наукові основи використання джерел	Широкий діапазон різних галузей науки і техніки, у тому числі біологічної та сільськогосподарської науки	Вузький діапазон, в основному електротехніка та механіка
Області застосування	Сільськогосподарське виробництво, гаряче водопостачання та опалення побутових підсобок промислових підприємств та приватних домогосподарств	Промисловість
Безпека експлуатації	Під час роботи є небезпечні зони, у вимкненому стані зазвичай безпечні	Без спеціальних заходів захисту небезпека висока, особливо при холостому режимі
Автономність	Самозабезпечені джерелами енергії	Залежить від постачання палива
Вплив на довкілля	Зазвичай невелика, особливо на невеликих установках	Як правило навколишнє середовище забруднюється, особливо повітря та вода
Естетичність	Зазвичай досить естетичні, хоча можливі винятки	Естетичні лише порівняно невеликі установки

Розглянемо активні системи сонячного теплопостачання, тобто. системи, в яких за допомогою спеціального обладнання здійснюється регульоване поглинання, акумулювання та розподіл сонячного тепла. У цих системах теплоносієм нагрівається в сонячних колекторах, тепло передається від колектора до акумулятора і потім у приміщення [4–7]. Існують системи, у яких застосовується не теплоносієм, а пересувна теплоізоляція. Майже у всіх працюючих системах використовують плоскі сонячні колектори, акумулятор тепла, ємність якого достатня для обігріву будівлі протягом одного зимового дня, і джерело енергії, що дублює, наприклад котел, що працює на органічному паливі. Більшість існуючих систем сонячного теплопостачання є рідинними або повітряними системами.

Розглянемо роботу рідинної системи сонячного теплопостачання. У цій системі в якості теплоносія використовують рідину (найчастіше воду або розчин антифризу), а в якості акумулюючого середовища – воду. Перетворення падаючої сонячної радіації на теплову енергію здійснюється в плоских сонячних колекторах. Ця енергія акумулюється в баку-акумуляторі за рахунок теплоємності рідини і використовується при необхідності для забезпечення теплового навантаження опалення та гарячого водопостачання. Якщо колектори не дренують вночі і в похмуру погоду, то в якості теплоносія у контурі колектора використовують розчин антифризу, щоб уникнути замерзання. У цьому випадку колектор і акумулятор зазвичай розділяють проміжним теплообмінним апаратом, що вигідніше, ніж застосування розчину антифризу в якості акумулюючого середовища. Для передачі тепла від акумулятора до будівлі використовують водоповітряний теплообмінний апарат, а від акумулятора до системи гарячого водопостачання будинку – додатковий водо-водяний теплообмінний апарат. Система гарячого водопостачання включає бак попереднього нагріву, в якому вода підігрівается за рахунок сонячного тепла і потім подається в звичайні водонагрівачі. В якості дублюючого джерела енергії використовують звичайний котел, який забезпечує опалення в тих випадках, коли запас енергії в баку-акумуляторі виснажується. У комплект обладнання системи сонячного теплопостачання входять регулятори, запобіжні клапани, насоси та трубопроводи.

Розглянемо роботу повітряної системи сонячного теплопостачання. Повітря нагрівається в плоскому сонячному колекторі і подається або в приміщення або в гальковий акумулятор. Енергія акумулюється в шаровій насадці, яка нагрівається гарячим циркуляційним повітрям. Вночі або в похмуру погоду, коли надходження сонячної радіації недостатнє для забезпечення теплового навантаження, повітря проходить через нагріту гальку в акумуляторі і надходить у приміщення. При виснаженні запасу тепла повітря акумулятора додатково підігрівается в котлі. Енергія, необхідна для нагрівання води на побутові потреби, як і рідинних системах, підводиться шляхом теплообміну між нагрітим в колекторі повітрям і водою з бака попереднього підігріву. За потреби ця вода додатково підігрівается звичайним водонагрівачем. У літній період немає потреби акумулювати енергію, тому в цій системі передбачається байпасна лінія.

Основним елементом систем сонячного опалення та гарячого водопостачання є плоский колектор. Принцип його дії простий. Більшість сонячної радіації, що падає на колектор, поглинається поверхнею, яка є «чорною» по відношенню до сонячного випромінювання. Частина поглиненої енергії передається рідини, що циркулює через колектор, а решта втрачається в результаті теплообміну з довкіллям. Тепло, що носить рідину, являє собою корисне тепло, яке або акумулюється, або використовується для покриття опалювального навантаження. Основні елементи колектора такі: пластина, що поглинає, з металу з припаяними до неї трубами, в якому протікає теплоносієм; або гнучкий полімерний чорного кольору панчоха-колектор [8–9] з чорним покриттям, що не відбиває, що забезпечує максимальне поглинання сонячного випромінювання; труби або канали якими циркулює теплоносієм; теплова ізоляція днища та бічних кромek плас-

тини; один або кілька повітряних проміжків, розділених прозорими покриттями для теплоізоляції пластини зверху; корпус, що забезпечує довговічність та стійкість до впливу погодних факторів. Прозоре покриття зазвичай роблять із скла. Скло має чудову стійкість до атмосферних впливів і хороших механічних властивостей. Поряд зі склом застосовують полімерні та пластмасові матеріали [10] (полікарбонати). Плоский колектор поглинає як пряме, так і дифузне випромінювання. Пряме випромінювання викликає відкидання тіні предметом, що освітлюється сонцем. Дифузне випромінювання відбивається і розсіюється хмарами та пилом, перш ніж досягає поверхні землі; на відміну прямого випромінювання воно призводить до утворення тіней. Плоский колектор зазвичай встановлюють нерухомо на будівлі. Його орієнтація залежить від розташування та пори року, протягом якого має працювати сонячна енергетична установка. Плоский колектор забезпечує низькопотенційне тепло, необхідне нагрівання води та опалення приміщення. Орієнтація колектора вплине на пропускну здатність прозорих покриттів і поглинальну здатність пластини колектора або гнучкого полімерного колектора, оскільки обидві ці величини залежать від кута падіння сонячної радіації. Для систем сонячного опалення оптимальною є південна орієнтація (у північній півкулі) при куті нахилу колектора до горизонту, що на $10\text{--}15^\circ$ перевищує широту місцевості. Для систем гарячого водопостачання, коли теплове навантаження практично однакова протягом року, оптимальний кут нахилу приблизно дорівнює широті [11].

Плоскі сонячні колектори використовують зазвичай у системах, де рівень нагріву теплоносія не перевищує $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Для нагрівання до вищих температур використовують вакуумні колектори. В них абсорбуюча поверхня відокремлена від навколишнього середовища вакуумованим простором, що дозволяє значно зменшити втрати теплоти в навколишнє середовище за рахунок виключення теплопровідності та конвекції. При цьому втрати випромінюванням значною мірою пригнічуються застосуванням селективних покриттів, поглинання яких набагато вище, ніж випромінювання [12]. Вакуумні колектори дозволяють нагрівати теплоносії до $120\text{--}150^\circ\text{C}$. Щоб підвищити температуру нагрівання теплоносія в сонячному колекторі ще вище, на променепоглинаючу поверхню абсорбера спрямовується концентрований пучок сонячних променів. Фокусування потоку променистої енергії на об'єкті з меншою площею здійснюється за допомогою дзеркал чи лінз. Зазвичай дзеркала виготовляють із полірованого металу з високою відбивною здатністю, тобто з малим значенням ступеня чорноти. Для концентрації сонячних променів можуть бути використані двоопуклі, плоскопуклі, опукло-увігнуті лінзи і лінзи Френеля. Такі лінзи виготовляються зі скла чи прозорої пластмаси. Застосовують концентратори зазвичай на сонячних електростанціях або сонячних плавильних печах, де домагаються підвищення температури на абсорбері до $500\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Добова періодичність надходження сонячної радіації змушує шукати способи акумулювання отриманого від Сонця тепла для того, щоб використовувати це тепло потім відповідно до графіка споживання для побутових та виробничих цілей. Наприклад, максимум сонячної радіації припадає на полудень, а потреба у гарячій воді та електроенергії досягає максимуму у вечірні години. Також не відповідають і сезонні можливості та потреби. Влітку, коли сонячне випромінювання найбільше, потреба в опаленні відсутня, а взимку все навпаки. Тому надлишок тепла, що надходить, намагаються акумулювати, щоб при недостатньому надходженні його від Сонця поповнювати тепловий потік за рахунок запасеного тепла. Як акумулятор тепла застосовуються регенеративні теплообмінники, які працюють завжди в циклічному режимі, чергуючи нагрівання проміжного теплоносія (а значить, і деякий запас тепла) з його подальшим охолодженням і віддачею тепла, що акумулюється. Залежно від тривалості робочого циклу розрізняють годинні, добові та сезонні акумулятори теплоти. Розрізняються вони і за температурним діапазоном: у системах повітряного опалення температура акумуля-

тора приблизно 30 °С, у системах гарячого водопостачання 45–60 °С, у системах водяного опалення – до 90 °С, а на геліоелектростанціях вона може досягати і 150 °С [13].

Оснащення систем теплопостачання сонячними установками здатне суттєво зменшити витрати тепла, а значить і палива, на опалення, вентиляцію та гаряче водопостачання. Такі системи відрізняються великою різноманітністю конструкцій, але здебільшого складаються з розглянутих вище агрегатів з додаванням вітроелектрогенераторів і теплових насосів.

Нами виконано аналіз технічних можливостей різних типів сонячних установок, що вже працюють, вивчені матеріали, що застосовуються у цих установках. В основному пропонуються розроблені нові технологічні схеми теплоенергетичних установок, до яких входять: двоконтурна сонячна установка для гарячого водопостачання, геотермальний тепловий насос для опалення будівель та вітроелектрогенератор для електропостачання з цілодобовим комп'ютерним керуванням [14–16].

Висновки. На практиці рідинні системи зустрічаються частіше, ніж повітряні, за рахунок того, що рідина має переваги як теплоносієм та теплоакumuлюючий матеріал. Тому в будь-якій системі сонячного теплопостачання має бути передбачена звичайна опалювальна установка (тепловий дублер). Виграш за такої комбінації джерел енергії досягається у тому випадку, коли вартість заощадженого палива перевищує зростання капіталовкладень у сонячне обладнання. Введення в експлуатацію таких геліоустановок покращує екологічну ситуацію в районі споживання теплової енергії за рахунок зниження обсягів викидів забруднюючих речовин, до яких належать продукти згоряння традиційних видів енергії – органічного палива, що використовується для виробництва теплової енергії в котельному устаткуванні. При цьому для виробництва теплової енергії, яка використовується для нагрівання теплоносія з 8 до 90 °С, витрачається відповідна кількість органічного палива, яке має свою вартість.

Література

1. Городов Р.В. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: учебное пособие / Р.В. Городов, В.Е. Губин, А.С. Матвеев. – 1-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 294 с.
2. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / Пер. с англ. Под ред. М.М. Колтуна. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
3. Твайделл Дж., Уэйр А. Возобновляемые источники энергии / Пер с англ. – М.: Энергоатомиздат. 1990. – 392 с.
4. Селихов Ю.А., Коцаренко В.А., Горбунов К.А., Рябова И. Б. Интеграция и оптимизация работы системы отопления коттеджа. – Харьков, ITE №3, 2017, С. 15–20.
5. Selikhov Yu/A., Jiří Jaromír Klemeš, Petro Kapustenko, Olga Arsenyeva / The study of flat plate solar collector with absorbing elements from a polymer material / *Energy Volume 256*, 1 October 2022, 124677.
6. Селіхов Ю.А., Горбунов К.О., Стасов В.А. / Інтеграція роботи поновлюваних джерел енергії для гарячого водопостачання та опалювання будівель // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків : НТУ «ХПІ», ITE №4 2021, С. 3–12.
7. Yuriy A. Selikhov, Victor A. Kotsarenko, Jiří J. Klemeš, Petro O. Kapustenko / The Performance of Plastic Solar Collector as Part of Two Contours Solar Unit. / *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 70*, 2018, С. 2053–2058, Copyright © 2018, AIDIC Servizi S.r.l.
8. Геліоводонагрівник. Патент України № 75178, Бюл.№ 3, 2006.
9. Полімерна композиція. Патент України № 72078 А, Бюл.№ 1, 2005.

10. Селіхов Ю.А., Коцаренко В.А., Гапонова Е.А., Рябова І.Б. Інтеграція теплообмена світлопрозорних покриттів в сонячній енергетиці Вісник НТУ «ХПІ» 2018, № 39 серія: хімія, хімічна технологія та екологія. – С. 35–38.
11. Даффи Дж., Бекман У.А. Тепловые процессы с использованием солнечной энергии. – М.: Мир, – 1977. – 420 с.
12. Теплоэнергетика и теплотехника: Справочник. Кн.2: Теоретические основы теплотехники. Теплофизический эксперимент. – М.: МЭИ. 2001. – 564 с.
13. Ляшков В.И. Кузьмин С.Н. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Учебное пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2003. – 96 с.
14. Селихов Ю.А., Ведь В.Е., Бухкало С.И., Костин В.М. Конструкционные особенности увеличения эффективности работы гелиоустановок. Экотехнологии и ресурсосбережение. – Киев: Типография НАН Украины, № 3, 2004. – С. 70–75.
15. Селіхов Ю.А., Коцаренко В.О., Горбунов К.О., Россихин В.В. Інтеграція теплоенергетичної установки на поновлюваних джерелах енергії. Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків : НТУ «ХПІ», – ІТЕ №1 2020, С. 58–66.
16. Селіхов Ю.А., Горбунов К.О. Інтеграція роботи теплоенергетичної установки Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків : НТУ «ХПІ», 2023. – ІТЕ №1. – С. 62–68.

Bibliography (transliterated)

1. Horodov R.V. Netradytsyonnye y vozobnovliaemye ystochnyky enerhyy: uchebnoe posobyе / R.V. Horodov, V.E. Hubyn, A.S. Matveev. – 1-e yzd. – Tomsk: Yzd-vo Tomskoho polytekhnycheskoho unyversyteta, 2009. – 294 p.
2. Farenbrukh A., Biub R. Solnechnye elementy: Teoryia y eksperyment / Per. s anhl. Pod red. M.M. Koltuna. – М.: Enerhoatomyzdat, 1987. – 280 p.
3. Tvaiddell Dzh., Ueir A. Vozobnovliaemye ystochnyky enerhyy / Per s anhl. – М.: Enerhoatomyzdat. 1990. – 392 p.
4. Selykhov Yu.A., Kotsarenko V.A., Gorbunov K.A., Riabova Y. B. Yntehratsyia y op-tymyzatsyia raboty systemy otopleniya kottedzha. – Kharkov, ITE.– 2017.– №3.– P. 15–20.
5. Selikhov Yu.A., Jiri Jaromir Klemes, Petro Kapustenko, Olga Arsenyeva / The study of flat plate solar collector with absorbing elements from a polymer material // Energy Volume 256, 1 October 2022, 124677.
6. Selikhov Yu.A., Gorbunov K.O., Stasov V.A. / Intehratsiia roboty ponovliuvanykh dzherel enerhii dlia hariachoho vodopostachannia ta opaliuvannia budivel // Shchokvartalnyi naukovo-praktychnyi zhurnal. – Kharkiv : NTU «KhPI», ITE.– 2021.– №4, P. 3–12.
7. Yuriy A. Selikhov, Victor A. Kotsarenko, Jiri J. Klemes, Petro O. Kapustenko / The Performance of Plastic Solar Collector as Part of Two Contours Solar Unit. / CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 70, 2018, S. 2053–2058, Copyright (c) 2018, AIDIC Servizi S.r.l.
8. Heliovodonahrivnyk. Patent Ukrainy № 75178, Biul.№ 3, 2006.
9. Polimerna kompozytsiia. Patent Ukrainy № 72078 A, Biul.№ 1, 2005.
10. Selikhov Yu.A., Kotsarenko V.A., Haponova E.A., Riabova Y.B. Yntehratsyia tep-loobmena svetoprozrachnykh pokrytyi v solnechnoi enerhetyke Visnyk NTU «KhPI» 2018, № 39 seriia: khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia.– P. 35–38.
11. Daffy Dzh., Bekman U.A. Teplovyе protsessy s yspolzovanyem solnechnoi enerhyy. – М.: Myr, – 1977. – 420 p.
12. Teploenerhetyka y teplotekhnika: Spravochnyk. Кн.2: Teoretycheskye osnovy teplotekhniky. Teplofyzicheskyi eksperyment. – М.: MEY. 2001. – 564 p.

13. Liashkov V.Y., Kuzmyn S.N. Netradytsyonnye y vozobnovliaemye ystochnyky enerhyy: Uchebnoe posobyе. – Tambov: Yzd-vo Tamb. hos. tekhn. un-ta, 2003. – 96 p.

14. Selykhov Yu.A., Ved V.E., Bukhkalov S.Y., Kostyn V.M. Konstruktsyonnye osobennosti uvelycheniya effektivnosti raboty helyoustanovok. Ekotekhnolohyy y resur-sosberezhenye.– Kyev: Typohrafiya NAN Ukrainy, № 3, 2004.– P. 70–75.

15. Selikhov Yu.A., Kotsarenko V.O., Gorbunov K.O., Rossykhyn V.V. Intehratsiia teploenerhetychnoi ustanovky na ponovliuvanykh dzherelakh enerhii. Shchokvartalnyi nau-kovo-praktychnyi zhurnal. – Kharkiv : NTU «KhPI», – ITE №1 2020, P. 58–66.

16. Selikhov Yu.A., Gorbunov K.O. Intehratsiia roboty teploenerhetychnoi ustanovky Shchokvartalnyi naukovopraktychnyi zhurnal. – Kharkiv : NTU «KhPI», 2023. – ITE №1. – P. 62–68.

УДК 662.997

Селіхов Ю.А., к.техн.н., професор, Горбунов К.О., к.техн.н., професор,
Самойлов А.В., аспірант, Стасов В.А., магістр

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ НЕТРАДИЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ ЕНЕРГІЇ

Структура світового енергоспоживання склалася так, що 80 % споживаної електроенергії виходить при спалюванні палива на електростанціях, де хімічна енергія палива перетворюється спочатку на теплоту, теплота на роботу, а робота на електрику. Відчутний відсоток дає і гідроенергетика (близько 15 %), решта покривається іншими джерелами, переважно атомними електростанціями. Потреби людини зростають, людей стає дедалі більше і це викликає величезні обсяги виробництва енергії та темпи зростання її споживання. Сьогодні традиційні джерела енергії (різні палива, гідроресурси) та технології їх використання вже не здатні забезпечувати необхідний рівень енергозброєності суспільства, бо це джерела, які не поновлюються. І хоча розвідані запаси природних палив дуже великі, проблема виснаження природних комор за нинішніх і прогнозованих темпів їхньої розробки перетворюється на реальну і недалеку перспективу. Вже сьогодні низка родовищ через виснаження виявляється непридатною для промислової розробки, і за нафтою і газом, наприклад, доводиться йти на важкодоступні, віддалені території, океанські шельфи тощо. Прогноз доводить, що при збереженні нинішніх обсягів і темпів зростання енергоспоживання у 5–7 % запаси органічних палив повністю вичерпаються через 70–150 років. Іншим фактором, що обмежує значне збільшення обсягів вироблення енергії за рахунок спалювання палив, є все зростаюче забруднення навколишнього середовища відходами енергетичного виробництва. Ці відходи значні за масою і містять велику кількість різних шкідливих компонентів. Ось звідки кислотні дощі, зникнення озону, отруєння сільгоспугідь та водойм. Причому природа вже не в змозі природними фізико-хімічними та мікробіологічними способами переробити ці забруднення та самовідновитись.

У ядерній енергетиці виникають екологічні проблеми іншого роду. Вони пов'язані з необхідністю виключити попадання ядерного пального у навколишнє середовище та надійно поховати ядерні відходи, що за сучасного розвитку техніки і технологій пов'язані з великими труднощами.

Не менш шкідливим є і теплове забруднення навколишнього середовища, здатне призвести до глобального потепління клімату Землі, танення льодовиків та підвищення рівня світового океану.

У світлі вище викладеного все більш актуальним стає широке практичне використання нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії, які є ще й екологічно чистими, які не забруднюють довкілля.

У статті коротко представлено аналітичний огляд сучасних нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії.

Ключові слова: нетрадиційні джерела енергії, відновлювані джерела енергії, сонячна енергія, геотермальна енергія, вітрова енергія, приливні та відливні джерела енергії, низькопотенційні джерела тепла, фотосинтез, хвилі, вітроенергетичні установи, геотермальна електростанція, гідроелектростанції.

Селихов Ю.А., к.техн.н., професор, Горбунов К.А., к.техн.н., професор,
Самойлов А.В., аспірант, Стасов В.А., магістр

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ НЕТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Структура мирового энергохозяйства сложилась так, что 80 % потребляемой электроэнергии получается при сжигании топлива на электростанциях, где химическая энергия топлива превращается сначала в тепло, теплота в работу, а работа в электричество. Ощутимый процент дает и гидроэнергетика (около 15 %), остальное покрывается другими источниками, в основном атомными электростанциями. Потребности человека растут, людей становится все больше и это вызывает гигантские объемы производства энергии и темпы роста ее потребления. Сегодня традиционные источники энергии (различные топлива, гидроресурсы) и технологии их использования уже не способны обеспечивать требуемый уровень энерговооруженности общества, потому что это невозобновляемые источники. И хотя разведанные запасы природных топлив очень велики, проблема истощения природных кладовых при нынешних и прогнозируемых темпах их разработки переходит в реальную и недалекую перспективу. Уже сегодня ряд месторождений из-за истощения оказывается непригодным для промышленной разработки, и за нефтью и газом, например, приходится идти на труднодоступные, отдаленные территории, на океанские шельфы и т. п. Прогноз доказывает, что при сохранении нынешних объемов и темпов роста энергопотребления в 5–7 % запасы органических топлив полностью иссякнут через 70–150 лет.

Другим фактором, ограничивающим значительное увеличение объемов выработки энергии за счет сжигания топлив, является все возрастающее загрязнение окружающей среды отходами энергетического производства. Эти отходы значительны по массе и содержат большое количество различных вредных компонентов. Вот откуда кислотные дожди, исчезновение озона, отравление сельхозугодий и водоемов. Причем природа уже не в состоянии естественными физико-химическими и микробиологическими способами переработать эти загрязнения и самовосстановиться.

В ядерной энергетике возникают экологические проблемы другого рода. Они связаны с необходимостью исключить попадание ядерного горючего в окружающую среду и надежным захоронением ядерных отходов, что при современном уровне развития техники и технологий связано с большими трудностями.

Не менее вредным является и тепловое загрязнение окружающей среды, способное привести к глобальному потеплению климата Земли, таянию ледников и повышению уровня мирового океана.

В свете выше изложенного все более актуальным становится широкое практическое использование нетрадиционных и возобновляемых источников энергии, которые являются еще и экологически чистыми, не загрязняющими окружающую среду.

В статье кратко представлен аналитический обзор современных нетрадиционных и возобновляемых источников энергии.

Ключевые слова: нетрадиционные источники энергии, возобновляемые источники энергии, солнечная энергия, геотермальная энергия, ветровая энергия, приливные и отливные источники энергии, низкопотенциальные источники тепла, фотосинтез, волны, ветроэнергетические установки, геотермальная электростанция, гидроэлектростанции.

Selikhov Yu.A., Gorbunov K.A., Samoilov A.V., Stasov V.A.

ANALYTICAL REVIEW OF MODERN NON-CONVENTIONAL ENERGY SOURCES

The structure of the world energy economy has developed in such a way that 80 % of the electricity consumed is obtained by burning fuel at power plants, where the chemical energy of the fuel is first converted into heat, heat into work, and work into electricity. Hydro-power also provides a significant percentage (about 15 %), the rest is covered by other sources, mainly nuclear power plants. Human needs are growing, there are more and more people, and this causes gigantic volumes of energy production and growth rates of its consumption. Today, traditional energy sources (various fuels, hydro resources) and technologies for their use are no longer able to provide the required level of energy availability of society, because these are non-renewable sources. And although the explored reserves of natural fuels are very large, the problem of depletion of natural reserves at the current and projected rates of their development is moving into a real and near future. Even today, a number of fields, due to depletion, turn out to be unsuitable for industrial development, and for oil and gas, for example, one has to go to hard-to-reach, remote territories, to ocean shelves, etc. The forecast proves that while maintaining the current volumes and growth rates of energy consumption at 5–7 %, fossil fuel reserves will completely run out in 70–150 years. Another factor limiting a significant increase in energy production through fuel combustion is the ever-increasing environmental pollution from energy production waste. These wastes are significant in mass and contain a large number of various harmful components. This is where acid rain comes from, the disappearance of ozone, the poisoning of farmland and water bodies. Moreover, nature is no longer able to process these pollution and self-repair by natural physico-chemical and microbiological methods.

In nuclear power, environmental problems of a different kind arise. They are associated with the need to exclude the ingress of nuclear fuel into the environment and the reliable disposal of nuclear waste, which, with the current level of development of technology and technology, is associated with great difficulties.

No less harmful is the thermal pollution of the environment, which can lead to global warming of the Earth's climate, melting of glaciers and rising sea levels.

In the light of the above, the widespread practical use of non-traditional and renewable energy sources, which are also environmentally friendly and do not pollute the environment, is becoming increasingly relevant.

The article briefly presents an analytical review of modern non-traditional and renewable energy sources.

Keywords: alternative energy sources, renewable energy sources, solar energy, geothermal energy, wind energy, tidal and tidal energy sources, low-grade heat sources, photosynthesis, waves, wind turbines, geothermal power plant, hydroelectric power plants.

Малафасєв М.Т., к.фіз-мат.н., доцент, Гапонова О.О., к.техн.н., доцент

МОДЕЛЮВАННЯ КОЛИВАНЬ МОЛЕКУЛ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ МОДЕЛІ ДВОЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН-ТЕЛЛЕРІВСЬКОМУ ПОТЕНЦІАЛІ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Вступ. Вода та її фізико-хімічні властивості широко обговорюються у літературі [1, 2]. Для прояснення цих властивостей та їх аномалій розглядаються різні теоретичні моделі [3], проводяться комп'ютерні експерименти з її молекулами. Метод молекулярної динаміки дозволяє оцінити взаємодії всередині ансамблю з молекул води. Однак він не розглядає обертальні коливання молекул, наявність та причини вигину міжмолекулярних водневих зв'язків [5], що важливо для розуміння причин аномалій властивостей води, наявності великої амплітуди коливань протонів молекули у напрямку, що перпендикулярний до осі зв'язку [1, 2]. Досі немає моделей, які б задовільно описували всі особливості та аномалії властивостей води. Під час комп'ютерного моделювання коливань молекул води застосовуються потенціали взаємодії, які за всіх варіантів та поліпшень [3, 4, 6] дають один мінімум потенціалу на осі зв'язку, але не при наявності вигинів зв'язку. Використання потенціалу для димерів води [7] також не покращує ситуацію. Наявність вигинів міжмолекулярних зв'язків цими потенціалами ігнорується і спеціально не розглядається.

Огляд літератури. Головною особливістю взаємодій молекул у рідкій воді, відносно льоду, є те, що її міжмолекулярні водневі зв'язки вигнуті [5]. У роботі [8] автор показав, що вигини водневих зв'язків між молекулами води є не випадковими та хаотичними [5], і що для пояснення цього явища має бути залучена теорія ефекту Яна-Теллера [9]. Застосування теорії ЕЯТ до взаємодій молекул у рідкій воді дозволяє пояснити причини багатьох аномалій її властивостей [8].

У роботі [10] з вивчення ІЧ – спектрів розчинів води встановлено, що частоти згинальних коливань пов'язані з силою водневих зв'язків сітки водневих зв'язків у воді, відзначено перетин та взаємодію мод згинальних та валентних коливань. Однак причиною вигинів водневих зв'язків у воді вважається не ЕЯТ, а поява в ній симетричних та асиметричних валентних мод коливань молекул води. Під міжмолекулярними коливаннями розуміються трансляційні, і не враховується головна роль у згинальних коливаннях молекул води обертальних коливань, а не їх валентних коливань.

У воді спостерігається динамічний випадок ЕЯТ, коли вигини міжмолекулярних зв'язків у рідкій воді обумовлені появою нових колективізованих коливань молекул, що поперечні до осей зв'язків. Такі поперечні коливання є обертальними («лібраційними» [1]) коливаннями молекул води. При трансляційних коливаннях коливається вся молекула, а за обертальних – переважно легкі атоми водню, причому у напрямках, де немає близьких сусідів. Молекула води має три моменти інерції і, відповідно, три власні обертальні частоти коливань. Поява в рідкій воді нових колективізованих мод обертальних коливань молекул призвела до зростання її теплоємності вдвічі порівняно з льодом та парою. У роботі [11] показано, що для молекул «зв'язаної» води їх лібраційні коливання можуть бути повністю або частково пригніченими взаємодіями з іншими молекулами,

що супроводжується відповідним зменшенням вкладу молекул води в теплоємність системи теж приблизно вдвічі.

Однак наявність вигинів зв'язків говорить і про зміну енергетичного потенціалу молекул [9]. На осі зв'язку спостерігається відштовхування електронних орбіталей сусідніх молекул, що веде до нестійкості такої лінійної конфігурації та зменшення відштовхування цих молекул за наявності вигину їх зв'язків. Внаслідок ослаблення сил зв'язків і зростання з нагріванням амплітуд обертальних коливань молекул, такі вигини стають можливими у рідкій фазі води, що і є її головною особливістю. У льоду, при більш сильніших зв'язках і вищих частотах обертальних коливань, ці коливання швидко згасають. Цілком ймовірно, що посиленню та випрямленню зв'язків у льоду можуть сприяти зв'язувальні ковалентні електронні орбіталі між сусідніми молекулами [2].

Тому, згідно з теорією ЕЯТ [9], мінімум потенціалу повинен спостерігатися не на осі зв'язку молекул, а поблизу середнього кута вигину зв'язку, що має у воді величину близько 14° при 0°C [12], і який і далі зростає з нагріванням. В результаті атомам водню (протонам) молекул при їх обертальних коливаннях буде вигідно рухатися (обертатися) вздовж кругового жолоба мінімуму потенціалу навколо осі зв'язку молекул. Тоді на осі зв'язку має спостерігатися деякий максимум потенціалу. Наслідком цього вигину зв'язків та ослаблення відштовхування сусідніх молекул, крім зміщення мінімуму ЯТП по куту, маємо зближення молекул та аномальне зростання густини води порівняно з льодом, аномальне її теплове розширення поблизу 0°C .

Для моделювання обертальних коливань молекул біля осей міжмолекулярних зв'язків на двох активних власних обертальних частотах, які наочно розглядати як коливання протонів молекул навколо осей зв'язків у площині, що перпендикулярна до осі зв'язку, було запропоновано модель двочастотного маятника [13, 14]. Для імітації спрямованих міжмолекулярних сил, що швидко зменшуються зі зростанням кута вигину водневого зв'язку молекули, було запропоновано записати ПСС для маятника як [14]:

$$U_n = -M l G = -M l g U_l^n = -M l g \cos^n(\Theta), \quad (1)$$

де l , M – довжина та маса маятника, $l = 1$ м, $M = 1$ кг, g – силова константа – прискорення падіння/питома сила, $g = 10$ м/с², U_l – кутовий потенціал, n – показник ступеня ПСС, Θ – кут відхилення маятника від осі рівноваги маятника Z (осі зв'язку) в радіанах. Даний потенціал, у його першому наближенні, для випадку малих коливань/обертань молекули представляє фігуру обертання щодо осі Z маятника. У моделі двочастотного маятника запроваджується параметр відношення моментів інерції маятника по осях $k = I_x/I_y$. Оскільки для молекули води моменти інерції по її осях співвідносяться приблизно як 1:2:3, значення параметра k для них, за умови в моделі $k > 1$, можуть мати значення $k = 1,5; 2$ та 3 .

Для врахування впливу ЕЯТ на взаємодії молекул, під час моделювання їх коливань за допомогою моделі двочастотного маятника, стоїть завдання модифікації ПСС (1) так, щоб спостерігався максимум потенціалу на осі маятника і мінімум його за кутів, що відповідають кутам вигину водневих зв'язків у воді.

Мета та завдання роботи. Метою роботи було проведення комп'ютерного моделювання коливань двочастотного маятника в Ян–Теллерівському потенціалі, що має мінімум потенціалу не на осі маятника (зв'язку), і яке повинне більш точно описувати

особливості обертальних коливань для молекул води, визначити нові можливі типи коливань для них, їх динаміку. Для цього було поставлені завдання:

- пошук та пропозиція моделі ЯТП з максимумом потенціалу на осі маятника;
- модифікація програм розрахунку маятника під даний ЯТП та проведення комп'ютерного моделювання коливань двочастотного маятника у цьому потенціалі;
- проведення аналізу коливань в ЯТП, встановлення типів та особливостей цих коливань.

Основна частина. Модель Ян–Теллерівського потенціалу. Для моделювання ЯТП, що має максимум на осі маятника (зв'язку), і мінімум при відхиленні (вигинанні) на деякий кут, було запропоновано ввести в кутовий потенціал взаємодії U_I (1) добавку типу вейвлета $\Delta U_I = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. Параметри c , m , s та n повинні забезпечувати наявність максимуму потенціалу на осі та мінімуму потенціалу (параметр m) при кутах відхилення $10...15^\circ$, що узгоджується з кутами вигину водневого зв'язку для молекул води поблизу кімнатних температур. Параметр s повинен забезпечувати зменшення другого максимуму косінусоїди на два порядки для кута $m\Theta = 2\pi$ (рис. 1), але зі збереженням мінімуму для кута $m\Theta = \pi$. Ступінь ПСС n для потенціалу U_I^n веде не тільки до спрямованості сил та звуження потенціалу за кутом Θ , але й до зростання величини його максимуму на осі. В результаті аналізу було обрано значення параметрів $m=s=n=8$. У мінімумі ЯТП для параметра $c = 0,1$ кут відхилення маятника Θ_{min} був близько 15° , величина максимуму потенціалу на осі щодо його значення в мінімумі $U_n(0)_c$ становила близько 55% (рис. 2). При $c \leq 0,0125$ максимум у потенціалі на осі відсутній. Більш детально дані про екстремальні величини Θ_{min} , x_m і $U_n(0)_c$ для ЯТП в залежності від величини параметра c наведено в таблиці 1, де величина зміщення мінімуму ЯТП від осі маятника складає $x_m = l \cdot \sin(\Theta_{min})$.

Таким чином, питомий кутовий ЯТП для одиничних значень M і l набуває остаточного вигляду:

$$G_{ЯТ} = -gU_I^n = -g [\cos\Theta - c \cos(8\Theta)/\exp(8\Theta^2)]^8. \quad (2)$$

Таблиця 1 – Величини екстремальних параметрів ЯТП залежно від величини параметра c .

c	1/80	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
$\Theta_{min}, ^\circ$	0	8,04	10,72	12,13	13,05	13,71	14,60	15,19
$x_m, \text{М}$	0	0,140	0,186	0,210	0,226	0,237	0,252	0,262
$U_n(0)_c, \%$	0	2,2	8,5	16,0	23,5	30,8	44,0	55,1

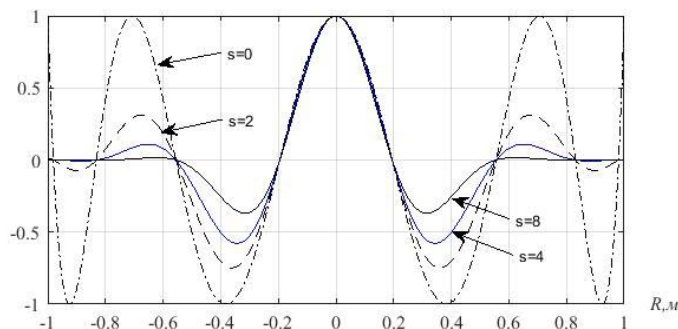


Рисунок 1 – Вигляд вейвлетів з $m = 8$, $c=1$ залежно від зміщення за радіусом R для різних величин параметра s

Наявність максимуму у ЯТП (2) на осі якісно змінює картину коливань маятника порівняно з ПСС (1) [14]. За малих швидкостей маятник не зможе коливатися поблизу осі маятника, а буде рухатися кільцевим жолобом ЯТП, здійснюючи водночас радіальні поперечні коливання по куту Θ . У проекції на площину XY , що перпендикулярна осі Z , область коливань маятника в жолобі ЯТП представлятиме кільце, межі якого розширюватимуться зі зростанням початкової швидкості. При деякій швидкості кінетична енергія маятника стане більшою за величину максимуму потенціалу на осі, і коливання відбуватимуться всередині всієї кругової чи еліптичної області коливань. Далі коливання маятника по осях можуть стати НК чи ЕПК, аналогічно до коливань у ПСС. Внаслідок нецентральності сил, що діють для двочастотного маятника, також можна очікувати на наявність анізотропії коливань по осях X і Y , як і в ПСС [14].

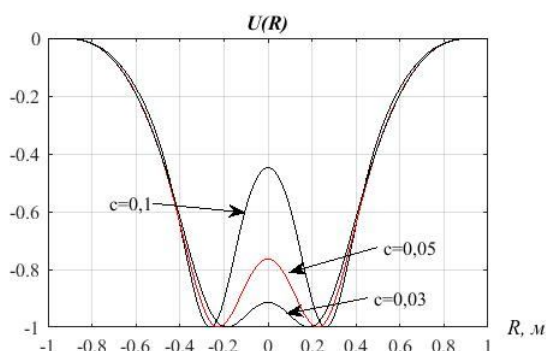


Рисунок 2 – Вигляд нормалізованих ЯТП від величини зміщення маятника по радіусу R з параметрами $m=s=n=8$ і $c=0,03; 0,05$ та $0,1$

Таким чином, запропонована модель двочастотного маятника в ЯТП повинна більш точно описувати для молекул води їх обертальні коливання та їх особливості. Будемо й надалі порівнювати отримані в розрахунках коливання та їх типи в ЯТП із коливаннями, що були раніше вивчені у ПСС, для якого параметр $c=0$ [14].

Модель двочастотного маятника докладно описана в [14]. Розрахунки проводились у пакеті *MatLab*. Для початку розрахунків траєкторій руху задаються початкове зміщення маятника x_0 , його початкова швидкість v_{y0} та параметр c . Вісь Y відповідає осі коливань з меншою величиною моменту інерції (довжини) маятника і, відповідно, кутові прискорення маятника по цій осі будуть більшими ($k > 1$), ніж по осі X . У випадку малих коливань двочастотного маятника у ПСС виконується співвідношення для частот по осям $\omega_y / \omega_x = k^{0,25}$.

Силкові особливості коливань двочастотного маятника в неоднорідному полі сил, що формують майбутні особливості ПСС, розглянуті в [14]. Для випадку ЯТП необхідно уточнити розрахунок сил, що діють (скочують, повертають у мінімум ЯТП) на маятник, порівняно з силами в ПСС. Розрахунки питомої сили скочування для потенціалу (2) у загальному вигляді дають співвідношення:

$$F_1 = -\frac{\partial G_{\text{ЯТ}}}{\partial \theta} = -n g U_1^{n-1} \{c/\exp(s\Theta^2) \cdot [m \sin(m\Theta) + 2s\Theta \cos(m\Theta)] - \sin \Theta\}. \quad (3)$$

На рис. 3 показані графіки сил, що скочують (3) для нашого ЯТП, з параметрами ЯТП $c=0,03; 0,05$ та $0,1$. Бачимо зміну знака сил на початку координат та в точках мінімумів потенціалу (рис. 2), їх зростання зі збільшенням параметра c . Негативний на-

хил для сили говорить про стійку рівновагу маятника в мінімумах потенціалу, а позитивний на початку координат – про нестійку рівновагу маятника на його осі в максимумі потенціалу. При відхиленнях маятника більших за 0,4 м (рис. 3), сили в ЯТП швидко зменшуються, що веде до зростання періоду коливань зі зростанням їх амплітуди, початкової швидкості [14].

Методика моделювання. Моделювання коливань маятника в ЯТП було проведено для значень його параметрів, рівних $m=s=n=8$, початкових зміщень $x_0 = 0,1 \dots 0,4$ м, параметра $c = 0 \dots 0,1$ та для відношення моментів інерції маятника по осях $k=3$. Розрахунки проводилися за двома програмами: для заданого початкового зміщення x_0 , параметра c та серії швидкостей v_{y0} із заданим кроком $\Delta v = 0,1 \dots 0,2$ м/с для діапазону можливих початкових швидкостей маятника (у циклі) та для конкретних початкових швидкості v_{y0} і зміщення x_0 , наприклад, для уточнення точок зміни типу коливань. Програми були доопрацьовані під сили у ЯТП (3).

Спочатку проводився попередній розрахунок та пошук параметрів для діапазону точок у циклі за час моделювання 20 с і далі, після врахування всіх особливостей, за час моделювання в 100 секунд для кожної швидкості – для кращого усереднення отриманих результатів. Але, на відміну від коливань у ПСС, особливо для випадків невпорядкованих коливань, близькості частот коливань маятника по осям до кратних, цього не завжди було достатньо і не всі параметри добре усереднювалися, особливо періоди коливань по осях, що зросли унаслідок появи у жолобі ЯТП поперечних коливань із власним періодом коливань.

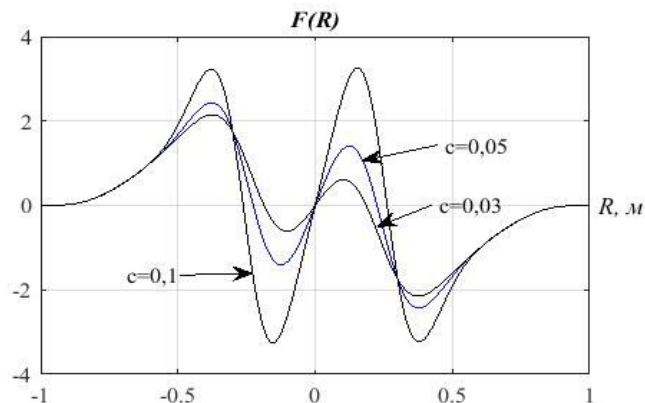


Рисунок 3 – Залежності величин сил скочування у ЯТП (3) для різних величин параметра c ($c = 0,03; 0,05$ і $0,1$) від величини зміщення маятника від його осі по радіусу R

За малих швидкостей траєкторії маятника під дією сили скочування спочатку йдуть з вихідної точки в бік мінімуму ЯТП (рис. 2) і коливання приблизно симетричні щодо нього по радіусу, а також йдуть по колу в жолобі потенціалу в площині XU . Оскільки жолоб потенціалу та траєкторії маятника в ньому близькі до кругових, на графіках (рис. 4) для наочності проведені кола: червоне або зелене – радіусом $R = x_0$, штрихове показує величини максимальних відхилень траєкторій R_{max} від осі Z у розрахунку, пунктирне – для мінімальних R_{min} . У разі кратності частот коливань по осях та поперечних, траєкторії накладатимуться одна на одну, проте найчастіше частоти не кратні, і траєкторії займають порівняно рівномірно всю можливу область коливань.

Під час моделювання коливань маятника проводилися розрахунки параметрів траєкторій коливань. Розраховувалися екстремальні значення координат траєкторій по

осях, на осях та по радіусу, часи періодів коливань – по осях та поперечних, похибок їх усереднення, величини кутів у сферичних координатах Θ та φ , середній кут відхилення маятника (вигину зв'язку) $\Theta_{сер}$. Результати виводилися на графіки та у таблиці. Так у точках переходу до НК, з обох боків області НК, для неkratних частот по осях спостерігаються стрибки до близько нульової величини для R_{min} , X_{min} та Y_{min} (значення на осях X , Y), для еліпсів – похибки визначення періодів коливань та значень координат на осях X , Y прагнуть до нуля.

Для отримання загальної картини коливань у циклі одержували багатовіконні графіки траєкторій в X - Y координатах та залежності для них азимутального кута φ від часу для всіх швидкостей в циклі можливого діапазону початкових швидкостей маятника, для заданих початкових величин параметрів x_0 і c . На рис. 4 показані графіки траєкторій, а на рис. 5 – зміни азимутальних кутів φ/π з часом для цих же траєкторій. Початкові швидкості маятника v_{yo} зростали з кроком по швидкості $\Delta v = 0,29$ м/с від 0,03 до 2,06 м/с, значення параметрів моделі становили: $x_0 = 0,3$ м і $c = 0,05$. У вікнах на рис. 4 і рис. 5 початкові швидкості маятника зростають по ходу зліва направо та зверху вниз. Число вікон для попереднього їх перегляду, без втрати їх інформативності, у всьому діапазоні початкових швидкостей маятника може бути до 20 вікон при кроці для швидкості $\Delta v = 0,1...0,2$ м/с, і менше – за умови уточнення значень точок меж зміни типу коливань.

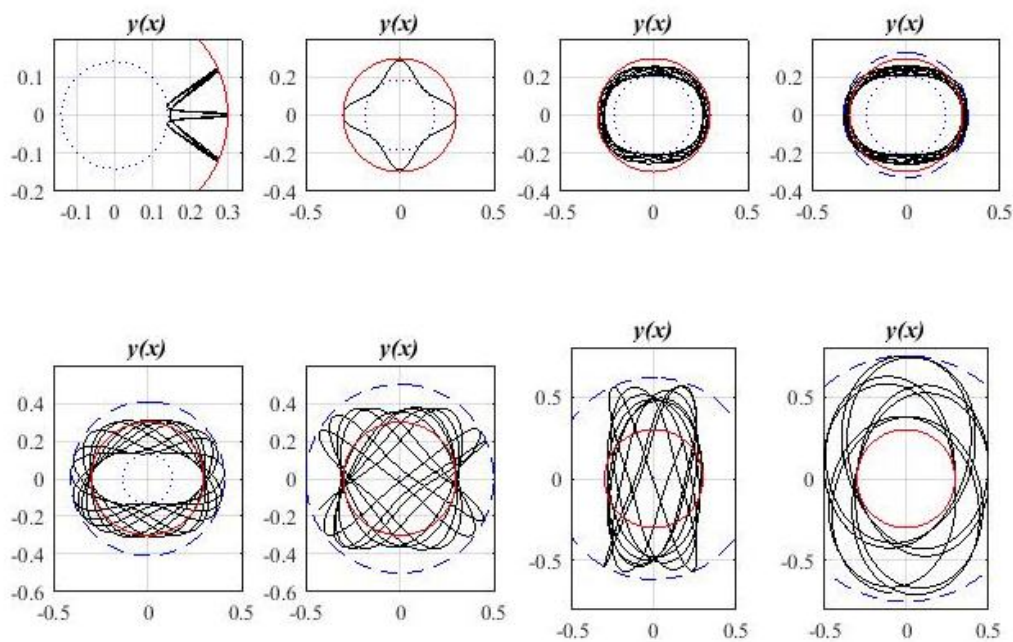


Рисунок 4 – Загальна картина траєкторій коливань маятника для $x_0 = 0,3$ м і $c = 0,05$ у циклі для початкових швидкостей v_{yo} від 0,03 м/с до 2,06 м/с з кроком 0,29 м/с

На рис. 4 бачимо еволюцію траєкторій коливань із зростанням початкової швидкості. Бачимо, спочатку коливання йдуть усередині кільця жолоба потенціалу, а у центрі області коливань (максимуму ЯТП) траєкторій немає. Далі зі зростанням швидкості (вікна 6 і 7) маємо траєкторії коливань також в центрі області коливань, що є НК, для останнього вікна 8 спостерігаємо ЕПК. У вікні 1 вдвічі збільшено масштаб для кращого перегляду деталей траєкторій секторних коливань. У вікнах 1 і 2 бачимо, що періоди коливань по осях та поперечних коливань є кратними і траєкторії накладаються

одна на одну. У перших трьох вікнах траєкторії коливань проходять усередині кола радіусом x_0 , далі – всередині та поза ним, але в кільці, в області НК – практично у всьому круговому просторі і, нарешті, в останньому вікні 8, в області ЕПК – поза кола радіусом x_0 .

На рис. 5 бачимо, що для випадків обертання маятника в одному напрямку (вікна 2–5, 8) спостерігаються залежності, близькі до лінійних, з малими коливаннями по куту. Для НК на двох частотах у точках биття частот (вікна 6–7) бачимо зміну знака загального нахилу графіка, що говорить про зміну напрямку обертання у жолобі ЯТП. Причому для НК маємо приблизно періодичні зміни нахилу, для неупорядкованих обертань – хаотичні. Зростання періоду зміни нахилу обертання кута φ у вікні 7, порівняно з вікном 6, говорить про зближення частот коливань по осях. В останніх вікнах графіка (вікна 6–8) краще видно деталі змін кута φ з часом внаслідок збільшення амплітуд коливань по куту, а також більшого масштабу на осі φ для НК.

Графіки по куту φ/π у вікнах на рис. 5 дозволяють дати якісну характеристику типів коливань, що спостерігаються, а у відповідних вікнах на рис. 4 – побачити для них особливості траєкторій та їх динаміку.

Важливою кількісною характеристикою визначення типу коливань є відношення періодів коливань по осях $T_{xy} = T_x / T_y$ [14]. Для впорядкованих обертань і коливань в області ЕПК маємо рівність періодів і $T_{xy} = 1$, для неупорядкованих і НК $T_{xy} \neq 1$. Для неупорядкованих коливань варіації можуть бути досить великі: $T_{xy} = 1 \pm 1$ – це відбувається внаслідок відмінності точок контролю періодів коливань по осях X, Y . Для секторних коливань отримували $T_{xy} = 0$, оскільки на початку розрахунку задавалася величина періоду $T_x = 0$, яка під час розрахунку не змінювалася (хоча тут теоретично вірніше було б відношення для частот $\omega_{xy} = 1 / T_{xy} = 0$).

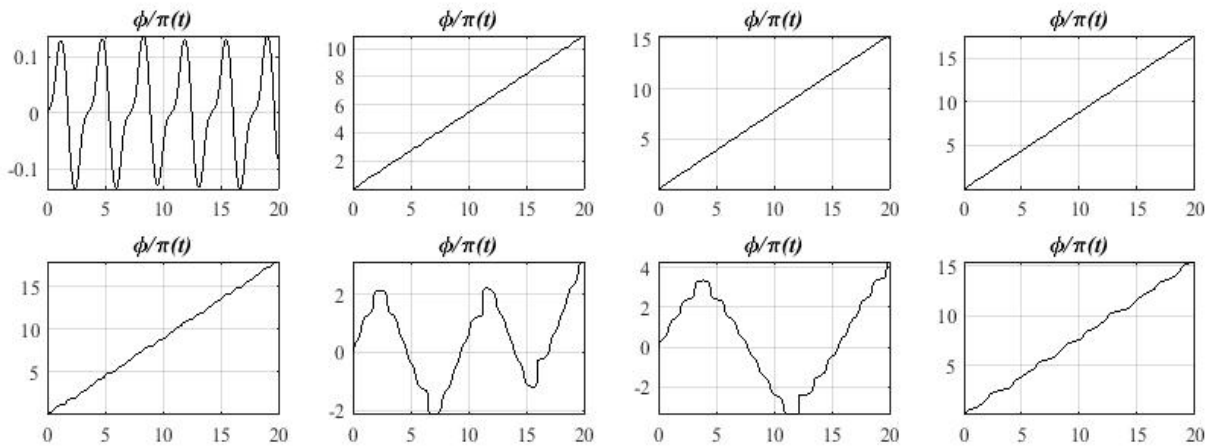


Рисунок 5 – Картина змін азимутального кута φ/π від часу (за 20 с) для відповідних траєкторій коливань на рис. 4

Спочатку, у програмі з циклом за швидкостями, для заданого початкового зміщення отримували загальну картину залежностей траєкторій коливань маятника, кута $\varphi(t)$ і відношень T_{xy} . Далі при меншому кроці швидкості картину уточнювали, а потім уточнювали початкову швидкість точок зміни типу коливань ще точніше (до $\pm 0,001$ м/с) за допомогою розрахунків для конкретних початкових швидкостей і зміщень маятника.

Результати моделювання. Розглянемо докладніше результати моделювання коливань маятника.

За малих початкових швидкостей маятника можна спостерігати секторні коливання маятника (рис. 4, вікно 1, рис. 6, *а-б*). Бачимо, що зі зростанням початкової швидкості величина сектора коливань біля осі X зростає.

Подальше зростання початкової швидкості стає достатнім, щоб маятник не зміг повністю загальмуватися і продовжив рух по колу у жолобі потенціалу (рис. 7, *а-в*). За малих початкових швидкостей і малих початкових зміщень маятника від мінімуму ЯТП можна спостерігати декілька поперечних коливань за оборот у жолобі (рис. 7, *а*). Для деяких кратних частот можна побачити «шестерні-багатокутники» (рис. 7, *б-в*). Кількість поперечних коливань за оборот у жолобі потенціалу зі зростанням початкової швидкості зменшується, а ширини кілець області коливань збільшуються. Бачимо анізотропію для коливань двочастотного маятника - згущення траєкторій поперечних коливань поблизу осі Y порівняно з віссю X (рис. 6, *б* і рис. 7, *а-б*).

Таким чином, в ЯТП з'являються нові типи коливань у його жолобі: секторні коливання (значніші при великих величинах параметра c і малих початкових зміщеннях x_0) та коливання/обертання в жолобі, з можливими змінами напрямку обертання маятника в ньому, в площині XY . Останні можуть бути хаотичними неупорядкованими (рис. 8, *а-б*) та впорядкованими (обертання в одному напрямку) – рис. 7, *а-в*. Велике значення для коливань в ЯТП мають поперечні коливання в жолобі, роль яких зростає зі зростанням початкової ширини області коливань у жолобі внаслідок відмінності початкового відхилення маятника по осі x_0 від положення мінімуму потенціалу в залежності від величини параметра c : $x_m(c) \approx 0,14...0,26$ м (табл. 1, рис. 2).

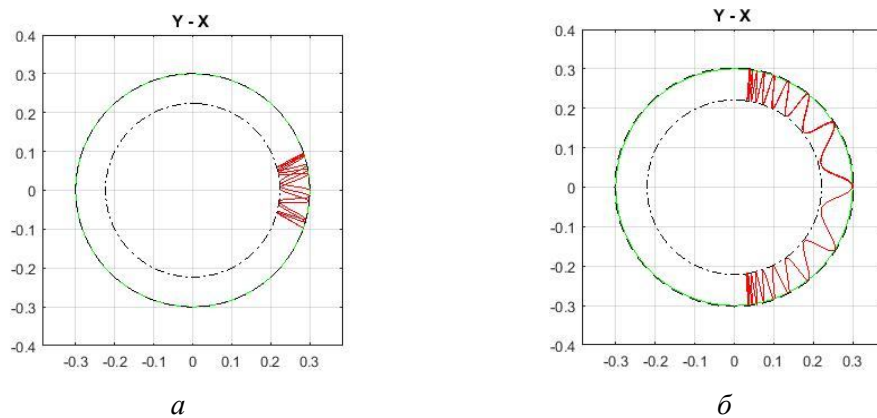


Рисунок 6 – Секторні коливання маятника для:
 $a - v_{y0} = 0,05$ м/с, $b - 0,144$ м/с для $x_0 = 0,3$ м, $c = 0,1$

З подальшим зростанням початкової швидкості внутрішній еліпс /коло, що обмежує область коливань зникає, і виникають незалежні коливання не в кільці жолоба, а майже у всьому круговому просторі (рис. 9, *а-в*). Області коливань також, як у ПСС, мають вигляд типу «метелика», але для нижньої межі області НК маємо відмінності від ПСС – зі зростанням початкової швидкості відстані між «крилами» розширюються вздовж осі Y . Далі область коливань стає близькою до прямокутника шириною $2x_0$ та подовжується вздовж осі Y зі зростанням початкової швидкості (рис. 9, *в*), проте вона не є еліптичною, як у ПСС [14]. Потім поблизу максимальних початкових швидкостей, як і в ПСС, з'являється невеликий провал в області коливань на осі Y (рис. 9, *в*), а далі

виникають ЕПК, що відбуваються на одній загальній частоті по обох осях (рис. 4, вікно 8).

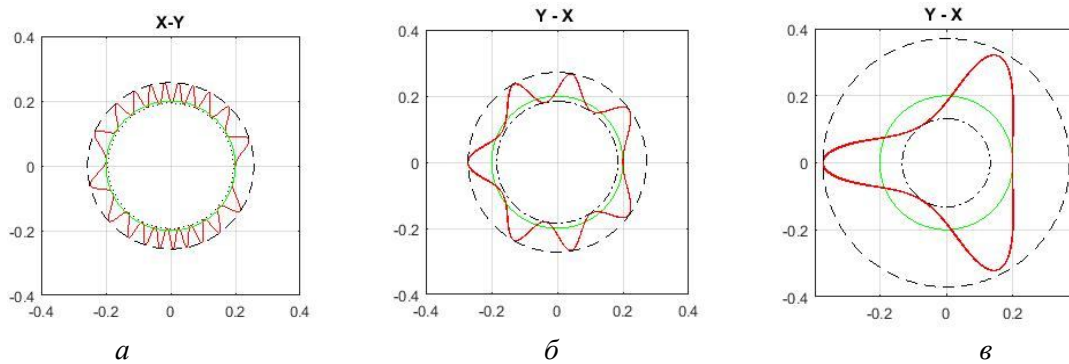


Рисунок 7 – Обертання маятника у жолобі потенціалу для: $a - v_{yo} = 0,15$ м/с, $b - v_{yo} = 0,345$ м/с, $v - v_{yo} = 1,05$ м/с для $x_o = 0,2$ м при $c = 0,05$

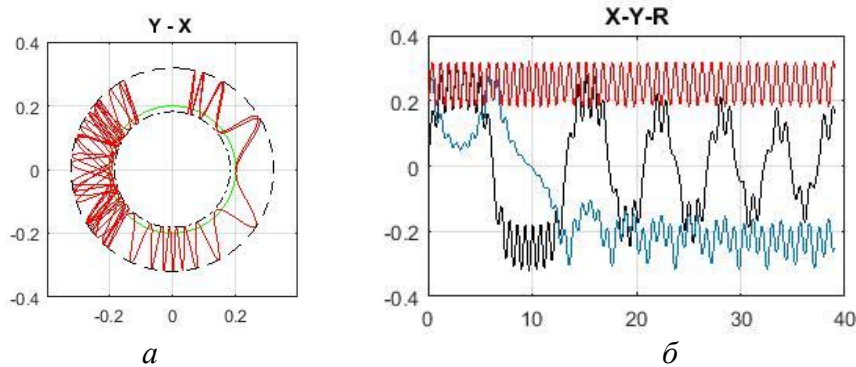


Рисунок 8 – Хаотичні неупорядковані коливання/обертання маятника в жолобі для $x_o = 0,2$ м, $c=0,08$: a – траєкторії в XY -координатах, b – коливання від часу по осях X (синя крива), Y (чорна крива) і за радіусом R (червона крива)

При деяких початкових швидкостях центробіжні сили інерції не будуть давати маятнику наближатися до вісі і межі області коливань почнуть зростати. Ширина еліптичного кільця жолоба, може звужитися і стати «нульовою», що відповідає еліптичним коливанням маятника (рис. 10, $a-b$). При цьому в області жолоба еліпс $EL1$ стиснутий уздовж осі Y і знаходиться всередині кола радіусом x_o (рис. 10, a). В області ЕПК – еліпс $EL2$ витягнутий уздовж осі Y (рис. 10, b) і знаходиться поза кола радіусом x_o , що аналогічно до ЕПК в ПСС [14].

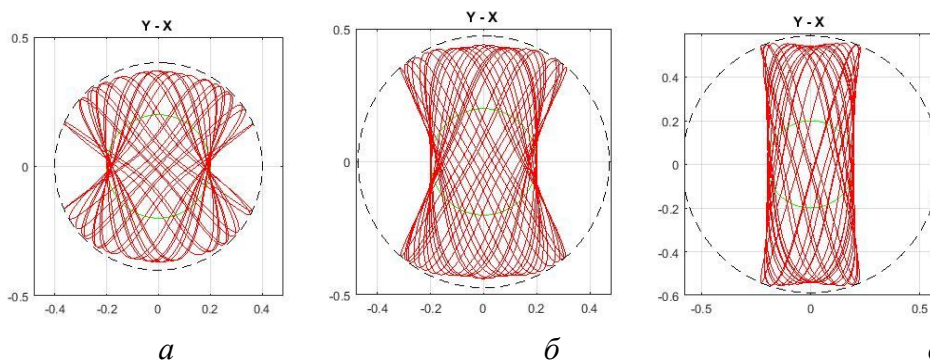


Рисунок 9 – Незалежні коливання маятника по осях $X-Y$ для початкових швидкостей: $a-b: v_{yo} = 1,2; 1,5$ та $1,8$ м/с, $x_o = 0,2$ м

Якщо в ПСС періоди коливань по осям зі зростанням початкової швидкості, в області малих швидкостей, зростають [14], то для ЯТП вони приблизно обернено пропорційні початковій швидкості (рис. 11). Наявність такої залежності дозволяє у разі кратності цього періоду з періодом поперечних коливань отримати велике число зубів «шестерень» разом зі зміною початкової швидкості маятника (рис. 7, а-в). На рис. 11 немає значного зростання періоду коливань через наявність секторних коливань для першої точки. Коливання періодів для перших точок (т. 2-5) обумовлені невпорядкованими коливаннями. Залежності відношень T_{xy} від початкових швидкостей для кривих на рис. 11 наведено на рис. 12, а.

Приклади розрахунку загальної картини залежностей T_{xy} від початкових швидкостей наведено на рис. 12, а-б для початкових зміщень $x_0 = 0,17$ м і $0,3$ м. Тут крок за швидкістю у циклі дорівнює $0,1$ м/с, для параметра ЯТП $c = 0,05$. Бачимо на рис. 12, а, що 1-а точка говорить про наявність секторних коливань, точки 2-5 – про невпорядковані коливання, у середній частині графіка – про впорядковані обертання в жолобі ЯТП, далі – про НК ($T_{xy} > 1$) і наприкінці – про ЕПК ($T_{xy} = 1$). Залишилося лише уточнити межі цих типів коливань. Варіації величини T_{xy} в області НК часто пов'язані з наявністю кратності або близькості до цього частот коливань, що заважає ефективному усередненню результатів. На рис. 12, б бачимо, що для малих початкових зміщень $x_0 = 0,17$ м область секторних коливань дещо розширилася, а область невпорядкованих коливань розширилася аж до області НК, яка теж розширилася. Величини відношень періодів T_{xy} у області НК зросли.

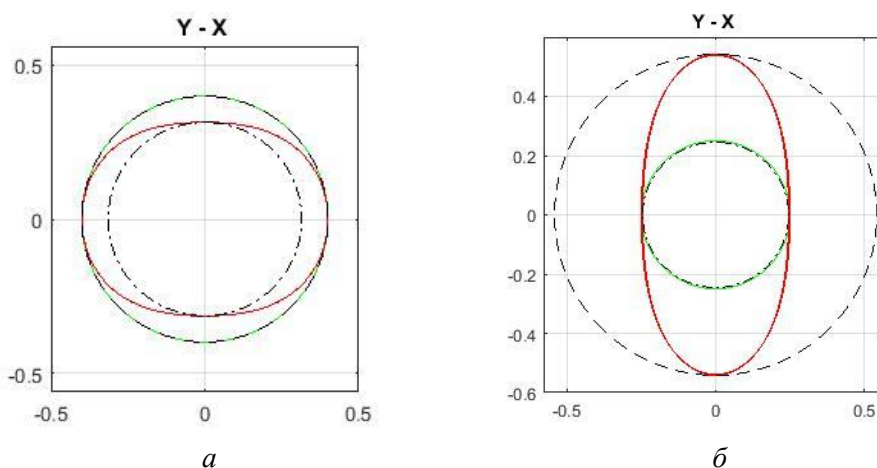


Рисунок 10 – Еліптичні коливання маятника по осях X-Y:
а – еліпс EL1 у жолобі ЯТП та б – еліпс EL2 в області ЕПК

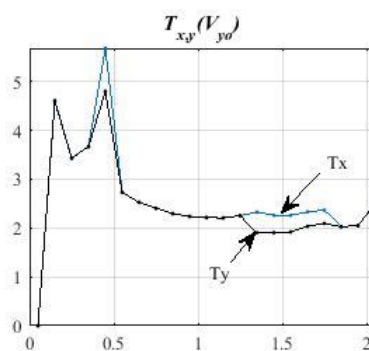


Рисунок 11 – Залежності періодів коливань маятника T_x і T_y від величини початкової швидкості для $c = 0,05$, $x_0 = 0,3$ м

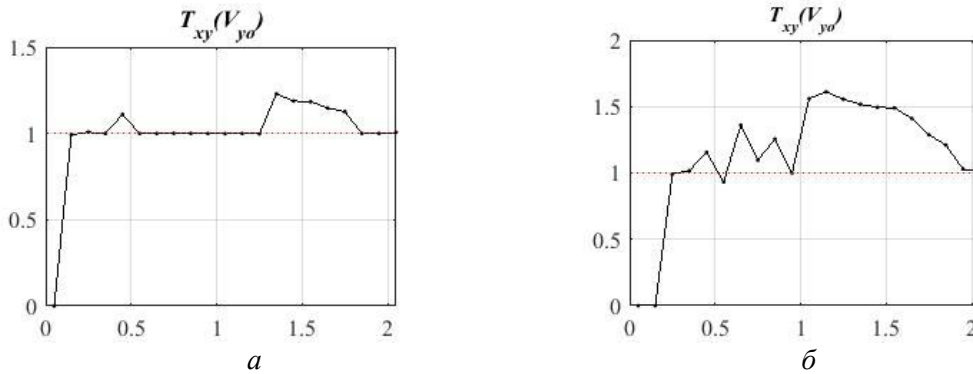


Рисунок 12 – Загальна картина залежності T_{xy} коливань маятника для $c=0,05$ та початкових зміщень: $a - x_o=0,3$ м, $b - x_o=0,17$ м

На рис. 13, $a-b$ показані зовні схожі траєкторії коливань маятника для двох близьких швидкостей і з кратними частотами коливань по осях поблизу межі зміни типу коливань Жолоб – НК. У першому випадку (рис. 13, a) маятник весь час обертається в одному напрямку, кут φ зростає і відношення $T_{xy} = 1$. У другому випадку (рис. 13, b) бачимо праворуч тупикові кінці траєкторій. Після них маятник повертається назад по тій же траєкторії та проходить з тієї ж сторони щодо початку координат (осі коливань). В результаті і по куту φ , і за напрямком маятник повертається назад, і ми отримуємо НК з відношенням періодів коливань $T_{xy} \neq 1$. За фігурами Лісажу така картина траєкторій відповідає відношенню частот по осях $T_{xy} = 5/4$, що близьке до результатів розрахунку (відмінність з-за наявності ЯТП). Для траєкторій коливань у області $x_o < x_m$ часто спостерігаються фігури Лісажу із відношенням періодів коливань $T_{xy} = 3/2$ (рис. 12, b).

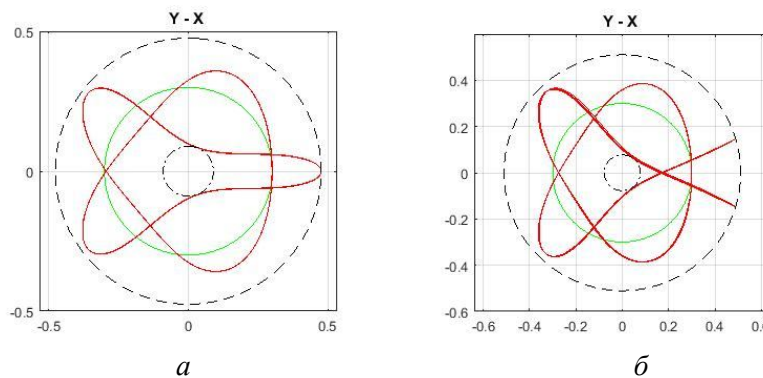


Рисунок 13 – Траєкторії коливань маятника для швидкостей $v_{yo} = 1,44$ та $1,544$ м/с при $c = 0,06$ і $x_o = 0,3$ м

Обговорення результатів. Картини коливань в ЯТП лише частково близькі до коливань у ПСС в областях НК та ЕПК, коли кінетична енергія маятника в ЯТП більша за величину потенціалу на осі маятника, в іншому вони істотно різні. Появлення поперечних коливань маятника в ЯТП, порівняно з ПСС, подовжує траєкторії, збільшує періоди коливань по осях, величини похибок визначення середніх величин всіх параметрів траєкторій.

Головною особливістю коливань маятника в ЯТП є наявність максимуму потенціалу на його осі. Це веде до коливань за малих швидкостей у жолобі потенціалу, близькому до кругового, наявності поперечних коливань, «відбиття» маятника від максимуму потенціалу на його осі і як би зворотним, «відбитим» вигинам траєкторій, що

проходять поблизу осі коливань, добре помітних для «шестерень» (рис. 7 *а-в*), кратних коливань (рис. 13, *а*), навіть для області НК (рис. 9, *а-б*, 13, *б*). Для ЕПК траєкторії є більш округлими, як у ПСС [14], зворотний вигин траєкторій для них зазвичай не видно, оскільки вони швидше проходять біля осі та не ближче, ніж на відстані x_o . Але періоди поперечних коливань для них добре визначаються і мало змінюються в циклі.

Бачимо, (рис. 13, *б*) що з крайніх точок зупинки коливань, на рисунку праворуч, траєкторії спрямовані повз центру – початку координат. Тут наочно видно, що сили, що діють, з цих тупикових точок нецентральні і спрямовані до точки перетину цих двох траєкторій (траєкторії на цих ділянках лінійні). Причиною нецентральності сил є відмінність довжин маятника по осях, а у моделі – відмінність моментів інерції молекули (маятника) по осях. Також бачимо, що у області НК траєкторії для кратних частот часто можуть не проходити через вісь маятника – початок координат.

Існують значні відмінності коливань для двох випадків початкових відхилень маятника: коли його відхилення x_o менші чи більші за положення мінімуму ЯТП x_m . Це пов'язано з тим, що при малих початкових швидкостях траєкторії маятника, здійснюючи поперечні коливання під дією сил, що скочують, йдуть з вихідної точки в бік мінімуму потенціалу. Тому і зміщення області коливань по радіусу зі зростанням швидкості йдуть спочатку в цю ж сторону. Центробіжні сили інерції завжди діють у напрямку від центру, що веде до більшого прискорення маятника біля максимуму ЯТП на осі та його зменшення для зовнішньої межі області коливань.

У випадку $x_o < x_m$ зовнішній радіус області коливань постійно зростає разом із зростанням початкової швидкості. Область неупорядкованих обертань маятника у жолобі тут значна, а для впорядкованих може навіть бути відсутньою за малих величин зміщень x_o (рис. 12, *б*), еліпс *EL1* звичайно не спостерігається, замість нього можливі «шестірні». Величини області НК та значень параметра T_{xy} у цьому випадку будуть значними.

У другому випадку ($x_o > x_m$) для малих швидкостей маємо спочатку коливання маятника в жолобі всередині майбутнього еліпса *EL1* x_o (рис. 4). Зростання радіусу області коливань відбувається лише після появи еліпса *EL1*. Величини діапазону швидкостей області НК і значення для T_{xy} помітно менші, ніж для попереднього випадку. Області коливань також порівняно ширші та округлі. Можлива наявність усіх типів коливань та еліпсів. Картини коливань в областях НК і ЕПК у цьому випадку досить близькі до коливань в ПСС.

Еліпс *EL2*, як і в ПСС, може не спостерігатися – він близький до точки появи ЕПК. В обох випадках коливання для швидкостей менших величини еліптичної швидкості спостерігалися всередині цього еліпса, а для більших – поза ним. Стиснення еліпса *EL1* відбувається внаслідок більшого гальмування маятника по осі *Y* внаслідок нецентральності діючих сил. Для еліпса *EL1* також спостерігаємо період поперечних коливань вдвічі менший, ніж для коливань по осях. Для еліпса *EL2* причина його подовження по осі *Y* та сама, як і в ПСС [14, 15] – вирівнювання частот по осях внаслідок більшої амплітуди коливань по куту θ для цієї осі в ПСС.

Під час коливань у жолобі потенціалу маятник значно прискорюється лише для поперечних коливань. Для поздовжніх обертань у жолобі його середні швидкості змінюються слабкіше внаслідок нецентральності сил. При малих початкових швидкостях для секторних та неупорядкованих коливань/обертань, особливо для малих величин початкових зміщень ($x_o < x_m$), маятник також може часто зупинятися та змінювати напрямки обертання на зворотний. Тому часи, за які відбуваються повні обертання маятника

в жолобі по осях X і Y для малих величин швидкостей обернено пропорційні цим швидкостям і значно зростають, чого не було для ПСС [14].

Зміни меж областей і типів коливань від величини початкової швидкості в ЯТП стали складнішими порівняно з ПСС, оскільки додався ще один незалежний параметр – параметр ЯТП c . На рис. 14, *a-b* показано зміни меж областей типів коливань за величиною початкової швидкості від величини параметра c для випадків початкових зміщень $x_o = 0,2$ м і $x_o = 0,3$ м. Для зміщення $x_o = 0,2$ м (рис. 14, *a*) бачимо великий розкид значень величин всіх меж типів коливань, особливо коли параметр $c > 0,035$, для якого виконується умова $x_o < x_m$. Для зміщення $x_o = 0,3$ м ($x_o > x_m$) (рис. 14, *б*) спостерігаються всі типи коливань і еліпсів, розкид значень малий.

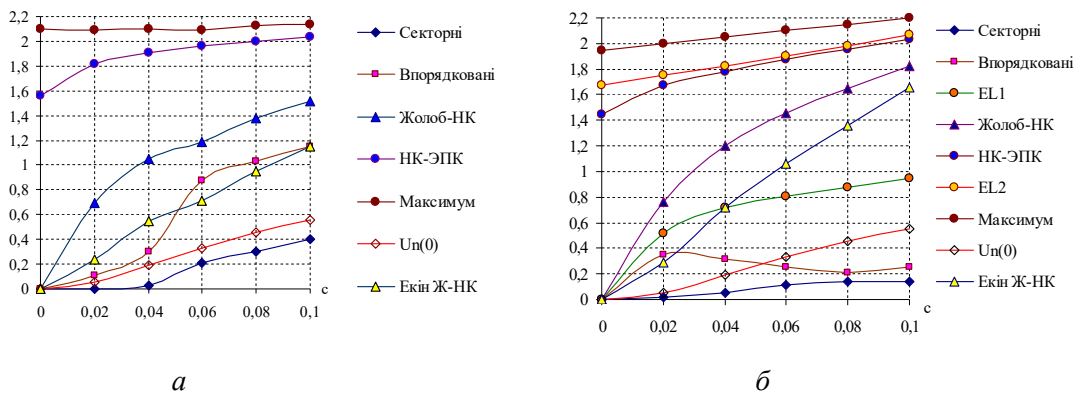


Рисунок 14 – Межі типів коливань за швидкістю v_{yo} в залежності від величини параметра c для початкових зміщень маятника: *a* – $x_o = 0,2$ м і *б* – $x_o = 0,3$ м

Криві “ $Un(0)$ ” (рис. 14, *a-b*, табл. 1) показують, як змінюється величина максимуму потенціалу ЯТП (2) на осі Z від величини параметра c . Бачимо, що хід цієї кривої узгоджується з ходом межі секторних коливань. Хід межі жолоб-НК від квадрату її швидкості ($E_{kin} = v^2/2$) теж узгоджується з ходом $Un(0)$ на графіках, тому можна говорити про кореляцію цієї межі по кінетичній енергії з максимумами ЯТП на осі маятника. Далі коливання маятника проходять в області, в якій його кінетична енергія вища за величину потенціалу на його осі.

На рис. 15 показано зміни меж і типів коливань за величиною початкової швидкості v_{yo} від величини початкового зміщення x_o для параметрів ЯТП $c = 0,02$ і $c = 0,05$. Тут спостерігаються труднощі з визначеннями меж типів коливань для малих величин початкових зміщень x_o , менших x_m , особливо для більших значень c . При цьому у широкому інтервалі початкових швидкостей спостерігаються хаотичні переходи між секторними, невпорядкованими (аналогічно, рис. 12, *б*) та впорядкованими обертаннями, а також НК. Розміри областей ЕПК звужуються, а областей НК розширюються. Поблизу положень мінімумів потенціалів x_m бачимо максимуми кривих для максимальних швидкостей маятника та межі ЕПК, тоді як для секторних коливань бачимо скоріше мінімум. Значення швидкостей для межі Жолоб-НК для $c=0,02$ менші за них для $c=0,05$, що збігається з меншими значеннями максимуму ЯТП на осі маятника (табл. 1).

Періоди поперечних коливань маятника визначалися з залежностей радіусу R від часу (рис. 8, *б*). Він мало змінюється за всіх початкових швидкостей для заданої величини зміщення x_o , тобто ці коливання можна вважати майже незалежними від зовнішніх умов. Це говорить про те, що сили відштовхування, що діють поблизу осі маятника

в жолобі потенціалу завжди існують і значно впливають на коливання, навіть за малих значень параметра c (рис. 12, *a*) та за великих початкових швидкостей v_{yo} .

Розглянемо, як результати моделювання для маятника в ЯТП можуть позначитися на особливостях коливань молекул води. У ЯТП значно зростає ймовірність кругових обертань протонів у жолобі потенціалу. Ці коливання по обох осях за великих початкових швидкостей часто йдуть на одній частоті, слабо залежать від неї. Для періоду обертань у жолобі ЯТП головним є величина початкової швидкості, а не моменти інерції молекули.

Наявність значних поперечних коливань у жолобі потенціалу має вести до розширення спектра частот лібраційних коливань молекул води. Це відбувається за рахунок наявності власних обертальних частот, зміни частот для різних швидкостей, невпорядкованих коливань, спектра незалежних частот коливань та іншого. Врахування взаємодії молекули із сусідніми молекулами призведе до ще більшого розширення спектра частот.

Перекриття електронних орбіталей сусідніх молекул та їх відштовхування значно зменшаться, якщо коливання цих орбіталей щодо осі зв'язку будуть по куту Θ у протифазі [8]. Тому, мабуть, можна вважати, що головною причиною появи поперечних коливань протонів у жолобі потенціалу будуть сили відштовхування електронних орбіталей сусідніх молекул. У випадку відмінності їх обертальних частот ці взаємодії орбіталей під час їх перетину по куту Θ можуть вести до змін поперечних та обертальних частот коливань молекул, збудження асиметричних валентних коливань [10].

Оскільки лібраційні коливання молекул є кооперативними, швидкості протонів після плавлення льоду повинні відповідати тепловим і бути значними за величиною, тобто більшими за 50 % від максимальної у розрахунку. Тому секторні коливання та частково коливання у жолобі для них можуть бути відсутніми. Однак молекули завжди пам'ятатимуть про наявність сил, внаслідок максимуму потенціалу на осі ЯТП, дія яких веде до відмінності умов коливань відносно ПСС, а також до наявності їх особливостей, типів та спектрів коливань. Імовірність спостереження НК з широким спектром частот коливань дуже висока. Вузька область існування ЕПК поблизу максимальних швидкостей мабуть може говорити про малу ймовірність таких коливань для реальних молекул, внаслідок їхньої хаотичної взаємодії з сусідніми молекулами при високих температурах.

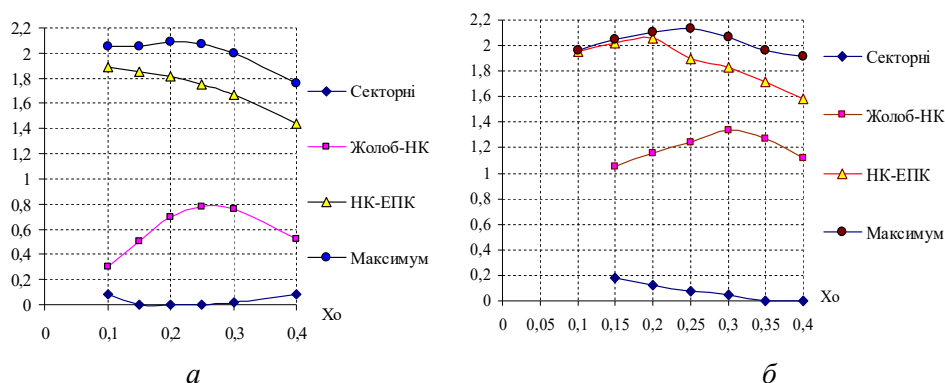


Рисунок 15 – Зміни меж типів коливань за величиною початкової швидкості v_{yo} від величини початкового зміщення x_0 для параметрів ЯТП: *a* – $c = 0,02$ і *б* – $c = 0,05$

Секторні коливання обумовлені наявністю нецентральної сили, що діють в ізотропному по куту φ жолобі потенціалу. У випадку наявності значної анізотропії потенціалу взаємодії по куту φ , яка може виникати внаслідок взаємодій з найближчими сусідами, також може виникнути новий тип секторних чи інших коливань поблизу нових мінімумів потенціалу вздовж цього кута.

Наявність постійних поперечних коливань протонів молекул води в жолобі ЯТП, а також при НК та ЕПК можна розглядати як новий четвертий ступінь свободи до трьох обертових мод коливань молекул води, що повинно вести до зростання її теплоємності та може пояснювати її аномально високу величину.

Можливість тривалих упорядкованих обертань протонів молекули води, що мають локальні електричні заряди, навколо осей зв'язку в жолобі ЯТП може створювати локальні за часом магнітні моменти молекули, які можуть реагувати на обробку води зовнішнім магнітним полем, вести до магнітних взаємодій молекул. Наявність такого електромагнітного поля може вести до швидшої релаксації цих коливань у льоду, де ці коливання, можна чекати, проходять у жолобі ЯТП. У воді таке поле випромінювання буде меншим через меншу частоту коливань. Внаслідок кооперативності обертових коливань у воді, коли всі молекули активно обмінюються енергією – ці коливання будуть взаємно підтримуватися, синхронізуватися та стабілізуватися.

Таким чином, наявність максимуму ЯТП на осі зв'язку для молекул води дозволяє пояснити ряд її аномальних властивостей: її більшу густину порівняно з льодом високу теплоємність. Наявність широкого спектра частот і типів коливань молекул може сприяти високій хімічній активності молекул води, коли за наявності синхронних коливань молекул, час їх зближення та взаємодії суттєво зростає.

Дана модель ЯТП та її параметри m , s , n та c , ізотропність мінімуму потенціалу по куту φ , відсутність урахування взаємодій із сусідніми молекулами, може давати досить грубу модель реального потенціалу молекули води. Однак вона дозволила отримати якісно нову картину коливань молекул у ЯТП, для фізично більш правильного потенціалу взаємодій молекул у воді, побачити головні особливості, нові типи цих коливань молекул води поблизу точки плавлення та кімнатних температур, коли збуреннями потенціалів взаємодії молекул можна знехтувати.

Висновки. Аналіз результатів моделювання коливань двочастотного маятника в Ян-Теллерівському потенціалі дозволяє зробити такі висновки:

1. При моделюванні коливань двочастотного маятника в Ян-Теллерівському потенціалі значно збільшилася кількість типів коливань. У області малих швидкостей у ЯТП з'явилися коливання у жолобі потенціалу: секторні, неупорядковані та впорядковані обертання. Ці нові типи коливань зумовлені появою поперечних коливань в жолобі потенціалу та нецентральною діючою силою.
2. Спостерігається кореляція кінетичної енергії маятника на межі типів коливань Жолоб – НК з величиною максимуму потенційної енергії на осі ЯТП.
3. Зі зростанням початкових зміщень x_0 область незалежних коливань звужується, а еліпсоподібних та впорядкованих обертань розширюється, особливо для зміщень, більших за положення мінімуму ЯТП. Для малих зміщень x_0 стають характерними неупорядковані обертання, що переходять у незалежні коливання.

4. Коливання в ЯТП проходять зазвичай, у стиснутому по осі Y просторі жолоба потенціалу та лише для НК і ЕПК – у витягнутої вздовж осі Y області коливань. Періоди коливань у жолобі ЯТП залежать насамперед від величини початкової швидкості та значно зростають для малих значень швидкостей.

5. Наявність стійких поперечних коливань у ЯТП для протонів молекул води можна вважати за нову моду коливань та новий ступінь свободи для молекул води, що має вести до його внеску у теплоємність води.

6. Наявність ЯТП для обертальних коливань молекул води дозволяє пояснити ряд її аномальних властивостей: її густину, теплоємність, широкий спектр частот та типів коливань молекул, наявність яких може сприяти великій хімічній активності її молекул.

Література

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды / пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды – 2-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
3. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды – К.: Наук. Думка, 1991. 672 с.
4. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды / ЖСХ, 2006. Т. 47, С. 5-35.
5. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
6. Miceli G., de Gironcoli S., Pasquarello A. Isobaric first-principles molecular dynamics of liquid water with nonlocal van der Waals interactions / The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 142, Issue 3. P. 034501. doi: <http://doi.org/10.1063/1.4905333>
7. Makhlaichuk P.V. Dimerization of Water Molecules. Modeling of the Attractive Part of the Interparticle Potential in the Multipole Approximation / P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk / Ukrainian Journal of Physics. 2013. Vol. 58, Issue 3. P. 278–288.
8. Малафаев, Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде / Східноєвропейський журнал передових технологій. Харків, 2011. Т. 52, №4/8, С. 48–58. Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>.
9. Берсукер И.Б. Эффект Яна – Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии. – пер. с англ. – М.: Наука, 1987. 344 с.
10. Seki T., Chiang K.-Y. et al. The bending mode of water: a powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 19, 8459–8469. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01259>.
11. Иштван Е.А., Малафаев Н.Т., Погожих Н.И. Особенности вращательных мод колебаний молекул воды в свободном и связанном состояниях / Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2013. №5/6(65), С.11-15.
12. Sceats M.G., Rice S.A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / The Journal of Chemical Physics. – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560.

13. Зельдович Б.Я., Суало М.Дж. Двухчастотный маятник на вращающейся платформе: моделирование оптических явлений /УФН. 2004. Т.174. №12, С.1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).
14. Малафаев Н.Т., Погожих Н.И. Моделирование вращательных колебаний молекул воды / Східноєвропейський журнал передових технологій, Харків, 2015. 2/5 (74). С. 27–35. (DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40569).
15. Малафаев Н.Т. Силовые особенности колебаний двухчастотного сферического маятника в неоднородном поле сил / "ScienceRise", Харків, 2015. № 10/2 (15), С. 68–75. (DOI: 10.15587/2313-8416.2015.51842).

Bibliography (transliterated)

1. Eisenberg, D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Oxford University press, 2005. 308 p.
2. Zatsepina G.N. Fizicheskiye svoystva i struktura vody [Physical properties and structure of water] – 2-ye izd. - M.: Izd-vo MGU, 1987. 171 p.
3. Antonchenko, V.Ya. , Davydov A.S., Il'in V.V. Osnovy fiziki vody [Fundamentals of water physics] – K.: Nauk. Dumka, 1991. 672 p.
4. Malenkov G.G. Struktura i dinamika zhidkoy vody [Structure and dynamics of liquid water] / ZHSKH, 2006. T. 47, P. 5–35.
5. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
6. Miceli G., de Gironcoli S., Pasquarello A. Isobaric first-principles molecular dynamics of liquid water with nonlocal van der Waals interactions / The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 142, Issue 3. P. 034501. doi: <http://doi.org/10.1063/1.4905333>.
7. Makhlaichuk, P.V. Dimerization of Water Molecules. Modeling of the Attractive Part of the Interparticle Potential in the Multipole Approximation / P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk / Ukrainian Journal of Physics. 2013. Vol. 58, Issue 3. P. 278–288.
8. Malafayev N.T. O vzaimodeystviyakh i dinamike molekul v chistoy vode [Interactions and dynamics of molecules in pure water] / Skhidno-evropeys'kyy zhurnal передових технологій. 2011, V. 52, №4/8. P. 48–58. Access mode: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1465/1363>.
9. Bersuker I. The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. New York: Plenum Press, 1984. 319 p.
10. Seki T., Chiang K.-Y. et al. The bending mode of water: a powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 19, 8459–8469. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01259>.
11. Ishtvan Ye.A., Malafayev N.T., Pogozhikh N.I. Osobennosti vrashchatel'nykh mod kolebaniy molekul vody v svobodnom i svyazannom sostoyaniyakh [Features of rotational modes of vibrations of water molecules in free and bound states.] / Skhidnoevropeys'kyy zhurnal передових технологій, Kharkiv, 2013. №5/6(65), P. 11–15.
12. Sceats M.G., Rice S.A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / The Journal of Chemical Physics. – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560.

13. Zel'dovich B.Ya, Sualo M. Dzh. Dvukhchastotnyy mayatnik na vrashchayu-shcheysya platforme: modelirovaniye opticheskikh yavleniy [Two-frequency pendulum on a rotating platform: modeling of optical phenomena] / UFN. 2004. T.174. №12, P.1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).

14. Malafayev N.T., Pogozhikh N.I. Modelirovaniye vrashchatel'nykh kolebaniy molekul vody [Modeling of rotational vibrations of water molecules]/Skhidnoyevropeys'kyy zhurnal peredovikh tekhnologiy, Kharkiv, 2015. 2/5 (74). P. 27–35. (DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40569).

15. Malafayev N.T. Silovyye osobennosti kolebaniy dvukhchastotnogo sfericheskogo mayatnika v neodnorodnom pole sil [Power features of oscillations of a two-frequency spherical pendulum in an inhomogeneous force field] / "ScienceRise", Kharkiv, 2015. № 10/2 (15), P. 68–75. (DOI: 10.15587/2313-8416.2015.51842).

УДК 519.876.5: 531.53: 544.272

Малафаєв М.Т., к.фіз-мат.н., доцент, Гапонова О.О., к.тех.н., доцент

МОДЕЛЮВАННЯ КОЛИВАНЬ МОЛЕКУЛ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ МОДЕЛІ ДВОЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН - ТЕЛЛЕРІВСЬКОМУ ПОТЕНЦІАЛІ

Розглянуто потенціал взаємодії для молекул води, що відповідає наявності вигинів водневих зв'язків у ній. Для пояснення природи цього явища застосовано теорію ефекту Яна-Теллера (ЕЯТ). Була побудована модель Ян–Теллерівського потенціалу (ЯТП), що має мінімум при деякому куті Θ . Для моделювання коливань молекул води запропоновано корекцію кутового потенціалу U_1 у потенціалі спрямованих сил (ПСС) міжмолекулярної взаємодії за допомогою внеску типу вейвлета $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. Підібрано параметри для вейвлета, виходячи з величини вигину водневих зв'язків у воді ($m=s=8$, $c=0\dots 0,1$). Проведено моделювання обертальних коливань молекул в ЯТП за допомогою моделі двочастотного маятника, яка враховує відношення моментів інерції молекули (маятника) по осях $k=3$ і має показник ПСС $n=8$ ЯТП $U_n = U_1^n$. Визначено нові типи коливань маятника в ЯТП, порівняно з вихідним ПСС ($c=0$) та їх особливості. Встановлено, що для цього потенціалу спостерігаються декілька типів коливань. Це нові: секторні, обертання маятника у жолобі потенціалу – неупорядковані або впорядковані, а також типи для ПСС: двочастотні незалежні коливання (НК) по осях та еліпсоподібні коливання (ЕПК) на одній частоті. Коливання в жолобі ЯТП спостерігаються для основного інтервалу початкових швидкостей усередині стисненого по осі Y еліптичного кільця, і лише для ЕПК – у витягнутій уздовж цієї осі еліптичної області, як у ПСС. Удосконалено методику розрахунків та аналізу параметрів коливань двочастотного маятника. Визначено межі типів коливань для заданих параметрів потенціалу та ряду вихідних даних. Встановлено відмінність картин коливань для випадків, коли початкове зміщення маятника більше або менше положення мінімуму ЯТП. Показано, що швидкості на межі переходу від обертання маятника у жолобі потенціалу до НК корелюють із величиною максимуму ЯТП на осі маятника.

Наявність стійких поперечних коливань в ЯТП для протонів молекул води, мабуть, можна розглядати як новий ступінь свободи для коливань молекул води, що може вести до пояснення великого вкладу мод обертальних коливань у величину її теплоємності.

Ключові слова: вигин водневих зв'язків, Ян-Теллерівський потенціал, обертальні коливання, типи коливань, двохчастотний маятник.

Малафаєв Н.Т., к.физ-мат.н, доцент, Гапонова Е.А., к.тех.н., доцент

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ДВУХЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН - ТЕЛЛЕРОВСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Рассмотрен потенциал взаимодействия для молекул воды, соответствующий наличию изгибов водородных связей в ней. Для объяснения этого явления при взаимодействиях молекул применена теория эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ). Предложена модель коррекции углового потенциала U_1 в потенциале направленных сил (ПСС) взаимодействия молекул для построения Ян-Теллеровского потенциала (ЯТП), имеющего максимум на оси связи и минимум при некотором угле, с помощью добавки в U_1 вклада типа вейвлета $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. Подобраны параметры для вейвлета, исходя из величины изгиба водородных связей в воде ($m=s=8$, $c=0 \dots 0,1$). Проведено моделирование вращательных колебаний молекул в ЯТП с помощью модели двухчастотного маятника, учитывающей отношение моментов инерции молекулы (маятника) по осям $k=3$ и показатель ПСС $n=8$ в ЯТП $U_n = U_1^n$. Определены новые типы колебаний маятника в ЯТП, сравнительно с исходным ПСС ($c=0$) и их особенности. Установлено, что для данного потенциала наблюдаются несколько типов колебаний. Это новые: секторные и вращения маятника в желобе потенциала – неупорядоченные или упорядоченные, а также старые типы для ПСС: двухчастотные независимые колебания (НК) по осям и эллипсоподобные колебания (ЭПК) на одной общей частоте. Колебания в ЯТП наблюдаются для большого интервала начальных скоростей внутри сжатого по оси Y эллипса и лишь для максимальных скоростей, для НК и ЭПК – в вытянутой вдоль оси Y эллиптической области, как в ПСС. Усовершенствована методика расчетов и анализа параметров колебаний двухчастотного маятника. Определены границы типов колебаний для заданных параметров потенциала и ряда исходных данных. Установлено различие картин колебаний для случаев, когда начальное смещение маятника больше либо меньше положения минимума ЯТП. Показано, что скорости на границе перехода от вращения маятника в желобе потенциала к независимым колебаниям коррелируют с величиной максимума ЯТП на оси маятника. Наличие устойчивых поперечных колебаний в ЯТП для случая протонов молекул воды, видимо, можно рассматривать как новую степень свободы для колебаний молекул воды, что может вести к объяснению большого вклада вращательных колебаний в величину ее теплоемкости.

Ключевые слова: изгиб водородных связей, Ян-Теллеровский потенциал, вращательные колебания, типы колебаний, двухчастотный маятник.

Malafayev N.T., Gaponova O.O.

**SIMULATION OF OSCILLATIONS OF WATER MOLECULES USING THE
MODEL OF A TWO-FREQUENCY PENDULUM IN THE JAHN-TELLER
POTENTIAL**

The interaction potential for water molecules is considered, which corresponds to the presence of bends in hydrogen bonds in it. To explain the nature of this phenomenon, the theory of the Jahn-Teller effect (JTE) is applied. A model of the Jahn-Teller potential (JTP) was constructed, which has a minimum at a certain angle Θ . To simulate oscillations of water molecules in JTP using a pendulum, a correction of the angular potential U_1 in the potential of directed forces (PDF) of intermolecular interaction is proposed using a wavelet type additive $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. The parameters for the wavelet are selected based on the magnitude of the bending of hydrogen bonds in water ($m=s=8$, $c=0\dots0.1$). Modeling of rotational oscillations of molecules in JTP was carried out using the model of a two-frequency pendulum, which takes into account the ratio of the moments of inertia of the molecule (pendulum) along the axes $k=3$ and the PDF index $n=8$ in JTP $U_n = U_1^n$. New types of pendulum oscillations in the JTP are determined in comparison with the original PDF ($c=0$) and their features. It is established that several types of oscillations are observed for this potential. These are new: sector, rotation of the pendulum in the potential trough – disordered or ordered, as well as types for PDF: two-frequency independent oscillations (IO) along the axes and ellipse-like oscillations (ELO) at one frequency. Oscillations in the JTP chute are observed for the main range of initial velocities inside an elliptical ring compressed along the Y axis, and only for the ELO, in an elliptical region elongated along the Y axis, as in the PDF. The methodology for calculating and analyzing the oscillation parameters of a two-frequency pendulum has been improved. The boundaries of oscillation types are determined for given parameters of the potential and a number of initial data. The difference between the patterns of oscillations is established for cases when the initial displacement of the pendulum is greater or less than the position of the minimum of the JTP. It is shown that the velocities at the boundary of the transition from the rotation of the pendulum in the potential trough to the IO correlate with the magnitude of the JTP maximum on the axis of the pendulum. The presence of stable transverse vibrations in the JTP for the case of protons of water molecules can apparently be considered as a new degree of freedom for vibrations of water molecules, which can lead to an explanation of the large contribution of rotational vibration modes to its heat capacity.

Keywords: bending of hydrogen bonds, Jahn-Teller potential, rotational oscillations, types of oscillations, two-frequency pendulum.

Ilyunin O., Cand. Eng. Sc., Senior Lecturer, Khodak M., PhD stu, Pyrohov V., MEng stu,
Pasholoc O., MSc stu, Tryhuba M., MSc stu, Serdiuk S., BEng stu

INTELLIGENT MODELS FOR CONTROL OF JET HYDRO-PROCESSING OF ROLLED STEEL DEFECTS

Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv

Keywords: jet hydro-processing, surface defect, intelligent control, fuzzy classifier, c-means method, RBNN.

The World Economic Forum predicts that most technologies in Industry 4.0 applications will become commonplace by 2027 [1]. Experts highlight such key trends of the Fourth Industrial Revolution as artificial intelligence, robotics and the industrial version of Internet of Things (IIoT) aims of which are to create fully automated industries where traditional engineering models coexist harmoniously with computer intelligence models. The biggest task of Industry 4.0 is to achieve such a level of automation at the enterprise that machines can work without human intervention in all possible areas. Collected data should be processed and sent to local control systems that monitor physical processes and make decentralized decisions. These local systems can interact in real time, self-adjust and self-learn, as well as be integrated into a single network under the regular control of the personnel of the relevant areas of the enterprise, which responds to emergency situations only [2].

Sulfuric acid is one of the most important industrial acids, with global production exceeding 190 million tons in 2008, showing a growth rate of approximately 1.8 % per year [3]. One of the many applications is steel pickling. This is the final stage of scale removal in the rolling mill. The number of companies that are the world's largest steel producers that use sulfuric acid exceeds the number of companies that use other technologies [4]. In the continuous pickling line, which is the final process in the production of rolled steel, a large amount of aqueous sulfuric acid is used as pickling fluid (PF). Sludge, sour water, iron sulfate, metal salts, and spent acids are byproducts of steel etching with sulfuric acid and are hazardous waste according to the EPA [5]. In addition, the solution must be regenerated or discharged into industrial water for neutralization followed by water purification [6, 7] and preparation of a new, fresh solution. These actions increase the operating, resource and energy costs of the process.

Pickling lines [8] consisting of several pickling baths and hydrojet pickling treatment section are now predominant and meet the technical requirements of Industry 4.0 for energy efficiency and minimization of environmental emissions. Hydrojet processing (HP) of sheet metal with PF is a high-speed jet impact on the treated surface. Over time the content of solid products of the acid pickling reaction in the PF increases and an uncontrolled polishing effect is introduced into the process. The way to make the process cost-effective and ensure proper environmental protection is to solve the urgent problem of developing modern HP control system based on intelligent methods and models.

The process of removing defects on the surface of rolled carbon steel is carried out by a continuous pickling line in a liquid technological pickling solutions. PF is a diluted sulfuric acid, removes point oxides and films, but also affects the steel surface, partially dissolving one too. When an acute-angled abrasive particle collides with a metal, the process of cutting a

micron layer of the entire surface or local scale defects occurs.

One of the technological process (TP) quality control criteria is the surface cleanliness factor, which uses estimates of the identification of surface defects, and in general it can be presented:

$$q_e = \frac{\sum S_i^{Out} \cdot \delta_i}{\sum S_j^{In} \cdot \delta_j}, \quad (1)$$

where S_i^{Out} – the area of defects of the i -th class with a thickness of δ_i at the exit from the TP; S_j^{In} – the area of j -th class defects with thickness δ_j at the entrance to the TP.

Exceeding the q_e value set by the TP regulation ($r_q < 0.02$) during a certain time period of the specified observation window ($t(k); t(k+10)$) indicates the need to change the training rules and parameters of the identification model. The second quality control criterion of TP is q_m – the consumption coefficient of steel mass (regulated by the value $q_m < r_m = 0.05$):

$$\{x(k), d(k)\}, k = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

where m^{Out} and m^{In} – are the mass of the steel roll after processing and at the entrance to the TP, respectively.

Therefore, in order to minimize PF consumption and unreasonable metal losses, it is very important to control such process parameters as the dwell time in the PF, the temperature and composition of the pickling solution in the baths, the pressure and speed of the PF in the hydro-processing water jets (WJ).

The parameters of these processes are non-linear, interconnected and indirectly influence each other. The starting energy of the pulse of the PF liquid flow $E_i(\alpha)$ is directly k - proportional to the rational root of the tangential stress of the PF flow – $\tau_{st}(P_t)$ created on the surface of the defect due to the supply of PF with the pressure P_t from the distance l from the jet to the surface [9], which can be simplified as:

$$E_i(\alpha) \approx k \cdot l \cdot \sqrt{\tau_{st}(P_t)}, \quad (3)$$

where $E_i(\alpha)$ is the energy momentum of the PF flow, which is also nonlinearly present in the Arrhenius equation [10], adapted to the problem of the WJ, replacing the increase in thermal energy E_T during the pickling time of the defect $\Delta t = t_{n+1} - t_n$:

$$\ln \frac{C(t_{n+1})}{C(t_n)} = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a + E_i(\alpha)}{R \cdot T}\right) \cdot \Delta t}, \quad (4)$$

where $C(t_{n+1})$ – the concentration of sulfuric acid in the bath at the end of digestion after time τ_{on}^U ; $C(t_n)$ – is the initial acid concentration; A – the Arrhenius factor; $E_a = f(C, T)$ – reaction activation energy; R – is the universal gas constant; T – the temperature of PF [°K].

The results of studies of the influence of an uncontrolled increasing of the abrasive content in the PF on the quality of metal surface HP were not found by the authors in the sources of scientific and technical information. Given the above, this work is devoted to the development of an intelligent models for controlling the HP of the surface of carbon steel rolled products defects.

To solve the task of managing of the surface defects processing, an intelligent control system is proposed, the structure and contents of which are shown in Fig.1:

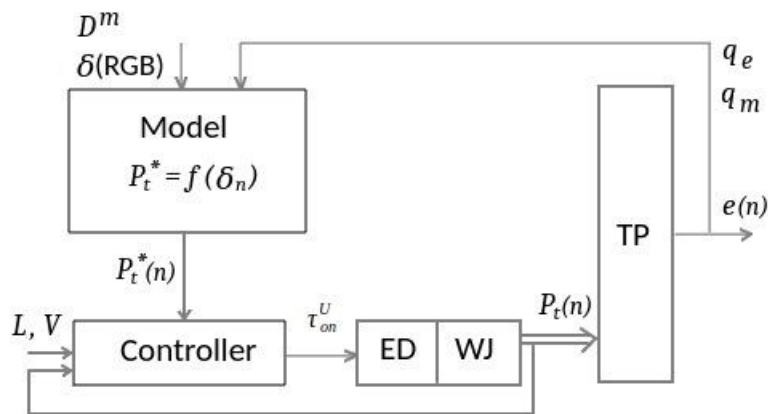


Figure 1 – The intelligent control system structure for the surface defects hydro-processing

The figure shows: $\delta(RGB)$ – neural network model-identifier of defect thickness δ by color code obtained from fuzzy classifier, which was made by the c -means fuzzy method [11] when experimental dataset of 1400 points was processed; D^m – geometric rectangle coordinates of the m -th defect; $P_t^*(n)$ – tasks that are formed by the reference neural network model-identifier with the structure (4-16-1); $P_t(n)$ – the value of the real pressure PF at time n ; $L \approx (120 \div 240)$ [m] – the specified fixed distance of the rolling stock loop; V – still strip winding speed; τ_{on}^U – the duration of the control voltage supplying to the jet, which is formed by the neural network model of the PF supply pressure regulator with the structure (6-24-1); ED – electric drive; WJ – HP waterjets; TP – technological process; q_e – surface cleanliness and q_m – steel mass consumption criteria.

For the creation of such an intelligent system, it is necessary to take into account the nature of the change in input parameters, the architecture of the artificial neural network (ANN) being developed, and data sets for training.

The ability of neural networks to approximate unknown “input-output” mapping regions is widely used for object identification. The properties of the radial ANN are completely determined by the radial basis functions (RBF) used in the neurons of the hidden layer.

RBF neural nets (RBNN) are the universal approximators and because only one nonlinear hidden layer is present, the parameters of the linear output layer are the subject of adjustment with standard procedures [12]. High speed and filtering properties may be used for their training, which is very useful when processing the “noisy” measurements. A non-linear input-output mapping may be described by the relation:

$$d = f(x), \quad (5)$$

where $x - (n + 1)$ – dimensional input vector; d – output vector; $f(x)$ – unknown vector-function, which is evaluated by the help of training sample $\{x(k), d(k)\}, k = 1, 2, \dots, N$.

The problem of learning the approximating neural network is to find a function $F(x)$ so close $f(x)$ to that:

$$\|F(x) - f(x)\| \leq \varepsilon, \forall x(k) : k = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

where $F(x)$ – the mapping realized by the network; ε – is a small positive number, that determines the accuracy of the approximation. In this context, the problem of approximation completely coincides with the problem of “training with the teacher” or supervised learning, where the sequence plays the role of the ANN input signal, and $f(x)$ is the training signal.

The process of a model building is divided into two stages - structural and parametric identification, and the application of the ANN also requires solving two problems: determining the network structure and setting (training) its parameters. Usually, a change in the network structure is made by its gradual complication by adding new neurons, performed each time when an additional identification error $e = d - y$ occurs when a new input signal appears, exceeding the permissible one. Taking into account the monotonic nature of the abrasive component increasing in the PF content, the approach of dichotomous discrimination of the neurons number in the RBNN hidden layer was applied with an imposed limitation on the accuracy of the model (the recognition coefficient $R^2 = 0.005$). The dichotomous search algorithm on ordered sequences is widely used [13] and saves $N - \log_2 N$ cycles of parameterization when setting up the network compared to a sequential decrement of the number of neurons starting from $N = 200$. Training (parametric identification) consists in determining the network parameters and reduces to minimizing the identification error – as a rule, a quadratic error functional:

$$J(k) = \|\varepsilon(k)\|^2 = \|d(k) - y(k)\|^2. \quad (7)$$

In practice, the most common are discrete learning algorithms of the form:

$$w_{ji}(k+1) = w_{ji}(k) + \eta(k)e_j(k)x_i(k), \quad (8)$$

or in vector form:

$$w_j(k+1) = w_j(k) - \eta_k \nabla_{w_j} E_j(k) = w_j(k) + \eta(k)e_j(k)x_i(k), \quad (9)$$

where $\nabla_{w_j} E_j(k) = -e_j(k)x_i(k)$ – is the gradient vector of the objective function by the synaptic weights. The speed of the learning process using the algorithm (7), (8) is completely determined by the choice of the parameter η_k that determines the step of the displacement in the space of the tunable parameters. It is natural to choose this parameter so that the rate of convergence of the current values $w_j(k)$ to the optimal hypothetical weights will be maximal. Introducing into consideration, the vector of deviations of the current values $w_j(k)$ from the optimal values in the form:

$$\tilde{w}_j(k) = w_j - w_j(k), \quad (10)$$

and the differential equation solution:

$$\frac{\partial \|\tilde{w}_j(k)\|^2}{\partial \eta} = 0, \quad (11)$$

the optimal value of the step parameter may be obtained in the form:

$$\eta(k) = \|x(k)\|^{-2}, \quad (12)$$

that leads to a one-step learning algorithm known as the Kaczmarz – Widrow – Hoff algorithm [14] in the ANN theory:

$$w_j(k+1) = w_j(k) + \frac{e(k)x(k)}{\|x(k)\|^2}. \quad (13)$$

The cut of the model $P_t^*(k) = f(C, C_n, T, \delta(k))$ $P_t^*(n)$, reduced by the fixed parameters: temperature T and concentration C of PF, identifies $P_t^*(k)$ – the pressure necessary to ensure the given process speed at the current varying values of defects thickness δ , and transmits in the k -th moment of discrete time as the value of task for the WJ regulator.

On the basis of the $\delta(RGB)$ fuzzy classifier and Response Surface Methodology [15], RBNN with structure (4-16-1) forming the surface $P_t = f(C, C_n, T, \delta)$ was built in the NeuroPh studio package (Fig.2), where C_n – concentration of reaction products (FeSO_4 - salts with an abrasive effect) in PF.

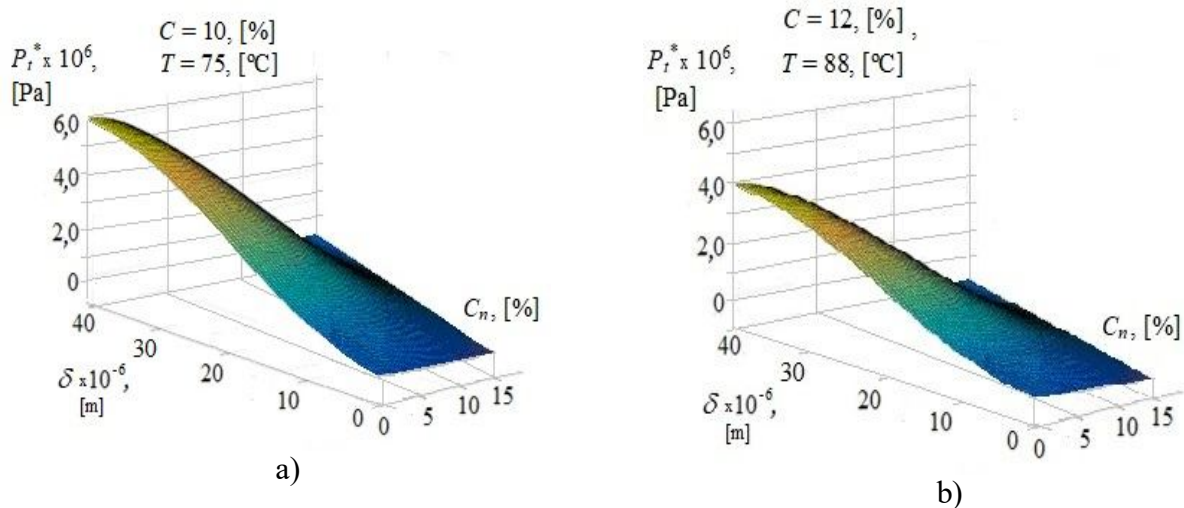


Figure 2 – Fragments of the $P_t^* = f(C, C_n, T, \delta)$ surface

The limited possibilities of linear pressure control in the jets do not always allow

maintaining the required rate of change of the TP output parameters. Dynamic changes in P_t reduce the quality of defect removal. These problems can be solved by improving the control system with the help of RBNN, adjusted to real TP data. For this purpose, it is expedient to simulate the pressure control process P_t .

The neural network model of the PF supply pressure regulator for pre-irrigation of defects forms a control voltage of a certain duration and polarity. In its full form, the RBNN presentation of preliminary irrigation of the non-systemic point defects of steel strip surface (ND) is a rather cumbersome structure:

$$\tau_{on}^U = F_{NN}(C, T, V(n), D^m, \delta_n(Y_n^m), P_t(n-1), P_t(n), t_f(n-1), t_f(n), \Delta t_P), \quad (14)$$

where τ_{on}^U – the duration of the control voltage supply to the jet in cycle n ; C, T – PF parameters (stable during irrigation); $V(n)$ – tape winding speed (constant); D^m – geometric coordinates of the m -th defect; $\delta_n(Y_n^m)$ – an estimate of the thickness of the defect, which depends on the estimate of the brightness of its color $Y_n(RGB)$ and is estimated by the classifier; $\Delta t_P = t_f(n-1) - t_f(n)$ – entered into the RBNN to calculate the polarity of the control voltage U when $Y(GB)$ – evaluation of defects by brightness is changing.

Optimal values of PF parameters are maintained in each control cycle. When using a color classifier of defects, it is possible to estimate the value of the parameter that controls their elimination – the time to adjust the nozzle cross-section to create the necessary PF pressure for irrigation of the defect. This makes it possible to simplify the model (14), reducing its dimension. For defects in the rolled strip to be pickled, RBNN by the thickness component $\delta_n(Y_n^m)$ and the geometric coordinates of the defect length $D_y^m = y_2^m - y_1^m$ identifies the required supply PS pressure $P_j^*(n)$ through the j -th jet (FESTO ESBF-LS-40-30-2.5P model):

$$\tau_{on}^U(n) = f_{NN}(V(n), D_y^m(n), P_t(n-1), P_t^*(n), t_f(n-1), t_f(n)). \quad (15)$$

Model is illustrated in Fig. 3.

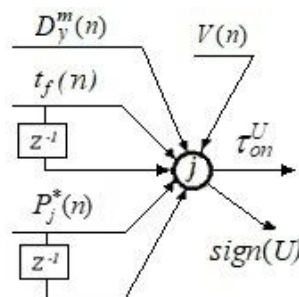


Figure 3 – RBNN model of the j -th jet voltage control

The representation of the RBNN model of the jet control electric drive activation time has the structure (6-24-1) with a clock delay z^{-1} to take into account the dynamics of parameter changes. The duration of turning on the electric drive τ_{on}^U to control the area of the passing

section of the jet and the pressure at the exit of the PF from the jet by the value ΔP_t , adaptively changes according to an assumed proportional law with coefficients k_n on each segment $(P_n; P_{n+1})$ inside the n -th class (Fig.4) – only individual singletons of measured and passport values are known. It is assumed that the continuous function $t_f(P_t)$ increases monotonically and is linearized piecewise in n unequal classes on the definition domain $P_t = (0;6) \times 10^6$ [Pa]. The dependences $t_{f(i;i+1)} = F(P_{t(i;i+1)})$ are assumed to be linear for $i=1,2,...,n$ in adjacent segments. The assumption about the effect of linear laws $t_f(P_t)$ within n classes makes it possible to determine $t_{f(i)}$:

$$k_n = \frac{t_f(n) - t_f(n-1)}{P_t(n) - P_t(n-1)}, \quad (16)$$

$$t_f(i) = \frac{P_t(t_i) - P_t(n-1)}{k_n}, \quad \forall P_t(t_i) : P_t(n-1) < P_t(t_i) \leq P_t(n). \quad (17)$$

The value of the previous iteration is known, then the duration of the supply of the control voltage to change the cross-sectional area of the jet:

$$\tau_{on}^U = |t_f(n-1) - t_f(n)|. \quad (18)$$

The change in voltage polarity (in the direction of movement of the jet needle) is determined by the sign of the pressure deviation from the operating pressure at the previous moment:

$$\text{sign}(U_{on}) = \text{sign}(P_t(n-1) - P_t(n)). \quad (19)$$

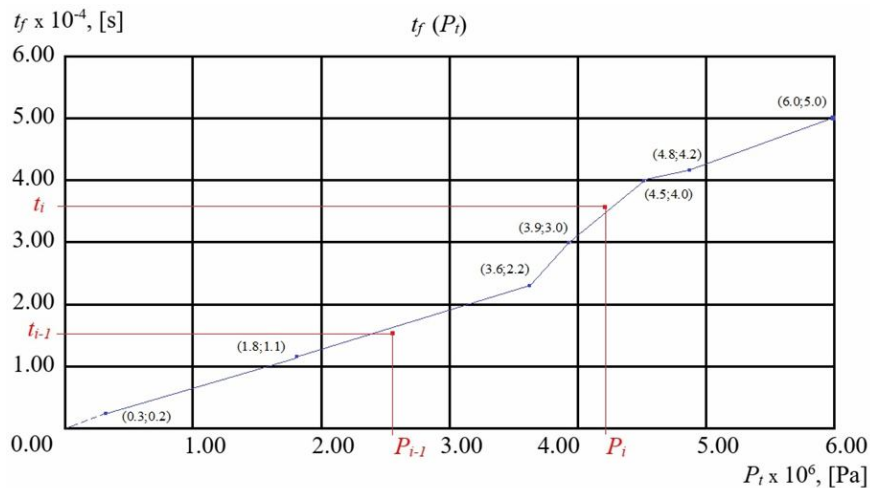


Figure 4 – Representation of linear laws $t_f(P_t)$

So situation of pressure change from P_{t-1} to P_t without voltage sign change is illus-

trated in Fig.4: $\tau_{on}^U(i) = |3.6 - 1.65| \cdot 10^{-4} = 0.95 \cdot 10^{-4}$ [s]. Then the marker (Fig.5) of the real time of turning on the jet t_i' :

$$t_i' = t_i - \tau_{on}^U + \frac{L_{7-3}}{V(n)}, \quad (20)$$

where t_i – is a marker of real-time identification of the defect area; $L_{7-3} = (120 \div 240)$ [m] – the specified fixed distance of the rolling stock loop; $V(n) = const$ – conditionally constant regulated speed ≤ 2 [m/s]. It gives the system time to work out the control signals.

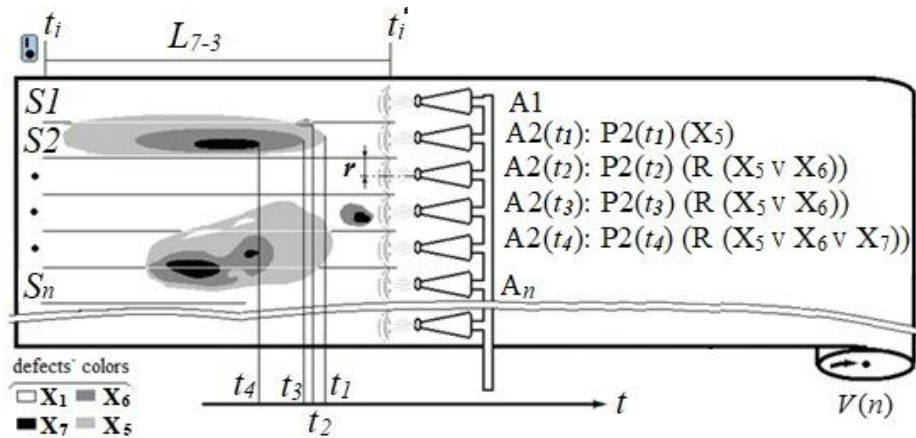


Figure 5 – Input segmentation of non-systematic defects and hydro-processing of rolled strip

According to the positional coordinates, parts of ND are often assigned to different segments S_j of the rolling strip [16]. In a general form, the logical rule for determining the task of processing the defect fraction for the jet A_j at the moment of time t_i' is the geometrical belonging of the defect fraction to the corresponding rolled segment:

$$A_j : P_j(t_i') = R(x, y, \delta(X_m)) \wedge (D_y^m(t_i') \in S_j), \quad (21)$$

where R is the determining rule of the preferred alternative, which is specified during the synthesis or training of the regulator and eliminates the ambiguity of the control situation. The width of the segment $S_j = 2r$ (Fig. 5) corresponds in size to the part of the surface of the rolled strip irrigated by the jet A_j at the time of the control influence.

Technically determined restrictions on the number of jets N lead to ambiguous control influences for the processing of parts of defects located in the same sector S_j of the rolled surface, but different in the values of X_m . The physical meaning of the ratio R is as follows: in the sector of the surface S_j treated with the jet A_j , the simultaneous presence of defects with different color characteristics X_m logic control rule is set depending on the priority requirements of the TP: minimum, average or maximum impact on the ND sector (increased pressure in the jet). Fig. 5 illustrates the situation of selecting the control rule for jet A2 at the time interval $(t_1; t_4)$, taken as a basis for the synthesis of the regulator $R : \max(P_i)$.

When forming training pairs, the determining rule R of the preferred pressure control

alternative is finally adopted in the following form – if $\Delta t_p(n)$ can be compared with τ_{on}^U , then the control influence is formed based on the assessment of the following defect area $D^m(n+1)$: if $\delta(n+1) \gg \delta(n)$, then $P_t = P_t^*(\delta(n+1))$. If $\delta(n+1) - \delta(n) < \delta_r$, where δ_r is the regulated value of the current deviations of defect thickness estimates, then the pressure does not change until the next defect region.

The output signal of the model $P_t^* = (x, y, \delta(Y))$ and signal t_f are used as an input data for RBNN model (15). Basic Gaussian functions with fixed centers and radii are used in the model for approximation of the defect relief $P_t^* = (x, y, \delta(Y))$, model (15) – generation of control influences and subsequent correction of identification standards. For defects of the rolled strip to be pickled, the radial base network $\delta = (x, y, Y)$ based on the brightness component and the geometric coordinates forms the image of the defect the task of the supply pressure $P_t^* = f(C = const, C_n = const, T = const, \delta)$ of the pickling solution through the j -th jet is formed. Models obtained by simulation in the Neuroph Studio package.

The error in the operation of the regulator $e(n)$ during pressure control in jet (WJ item in Fig. 1) is determined by the difference between the current value of the real pressure PF $P_t(n)$ and the task $P_t^*(n)$:

$$e(n) = P_t(n) - P_t^*(n). \quad (22)$$

When the level of accumulated errors $e(n)$ in the control loop is exceeded according to criteria (1, 2), the reference model of task formation $P_t^* = f(C, C_n, T, \delta)$ is adjusted. Taking into account the concentric-elliptical shape of the ND on the surface of the strip, which is due to the physical nature of their formation, it is possible to apply a forecasting model of controlling influences along the horizons of the color change of the defect area.

The structure of an intelligent control system for the hydro-processing of surface defects in rolled products is presented, which corresponds to the concept of the European program "Industry 4.0" in the direction of energy saving and total automation of processes.

The considered local RBNN hydro-processing models are tuned using the Kaczmarz-Widrow-Hoff algorithm. The model for identifying the current task of the pressure of the processing fluid takes into account the relationship between the thickness of the processed defect, changes in the composition of the processing fluid and, as a result, its abrasive properties. To form a given pressure in the corresponding jet, the following neural model estimates the duration and polarity of the voltage that controls the electric drive of the jet control valve in real time.

The small-dimensional models' conveyor is a promising solution for controlling waterjet processing of metals in such areas as rounding sharp edges; grinding and polishing complex surfaces; deburring and cleaning of welds; surface preparation for coating; removal of defects from the surface; high-precision waterjet cutting of metals [18]. In combination with other measures to automate the modernized sulfuric acid pickling lines [19], the solution will reduce the consumption of sulfuric acid and increase the TP speed ($V(n)$) from 1.2 to 1.96 [m/s]. Taking into account the small dimensions of the models and the relatively low speed of the TP, a software application based on the proposed models can be implemented in the control system for the hydro-processing of rolled metal products in the form of an inexpensive IIOT microcontroller module.

Bibliography

1. URL: <https://www.weforum.org/reports/annual-report-2021-2022/in-full>.
2. URL: <https://industry4-0-ukraine.com.ua/category/technology/iiot>.
3. 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.
4. 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>.
5. Sulfuric Acid and Ferrous Sulfate Recovery from Waste Pickling Liquor, EPA Technology Transfer Capsule Report, EPA-660/2-73-032, 82 p.
6. European Commission, Reference Document on Best Available Techniques for the Ferrous Metals Processing Industry, December, 2001, 538 pp.
7. Martines, S., Marelli, S. "Modernisation of Pickling lines at the Magnitogorsk." *Irons & Steel Works*, 12 (2006): 233–236.
8. US Patent № 6419756. Process and equipment for a metal strip pickling. B08B 1/02; B08B 7/04. Wielfried Schlechter; assignee: Siemens Aktiengesellschaft (Munich, DE); filing date 01.06.2000; publication date: 16.07.2002, 6 p. URL: <https://www.freepatentsonline.com/6419756.html>.
9. Thai Nguyen & Jun Wang & Weiyi Li. "Process models for controlled-depth abrasive waterjet milling of amorphous glasses." *Int J Adv Manuf Technol* (2015) 77:1177–1189. March 2015.DOI: 10.1007/s00170-014-6514-z.
10. I.N. Levine. *Physical Chemistry*; 6th ed.; McGraw-Hill, Companies, Inc, 2009; pp 278–281.
11. Ilyunin O.O. "Identification of Non-Systemic Defects in a Continuous Technological Process of Rolled Steel Pickling", *Bulletin of the Kherson National Technical University*, 2013, №1(46), pp.394–396. [in Russian].
12. M. Fan, J. Hu, R. Cao, K. Xiong, X. Wei, "Modeling and prediction of copper removal from aqueous solutions by nZVI/rGO magnetic nanocomposites using ANN-GA and ANN-PSO", *Sci Rep.* 2017 Dec 21; 7(1):18040. doi: 10.1038/s41598-017-18223-y. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5740166>.
13. Refael Hassin, Anna Sarid, *Operations Research Applications of Dichotomous Search*, *European Journal of Operational Research* (2017), doi: 10.1016/j.ejor.2017.07.031.
14. D. Needell, S. Deanna, W. Srebro et al. "Stochastic gradient descent, weighted sampling, and the randomized Kaczmarz algorithm", *Mathematical Programming*, 155 (2016), pp. 549–573.
15. F. Zhang, P. Zhan, H. Tian et al., "Optimization of HS-SPME Using Artificial Neural Network and Response Surface Methodology in Combination with Experimental Design for Determination of Volatile Components by Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Korla Pear Juice", *Food Analytical Methods*, 2018, vol.11, pp. 2218–2228. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1173-6>.
16. 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.
17. URL: https://www.flowwaterjet.com/FlowWaterjet/media/Flow/8_Footer/Resources/Webinars/Capabilities-and-Advancements-in-Waterjet-Webinar.pdf.

18. El Midany et al. "Experimental study and modelling of abrasive water jet cutting of aluminum alloy 2024." Journal of ESMT, Volume (3) – Issue (1) – Jan 2019. DOI: 10.21608/ejmtc.2019.8057.1104.

19. O. Bezsonov, O. Ilyunin, A. Khusanov, O. Rudenko, O. Sotnikov, Intelligent Identification System of the Process Liquid Solutions Composition, in: Proceedings of COLINS-2022: 6th International Conference on Computational Linguistics and Intelligent Systems, May 12–13, 2022, Gliwice, Poland. URL: <https://ceur-ws.org/Vol-3171/paper69.pdf>.

УДК 681.542

Ілюнін О., к.техн.н., Ходак М., аспірант, Пирогов В., магістрант,
Пашолок О., магістрант, Тригуба М., магістрант, Сердюк С., бакалаврант

ІНТЕЛЕКТУАЛЬНІ МОДЕЛІ КЕРУВАННЯ СТРУМЕНЕВОЮ ГІДРООБРОБКОЮ ДЕФЕКТІВ ПРОКАТУ

Надано структуру інтелектуальної системи управління гідрообробкою поверхневих дефектів прокату, яка відповідає концепції загальноєвропейської програми «Індустрія 4.0» за напрямом енергозбереження та автоматизації технологічних процесів.

Розглянуті локальні RBNN моделі гідрообробки налаштовані за допомогою алгоритму Качмажа-Відроу-Хоффа. Модель ідентифікації поточного завдання тиску робочої рідини враховує взаємозв'язок між товщиною оброблюваного дефекту, змінами складу робочої рідини та, як наслідок, її абразивних властивостей. Для формування заданого тиску у відповідному соплі наступна нейромодель оцінює тривалість і полярність напруги, що управляє електроприводом регулюючого клапана сопла в режимі реального часу.

Конвеєр малорозмірних моделей є перспективним рішенням для керування гідроабразивною обробкою металів таких напрямків як заокруглення гострих кромки; шліфування та полірування складних поверхонь; видалення задирок та зачищення зварних швів; підготовка поверхні до нанесення покриття; видалення дефектів із поверхні; високоточне гідроабразивне різання металів. У комплексі з іншими заходами щодо автоматизації модернізованих ліній сірчано-кислотного травлення рішення дозволить знизити витрати сірчаної кислоти та збільшити швидкість ТП з 1,2 до 1,96 [м/с]. З урахуванням малої розмірності моделей та відносно невисокої швидкості ТП програмний додаток, заснований на запропонованих моделях, може бути реалізований у системі керування гідрообробкою металопрокату у вигляді недорогого мікроконтролерного модуля ПІОТ.

Ключові слова: струменева гідрообробка, поверхневий дефект, інтелектуальне керування, нечіткий класифікатор, метод c-means, РБНМ.

Илюнин О., к.техн.н., Ходак М., аспирант, Пирогов В., магистрант,
Пашолок О., магистрант, Тригуба М., магистрант, Сердюк С., бакалавриант

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ УПРАВЛЕНИЯ СТРУЙНОЙ ГИДРООБРАБОТКОЙ ДЕФЕКТОВ ПРОКАТА

Представлена структура интеллектуальной системы управления гидрообработкой поверхностных дефектов проката, которая соответствует концепции общеевропейской программы «Индустрия 4.0» по направлению энергосбережения и автоматизации.

технологических процессов.

Рассмотренные локальные RBNN модели гидрообработки настроены с помощью алгоритма Качмажа-Видроу-Хоффа. Модель идентификации текущего задания давления рабочей жидкости учитывает взаимосвязь между толщиной обрабатываемого дефекта, изменениями состава рабочей жидкости и, как следствие, ее абразивных свойств. Для формирования заданого давления в соответствующем сопле следующая нейромодель оценивает длительность и полярность напряжения, управляющего электроприводом игольчатого клапана сопла в режиме реального времени.

Конвейер малоразмерных моделей является перспективным решением для управления гидроабразивной обработкой металлов таких направлений: скругление острых кромок; шлифовка и полировка сложных поверхностей; удаление заусенцев и зачистка сварных швов; подготовка поверхности к нанесению покрытия; удаление дефектов с поверхности; высокоточная гидроабразивная резка металлов. В комплексе с другими мероприятиями по автоматизации модернизированных линий сернокислотного травления решение позволит увеличить скорость ТП с 1,2 до 1,96 [м/с]. С учетом малой размерности моделей и относительно невысокой скорости ТП программное приложение, основанное на предложенных моделях, может быть реализовано в системе управления гидрообработкой металлопроката в виде недорогого микроконтроллерного модуля IIOT.

Ключевые слова: струйная гидрообработка, дефект поверхности, интеллектуальное управление, нечеткий классификатор, метод с-средних, РБНС.

Ilyunin O., Cand. Eng. Sc., Senior Lecturer; Khodak M., PhD stu; Pyrohov V., MEng stu;
Pasholoc O., MSc stu; Tryhuba M., MSc stu; Serdiuk S., BEng stu

INTELLIGENT MODELS FOR CONTROL OF JET HYDRO-PROCESSING OF ROLLED STEEL DEFECTS

The structure of an intelligent control system for the hydro-processing of surface defects in rolled products is presented, which corresponds to the concept of the European program "Industry 4.0" in the direction of energy saving and total automation of processes.

The considered local RBNN hydro-processing models are tuned using the Kaczmarz-Widrow-Hoff algorithm. The model for identifying the current task of the pressure of the processing fluid takes into account the relationship between the thickness of the processed defect, changes in the composition of the working fluid and, as a result, its abrasive properties. To form a given pressure in the corresponding jet, the following neural model estimates the duration and polarity of the voltage that controls the electric drive of the jet control valve in real time.

The small-dimensional models' conveyor is a promising solution for controlling waterjet processing of metals in such areas as rounding sharp edges; grinding and polishing complex surfaces; deburring and cleaning of welds; surface preparation for coating; removal of defects from the surface; high-precision waterjet cutting of metals. The solution will increase the speed of TP from 1.2 to 1.96 [m/s]. Taking into account the small dimensions of the models and the relatively low speed of the TP, a software application based on the proposed models can be implemented in the control system for the hydro-processing of rolled metal products in the form of an inexpensive IIOT microcontroller module.

Keywords: jet hydro-processing, surface defect, intelligent control, fuzzy classifier, c-means method, RBNN.

Дзевочко О.М., к. техн. наук, доцент, Подустов М.О., д. техн. наук, професор,
Дзевочко А.І., к. техн. наук, Пашко А.І., аспірант

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВІД ДВООКСИДУ СІРКИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: методи очищення, відхідні гази, двооксид сірки.

Вступ. Двооксид сірки є одним із найпоширеніших компонентів шкідливих викидів в атмосферу. Великі його кількості викидаються в атмосферу у виробництві сірчаної кислоти, при спалюванні високосірчистого палива в теплоенергетичних установках, у сучасних виробництвах ПАР, наприклад, у відхідних газах, сірчано-кислотних виробництв вміст двооксиду сірки досягає 0,2–0,3 % [1].

Двооксид сірки є відповідальним за утворення кислотних дощів, які є однією з поширених форм забруднення в усьому світі. Перенос сполук сірки на великі відстані також призводить до відкладення двооксиду сірки в ґрунтах і водних шляхах [2].

Проблема повного уловлювання SO_2 на більшості промислових підприємств поки що не вирішена, незважаючи на велику кількість запропонованих та апробованих у виробничих умовах методів. Це пояснюється тим, що всі існуючі методи очищення відхідних газів від двооксиду сірки є дорогими і вибір того чи іншого з них залежить від одержуваних побічних продуктів, реалізація яких впливає на техніко-економічні показники процесу очищення.

Аналіз літературних даних. Усі відомі методи очищення відхідних газів від SO_2 можна розділити на три основні групи [3–5]:

1) аміачні методи, що дозволяють одночасно з очищенням відхідних газів від SO_2 отримувати сульфіт та бісульфіт амонію, які використовуються, як товарні продукти, або розкладаються кислотою з утворенням висококонцентрованого SO_2 та відповідної солі;

2) методи нейтралізації двооксиду сірки, що дозволяють одночасно отримувати сульфіти та сульфати. Ці методи забезпечують високий рівень очищення відхідних газів, але одержувані продукти мають обмежений попит у народному господарстві;

3) каталітичні методи, засновані на окисненні двооксиду сірки у присутності каталізаторів з отриманням розведеної сірчаної кислоти.

У загальному випадку абсорбційні методи діляться на розімкнені і циркуляційні схеми очищення. Вибір схеми залежить від можливості повторного використання абсорбенту: у розімкнених схемах немає стадії регенерації абсорбенту, тоді як циркуляційні схеми засновані на замкнутому циклі абсорбенту [6–7].

Основна частина. Проведемо аналіз основних методів очищення відхідних газів від двооксиду сірки.

Аміачні методи очищення відхідних газів. Аміачні методи очищення відхідних газів від двооксиду сірки засновані на взаємодії SO_2 з водними розчинами сульфіту амонію:



Якщо регенерація абсорбенту відбувається при нагріванні, схему включають обладнання для підведення тепла до системи, його відведення і рекуперації. Такі ускладнення схеми зумовлені необхідністю знизити енергію, що витрачається на процес.

Технологічне оформлення циркуляційних схем визначається фізико-хімічними особливостями процесу абсорбції [8, 9].

Аміачно-кислотні методи є відносно економічними, але вимагають витрати дефіцитного продукту – аміаку. Солі, що отримуються при цьому, і товарний двооксид сірки не завжди компенсують витрати на очищення.

Розкладання бісульфіту амонію здійснюється за допомогою сірчаної, азотної чи фосфорної кислот. При цьому утворюються товарний двооксид сірки та солі амонію.

Аміачно-сірчано-кислотний метод полягає в обробці бісульфіту амонію сірчаною кислотою:

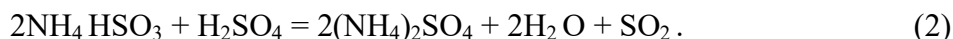


Схема аміачно-сірчано-кислотного методу очищення відхідних газів від SO_2 показана на рис. 1.

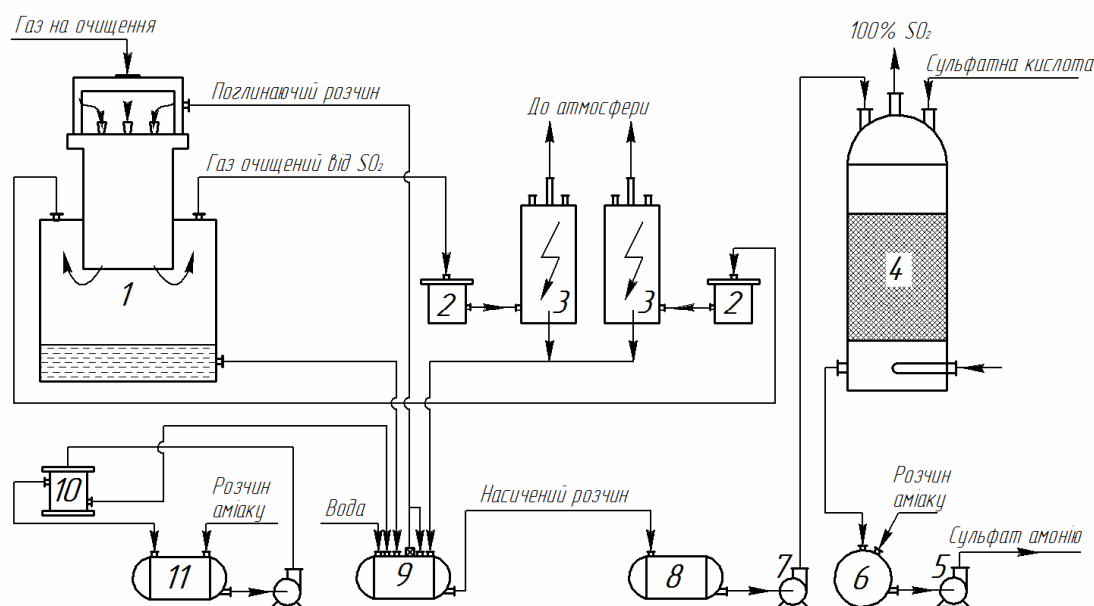


Рисунок 1 – Технологічна схема аміачно-сірчано-кислотного методу очищення відхідних газів від SO_2 з використанням АРТ

1 – АРТ; 2 – краплевідбійник; 3 – електрофільтри; 4 – колона розкладання; 5, 7 – насоси; 6 – збірка сульфату амонію; 8, 9, 11 – ємності; 10 – збірка аміачної води

Основним апаратом установки є абсорбер розпилювального типу (АРТ). Відхідний газ, що містить 0,1–0,3 % SO_2 надходить у верхню частину апарату АРТ1, який складається з трьох зон: розпилювальної, абсорбційної та сепараційної. У верхній розпилювальній зоні встановлено сім розпилювальних конусів. Газ, що очищається, надходить в апарат зверху і зі швидкістю 20–25 м/с проходить через розпилювальні конуси, до яких підводиться поглинальний розчин. За рахунок великої швидкості руху газу

відбувається розпилення робочого розчину, внаслідок чого досягається тісний контакт між газовою та рідкою фазою.

Утворений сульфїт та бісульфїт амонїю у вигляді розчину надходять у нижню сепараційну частину апарату. Тут, завдяки зменшенню швидкості потоку, краплі рідини відокремлюються від газу. Очищений від SO_2 газ проходить бризкоуловлювач 2, електрофільтри 3 і викидається в атмосферу.

Збирається в нижній частині АРТ сульфїт-бісульфїтний розчин амонїю направляється до збірки 9. Сюди ж надходить конденсат з електрофільтрів і свіжий розчин амїаку з ємності 11. Поглинальний розчин, що стабілізується по концентрації, знову подається на зрошення АРТ. Коли концентрація сульфїт-бісульфїтних солей у поглинальному розчині досягає 500–600 г/л, його з ємності 9 періодично відводять у збірник 8, а звідти за допомогою відцентрового насоса 7 подають на зрошення колони розкладання 4. Колона розкладання 4 являє собою циліндричний апарат насадкового типу, нижню частину якого через розподільчу трубу подається гостра пара, а зверху надходить 94 %-ва сірчана кислота. 100 %-ний двооксид сірки відводиться з колони і використовується для отримання сірчаної кислоти або спрямовується на склад.

Розчин сульфату амонїю з кубової частини колони 4 надходить у ємність 6. Тут він нейтралізується амїачною водою до нейтрального або слаболужного середовища і відцентровим насосом 5 подається на склад готової продукції.

При використанні амїачно-фосфорно-кислотного способу очищення утворюються фосфорні добрива і SO_2 який може бути далі перероблений в сірчану кислоту. Розкладання сульфїт-бісульфїту амонїю фосфорною кислотою протікає за реакціями:

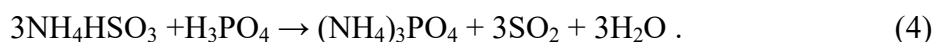


Схема процесу наведено на рис. 2.

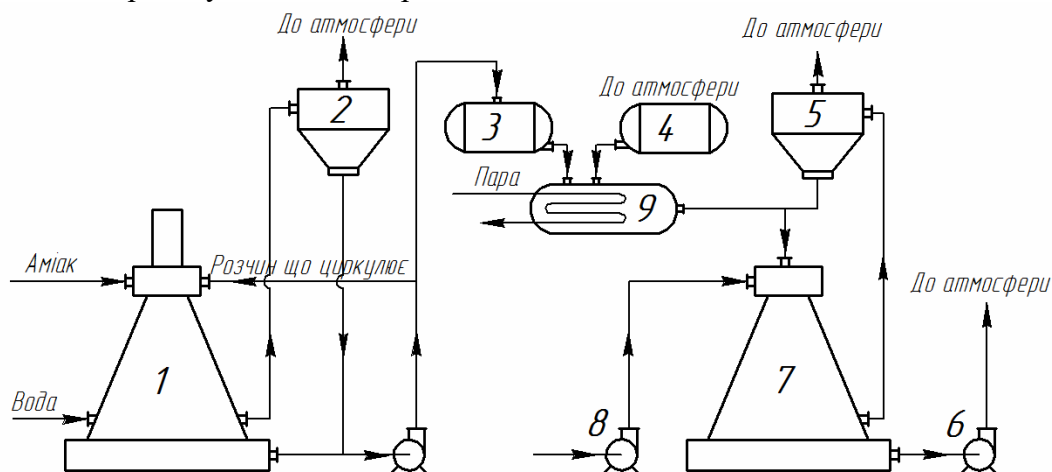


Рисунок 2 – Схема амїачно-фосфорно-кислотного методу очищення відхідних газів від SO_2

1 – абсорбер Вентурі, 2, 5 – краплеуловлювачі, 3 – збірник, 4 – ємність, 6 – насос, 7 – десорбер Вентурі, 8 – повітрорудувка, 9 – реактор

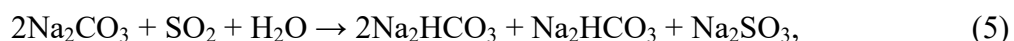
Відхідні гази, що містять до 0,3 % SO_2 надходять у скруббер Вентурі 1. У горловину скруббера подаються циркулюючий розчин сульфїт-бісульфїту амонїю і газоподіб-

ний аміак.

Очищений від двооксиду сірки газ проходить краплеуловлювач 2 і через трубу викидається в атмосферу. Частина циркулюючого розчину безперервно надходить у збірник 3, звідки направляється в реактор розкладання 9, з мішалкою і підігрівом. Сюди з ємності 4 подається фосфорна кислота.

Продукти розкладання, що містять SO_2 і фосфат амонію, прямують у трубу Вентурі - десорбер 7, куди вдихається стиснене повітря. Десорбуємий SO_2 проходить краплевідділювач 5 і використовується далі для переробки в сірчану кислоту. Фосфат амонію насосом 6 також спрямовується на подальшу переробку.

Методи очищення відхідних газів, засновані на нейтралізації двооксиду сірки. Содовий метод заснований на поглинанні двооксиду сірки розчином соди [10]. Фактично процес отримання бісульфіту проходить через стадії утворення бікарбонату та сульфіту натрію:



Схему очищення відхідних газів від двооксиду сірки содовим методом наведено на рис. 3.

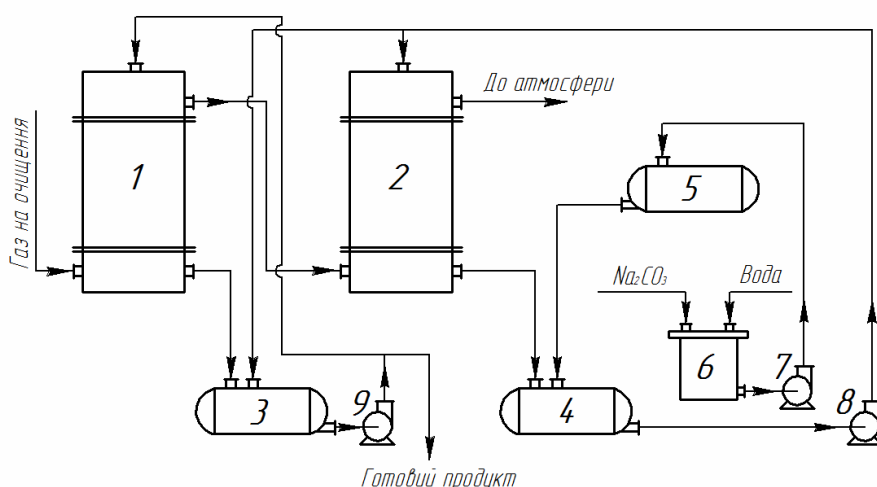
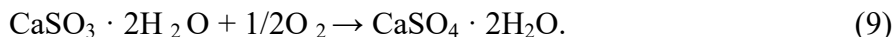


Рисунок 3 – Схема содового очищення відхідних газів від SO_2
1, 2 – абсорбційні башти; 3, 4 – збірник; 6 – розчинник соди; 7, 8, 9 – насоси

Установка складається з двох абсорбційних веж 1 та 2, заповнених насадкою. Газ послідовно проходить обидві башти, після чого виводиться в атмосферу. Зрошуючий розчин за допомогою циркуляційних насосів рухається протитечією газу. У міру поглинання SO_2 вміст бісульфіту натрію в розчині зростає.

При досягненні потрібного складу розчину готовий продукт виводиться із системи циркуляції вежі 1, а еквівалентна кількість свіжого розчину соди вводиться в систему циркуляції вежі 2.

Вапняний метод заснований на поглинанні двооксиду сірки з відхідних газів суспензією CaO [11].



Двооксид вуглецю, що міститься в газах, частково вловлюється вапняним молоком; карбонати кальцію, що утворюються, вступають далі в реакцію з двооксидом сірки, утворюючи сульфат кальцію.

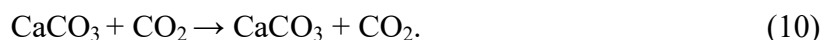


Схема вапняного методу очищення відхідних газів від SO_2 , показана на рис. 4.

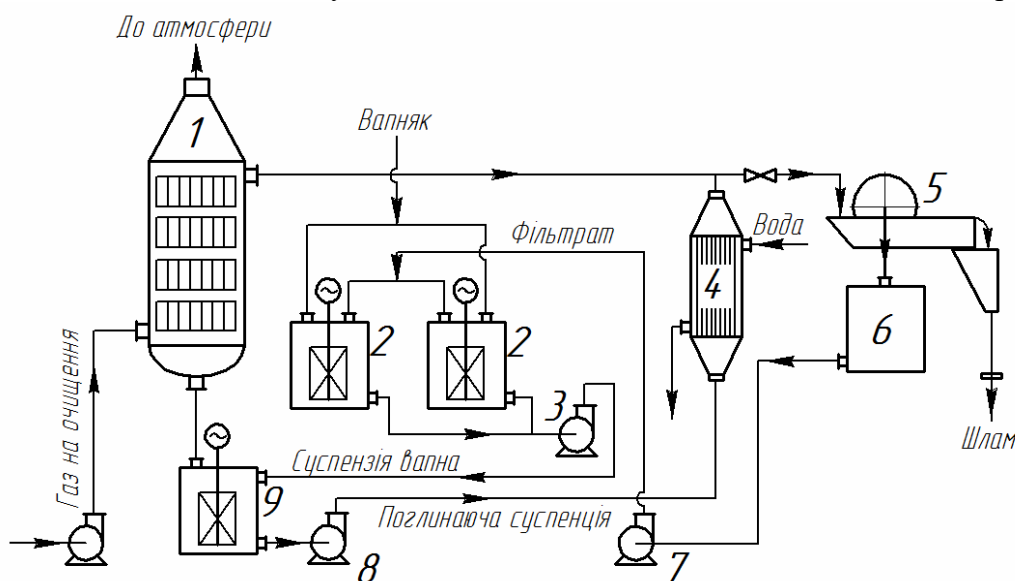


Рисунок 4 – Схема вапняного методу очищення відхідних газів від SO_2
1 – скруббер; 2 – емності; 3 – насос; 4 – кристалізатор; 5 – вакуум-фільтр; 6 – збірка; 7 – насос;
8 – циркуляційний насос; 9 – збірник вапняного молока

Гази подаються на очищення за допомогою газодувки в скруббер 1, зрошуваний суспензією вапняного молока. Очищений газ викидають в атмосферу, а поглинальний розчин стікає з вежі в резервуар 9, звідки за допомогою насоса 8 його подають кристалізатор 4 і далі знову на зрошення скрубера.

У процесі роботи в циркулюючому розчині збільшується вміст сульфіту та сульфату кальцію, які кристалізуються з розчину та забивають насадку та комунікації. Для захисту системи від забивання встановлюють проміжний кристалізатор, в якому при охолодженні випадають кристали солей кальцію. Частина циркулюючої рідини, що містить кристали CaSO_4 і CaSO_3 періодично виводиться з системи і подається на вакуум-фільтр 5, де відбувається відділення кристалів. Сульфід та сульфат кальцію у вигляді шламу видаляються у відвал.

Фільтрат з вакуум-фільтра зливають у бак 6, звідки за допомогою насоса 7 його подають у емність 2 на приготування свіжого поглинального розчину. Щоб склад і кількість зрошувального розчину залишалися незмінними, приймальний бак 9 за допомогою насоса 3 періодично подається свіжоприготовлений поглинальний розчин.

До переваг вапняного методу слід віднести порівняно невеликі капітальні витра-

ти і можливість виготовлення технологічного обладнання з некислотривких матеріалів.

Крім того, необхідно відзначити простоту та надійність роботи установок, відносно невелику площу для їх спорудження. До недоліків методу слід віднести необхідність фільтрації шламу та наявність відходів у вигляді солей сульфіту та сульфату кальцію.

Існують схеми з використанням розчину гідроксиду натрію [12].

В цьому випадку протікає наступна реакція



При використанні розчину гідроксиду натрію як абсорбент, застосовуються як розімкнуті, так і циркуляційні схеми очищення.

На рис. 5 наведена схема розімкнутої схеми очищення відхідних газів.

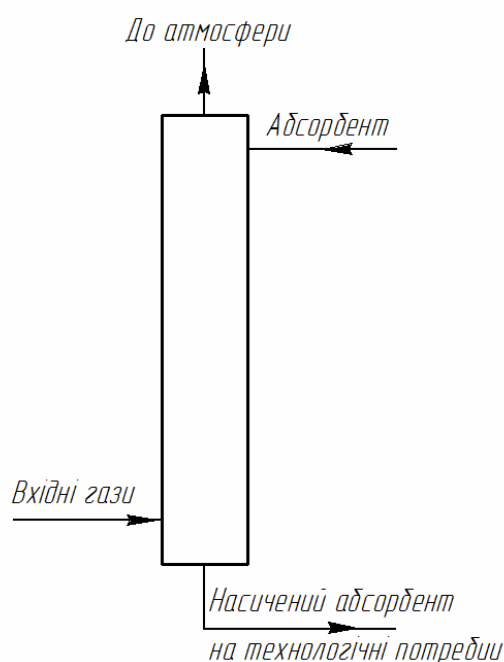


Рисунок 5 – Схема розімкнутих абсорбційних процесів

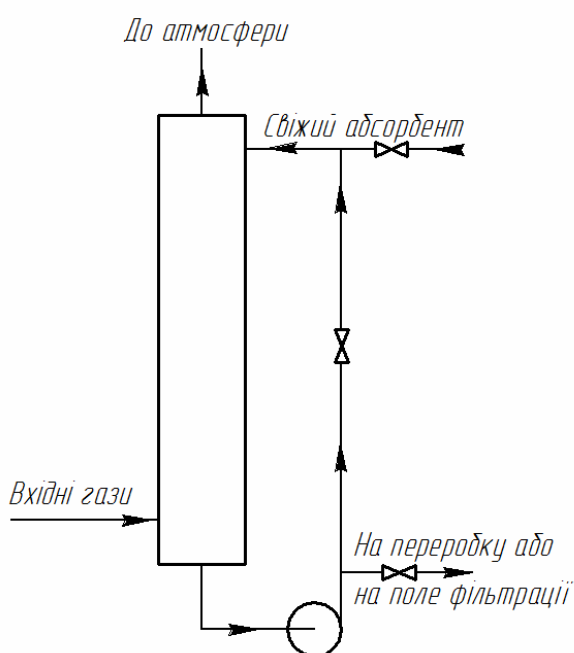


Рисунок 6 – Циркуляційна схема абсорбційних процесів

Як видно з рис. 5 відхідні газу подаються в абсорбер знизу, зверху протічечією подається абсорбент (розчин гідроксиду натрію). Насичений абсорбент прямує на технологічні потреби.

На рис. 6 наведена циркуляційна схема очищення відхідних газів. Відхідні газу також подаються знизу, зверху подається абсорбент.

Подача свіжого абсорбенту проходить до заданого рівня в колоні. Після чого подача свіжого абсорбенту відключається, а циркуляційний насос подає насичений абсорбент на зрошування.

Робота циркуляційного насосу проходить до заданої концентрації сульфіту натрію. Після чого насичений абсорбент подається на переробку або на поле фільтрації, а на зрошування подається свіжий абсорбент.

Розімкнені схеми відрізняються простотою апаратурного оформлення, а також

малою енергією на очищення.

Циркуляційні схеми використовуються коли слабо насичений абсорбент не може використовуватися на технологічні потреби.

Каталітичні методи очищення відхідних газів. Такі схеми не потребують використання абсорбенту. Колона очищення заповнюється каталізатором. Для окислення SO_2 використовується ванадієвий каталізатор. Ступінь окислення в таких схемах недостатньо високий і тому вони застосовуються на першому етапі очищення. На другому етапі очищення застосовуються вище перелічені методи очищення.

У табл. 1 наведено порівняльні техніко-економічні показники методів очищення відхідних газів від двооксиду сірки.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика методів очищення відхідних газів від двооксиду сірки

Показники	Методи			
	Аміачно-сірчано-кислотний	Вапняний	Содовий	NaOH
Зміст SO_2 % до очищення	0,3–0,35	0,17–0,2	0,2–0,25	0,2–0,25
після очищення	0,05	0,04	0,04	0,04
Ступінь очищення, %	92	95	95	95
Витрата реагентів, кг на 1000 м^3 газу				
аміак	4,87	—	—	—
вапняк	—	7,6	—	—
Na_2CO_3	—	—	8,5	—
NaOH	—	—	—	6,7

Наведені дані вказують на велику різноманітність методів очищення відхідних газів від двооксиду сірки.

Вибір того чи іншого методу очищення залежить від конкретних умов виробництва: необхідного ступеня очищення, потужності джерела викиду двооксиду сірки та складу відхідних газів, наявності сировини для приготування поглинальних розчинів, капітальних та експлуатаційних витрат на очищення, стійких ринків збуту утилізованих продуктів.

Висновки

1. Аналіз методів очищення показав, що у виробництві поверхнево-активних речовин (ПАР) краще використовувати нециклічні методи.

2. Як абсорбент можна вибрати розчин гідроксиду натрію, який використовується у виробництві ПАР на стадії нейтралізації.

3. У разі вмісту невеликих кількостей сульфіту натрію в розчині гідроксиду натрію його можна використовувати як нейтралізуючий агент при нейтралізації продуктів сульфатування.

Література

1. Яворський В. Технологія сірки і сульфатної кислоти : Підручник. Львів : Видавництво Львівської політехніки.– 2010.– 404 с.
2. Priya V., Maheswari C., Krishnamurthy K., Parameshwaran R. (2012). Modelling And Simulation of Gas Liquid Absorption Column for SO₂ Emission Control. Proceedings of National Conference on Frontiers in Applied Sciences and Computer Technology.– Vol.2.– PP. 10–15.
3. Вязовик В.М., Коржик Л.В., Столяренко Г.С. Технології очищення газів. – Черкаси: Вертикаль.– 2010.– 308 с.
4. Джигирей В.С., Сторожук В.М., Яцюк Р.А. Основи екології та охорони навколишнього середовища (Екологія та охорона природи) : Підручник. Львів : Афіша. 2001.– 272 с.
5. Eimer D. Gas Treating: Absorption Theory and Practice. Chichester : Wiley, 2014.– 440 p.
6. Врагов А.П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв : Навч. посіб. Суми : ВТД «Університетська книга».– 2007.– 284 с.
7. Патент 21848 Україна, МКИ В01 D 53/34. Спосіб очищення / Н.Г. Залогін, С.М. Шухер. № 94043173; Заявл. 19.04.94; Оубл. 30.04.98. Бюл. № 2.– 8 с.
8. Бучинський А.К., Коваленко В.С. Основи технології та техніки абсорбційних процесів : Навч. посіб. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2004.– 155 с.
9. Патент 13273 Україна, МКИ В01 D 53/14. Спосіб очистки відхідних газів від двооксиду сірки / Ю.М. Рубін, О.М. Котнин, В.С. Шуляк. № 4868867; Заявл. 18.07.90; Оубл. 28.02.97. Бюл. № 1.– 3 с.
10. Крусір Г.В., Мадані М.М., Гаркович О.Л. Техніка та технології очищення газових викидів : Навч. посіб. Одеса : ОНАХТ-Одеса. 2017.– 207 с.
11. Ратушняк Г.С., Лялюк О.Г. Технічні засоби очищення газових викидів : Навч. посіб. Вінниця : ВНТУ, 2005. – 158 с.
12. Foster N.S. (1997). Sulfonation and Sulfation Processes. The Chemithon Corporation. Seattle, WA 98106 – USA. 36 p.

Bibliography (transliterated)

1. Iavorskyi V. Tekhnolohiia sirky i sulfatnoi kysloty : Pidruchnyk. Lviv : Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniki.– 2010.– 404 p.
2. Priya V., Maheswari C., Krishnamurthy K., Parameshwaran R. (2012). Modelling And Simulation of Gas Liquid Absorption Column for SO₂ Emission Control. Proceedings of National Conference on Frontiers in Applied Sciences and Computer Technology.– Vol.2.– PP. 10–15.
3. Viazovyyk V.M., Korzhyk L.V., Stoliarenko H.S. Tekhnolohii ochyshchennia haziv. – Cherkasy: Vertykal.– 2010.– 308 p.
4. Dzhyhyrei V.S., Storozhuk V.M., Yatsiuk R.A. Osnovy ekolohii ta okhorony navkolyshnoho seredovyscha (Ekolohiia ta okhorona pryrody) : Pidruchnyk. Lviv : Afisha. 2001.– 272 p.
5. Eimer D. Gas Treating: Absorption Theory and Practice. Chichester : Wiley, 2014.– 440 p.
6. Vrahov A.P. Masoobminni protsesy ta obladnannia khimichnykh i naftererobnykh vyrobnytstv : Navch. posib. Sumy : VTD «Universytetska knyha». 2007.– 284 p.

7. Patent 21848 Ukraina, MKY V01 D 53/34. Sposib ochyshchennia / N.H. Zalohin, S.M. Shukher. № 94043173; Zaiavl. 19.04.94; Oubl. 30.04.98. Biul.– № 2.– 8 p.
8. Buchynskyi A.K., Kovalenko V.S. Osnovy tekhnolohii ta tekhniky absorbttsiinykh protsesiv : Navch. posib. Dnipropetrovsk : UDKhTU.– 2004.– 155 p.
9. Patent 13273 Ukraina, MKY V01 D 53/14. Sposib ochystky vidkhidnykh haziv vid dvoокsydu sirky / Yu.M. Rubin, O.M. Kotnyn, V.S. Shuliak. № 4868867; Zaiavl. 18.07.90; Oubl. 28.02.97. Biul.– № 1.– 3 p.
10. Krusir H.V., Madani M.M., Harkovych O.L. Tekhnika ta tekhnolohii ochyshchennia hazovykh vykydiv : Navch. posib. Odesa : ONAKhT-Odesa.– 2017.– 207 p.
11. Ratushniak H.S., Lialiuk O.H. Tekhnichni zasoby ochyshchennia hazovykh vykydiv : Navch. posib. Vinnytsia : VNTU, 2005. – 158 p.
12. Foster N.S. (1997). Sulfonation and Sulfation Processes. The Chemithon Corporation. Seattle, WA 98106 – USA.– 36 p.

УДК 66.02 : 66.074

Дзевочко О.М., к. техн. наук, доцент, Подустов М.О., д. техн. наук, професор,
Дзевочко А.І., к. техн. наук, Пашко А.І., аспірант

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВІД ДВООКСИДУ СІРКИ

Показано, що двооксид сірки є одним з найпоширеніших компонентів шкідливих викидів в атмосферу.

Наведено, що велика кількість SO_2 викидається в атмосферу у виробництвах сірчаної кислоти, при спалюванні палива в теплоенергетичних установках, у сучасних виробництвах поверхнево-активних речовин.

Показано, що двооксид сірки є відповідальним за утворення кислотних дощів, які є однією з поширених форм забруднення в усьому світі.

Перенос сполук сірки на великі відстані призводять до відкладання двооксиду сірки в ґрунтах і водних шляхах.

Наведено, що усі відомі методи очищення відхідних газів поділяються на три основні групи: аміачні методи, методи нейтралізації SO_2 , каталітичні методи.

У загальному випадку абсорбційні методи поділяються на розімкнені і циркуляційні схеми очищення.

Показано, що аміачно-кислотні методи є економічними, але вимагають витрати дефіцитного продукту – аміаку.

Аміачно-сірчано-кислотний метод полягає в обробці бісульфіту амонію сірчаною кислотою.

При використанні аміачно-фосфорно-кислотного методу утворюються фосфорні методи та сірчана кислота.

Содовий метод заснований на поглинанні двооксиду сірки суспензією CaO .

Вапняний метод заснований на поглинанні двооксиду сірки суспензією CaO .

Наведено, що при використанні розчину гідроксиду натрію як абсорбенту застосовуються як розімкнуті, так і циркуляційні схеми очищення.

Розімкнені схеми відрізняються простотою апаратурного оформлення, а також малою енергією на очищення.

Показано, що каталітичні методи очищення відхідних газів не потребують використання абсорбенту. Однак необхідно використовувати дороговартісний каталізатор.

Найчастіше такий метод застосовують на першому етапі очищення, а на другому – вище перелічені методи очищення.

Наведена таблиця з порівняльними техніко-економічними показниками.

Показано, що для виробництва поверхнево-активних речовин краще використовувати розімкнені схеми очищення.

Наведено, що абсорбентом можна вибрати розчин гідроксиду натрію. У разі вмісту невеликих кількостей сульфату натрію в розчині гідроксиду натрію його можна використовувати як нейтралізуючий агент при нейтралізації продуктів сульфатування.

Ключові слова: методи очищення, відхідні гази, двооксид сірки.

Дзевочко А.М., к. техн. наук, доцент, Подустов М.А., д. техн. наук, професор, Дзевочко А.И., к. техн. наук, Пашко А.І., аспірант

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ОТХОДНЫХ ГАЗОВ ОТ ДВУОКСИДА СЕРЫ

Показано, что двуокись серы является одним из самых распространенных компонентов вредных выбросов в атмосферу.

Представлено, что большое количество SO_2 выбрасывается в атмосферу в производствах серной кислоты, при сжигании топлива в теплоэнергетических установках, в современных производствах поверхностно-активных веществ.

Показано, что двуокись серы ответственна за образование кислотных дождей, которые являются одной из распространенных форм загрязнения во всем мире.

Перенос соединений серы на большие расстояния приводят к отложению двуокиси серы в грунтах и водных путях.

Известно, что все известные методы очистки отходящих газов делятся на три основные группы: аммиачные методы, методы нейтрализации SO_2 , каталитические методы.

В общем случае абсорбционные методы делятся на разомкнутые и циркуляционные схемы очистки.

Показано, что аммиачно-кислотные методы экономичны, но требуют затраты дефицитного продукта – аммиака.

Аммиачно-серно-кислотный метод заключается в обработке бисульфита аммония серной кислотой.

При использовании аммиачно-фосфорно-кислотного метода образуются фосфорные методы и серная кислота.

Содовый метод основан на поглощении двуокиси серы суспензией CaO .

Известковый метод основан на поглощении двуокиси серы суспензией CaO .

Приведено, что при использовании раствора гидроксида натрия в качестве абсорбента применяются как разомкнутые, так и циркуляционные схемы очистки.

Разомкнутые схемы отличаются простотой аппаратного оформления, а также малой энергией на очистку.

Показано, что каталитические методы очистки отходящих газов не требуют использования абсорбента. Однако необходимо использовать дорогостоящий катализатор. Чаще такой метод применяют на первом этапе очистки, а на втором – выше перечисленные методы очистки.

Приведена таблица со сравнительными технико-экономическими показателями.

Показано, что для производства поверхностно активных веществ лучше использовать разомкнутые схемы очистки.

Представлено, что абсорбентом можно выбрать раствор гидроксида натрия. При содержании небольших количеств сульфита натрия в растворе гидроксида натрия его можно использовать как нейтрализующий агент при нейтрализации продуктов сульфатирования.

Ключевые слова: методы очистки, отходящие газы, двуокись серы.

Dzevochko O., Podustov M., Dzevochko A., Pashko A.

ANALYSIS OF WASTE GAS CLEANING METHODS FROM SULFUR DIOXIDE

It is shown that sulfur dioxide is one of the most common components of harmful emissions into the atmosphere.

It is presented that a large amount of SO₂ is emitted into the atmosphere in the production of sulfuric acid, during the combustion of fuel in thermal power plants, in modern production of surfactants.

Sulfur dioxide has been shown to be responsible for the formation of acid rain, which is one of the most common forms of pollution worldwide.

The transport of sulfur compounds over long distances leads to the deposition of sulfur dioxide in soils and waterways.

It is known that all known methods of waste gas purification are divided into three main groups: ammonia methods, SO₂ neutralization methods, catalytic methods.

In the general case, absorption methods are divided into open and circulating cleaning schemes.

It is shown that ammonia-acid methods are economical, but require the cost of a scarce product – ammonia.

The ammonia-sulfuric acid method consists in the treatment of ammonium bisulfite with sulfuric acid.

When using the ammonia-phosphorus-acid method, phosphorus methods and sulfuric acid are formed.

The soda method is based on the absorption of sulfur dioxide by a suspension of CaO.

The lime method is based on the absorption of sulfur dioxide by a suspension of CaO.

It is shown that when using a sodium hydroxide solution as an absorbent, both open-loop and circulating cleaning schemes are used.

Open circuits are characterized by simple hardware design, as well as low energy for cleaning.

It has been shown that catalytic methods for cleaning exhaust gases do not require the use of an absorbent. However, it is necessary to use an expensive catalyst. More often, this method is used at the first stage of cleaning, and at the second – the above methods of cleaning.

A table with comparative technical and economic indicators is given.

It is shown that for the production of surfactants it is better to use open-loop purification schemes.

It is suggested that sodium hydroxide solution can be chosen as the absorbent. With the content of small amounts of sodium sulfite in a solution of sodium hydroxide, it can be used as a neutralizing agent in the neutralization of sulfation products.

Keywords: cleaning methods, exhaust gases, sulfur dioxide.

Бабіченко А.К.¹, к. техн. н., доцент, Кравченко Я.О.¹, PhD,
Бабіченко Ю.А.², к. техн. н., доцент, Красніков І.Л.¹, к. техн. н., доцент,
Лисаченко І.Г.¹, к. техн. н., доцент

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОМПЛЕКС ВТОРИННОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ ЯК ОБ'ЄКТ СИСТЕМНОГО АНАЛІЗУ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

²Український державний університет залізничного транспорту

Ключові слова: виробництво аміаку, вторинна конденсація, системний аналіз, енергоефективність, розв'язання технічних протиріч

Вступ

Сучасні виробництва аміаку становлять собою складні енерготехнологічні великотоннажні комплекси, що побудовані за традиційно прийнятою майже в усіх країнах схемою з двохступеневою схемою конденсації продукційного аміаку у відділенні синтезу [1]. Застосування апаратів повітряного охолодження на першій стадії конденсації у зв'язку із сезонними та добовими коливаннями температури атмосферного повітря призводить до зміни теплового навантаження на подальшу вторинну конденсацію.

Технологічний комплекс вторинної конденсації (ТКВК) є технічною системою з великою кількістю взаємодіючих елементів, що організовані для досягнення основної технологічної цілі, а саме охолодження циркуляційного газу (ЦГ). При цьому охолодження ЦГ забезпечується двома абсорбційно-холодильними установками (АХУ) загальною холодопродуктивністю 6,28 МВт та аміачним турбокомпресорним холодильним агрегатом (АТК), що споживає до 4,8 тис. кВт·год електроенергії [2], тобто на нього припадає до 40% електроенергії від усього виробництва аміаку. За таких обставин з підвищенням теплового навантаження на ТКВК збільшується споживання електроенергії в АТК з метою забезпечення необхідної холодопродуктивності для можливої стабілізації температури охолодження ЦГ на регламентному рівні не більше 0 °С [3]. Таким чином збільшення температури атмосферного повітря і як наслідок теплового навантаження на АТК призводить до надмірного споживання електроенергії. Все це обумовлює необхідність удосконалення ТКВК як технічної системи для зниження енерговитрат, а отже і підвищення енергоефективності всього виробництва аміаку. В теперішній час розгляд технічних систем згідно існуючої теорії розв'язання винахідницьких задач з метою підвищення ефективності їх функціонування здійснюється із застосуванням системного аналізу.

Мета досліджень

Дослідити ТКВК, як технічну систему з позицій системного аналізу та запропонувати основні напрямки усунення існуючих протиріч для її удосконалення, що забезпечують підвищення енергоефективності як ТКВК, так і виробництва аміаку загалом.

Результати досліджень

ТКВК як технічна система, схема якого наведена на рис. 1, становить собою сукупність наступних елементів: конденсаційна колона 1, низькотемпературні випарники

2 і 3, абсорбційно-холодильні установки 4 і 5, аміачний турбокомпресорний холодильний агрегат 6 з електроприводом 7 та оператор (людина), що керує ТКВК та одночасно також є її елементом. При цьому оператор вирішує наступні задачі керування [4]: контроль функціонально-технічного стану елементів ТКВК як при підготовці до її пуску, так і під час роботи; контроль узгодженості функціонування елементів, тобто всі елементи в ідеалі мають бути узгоджені за конструктивними і технологічними показниками поміж собою, інакше може відбутися збій у роботі; контроль відповідності функцій елементів головній цілі Z щодо організації ТКВК, в нашому випадку, стабілізації температури охолодження ЦГ на регламентному рівні не більше 0 °С.

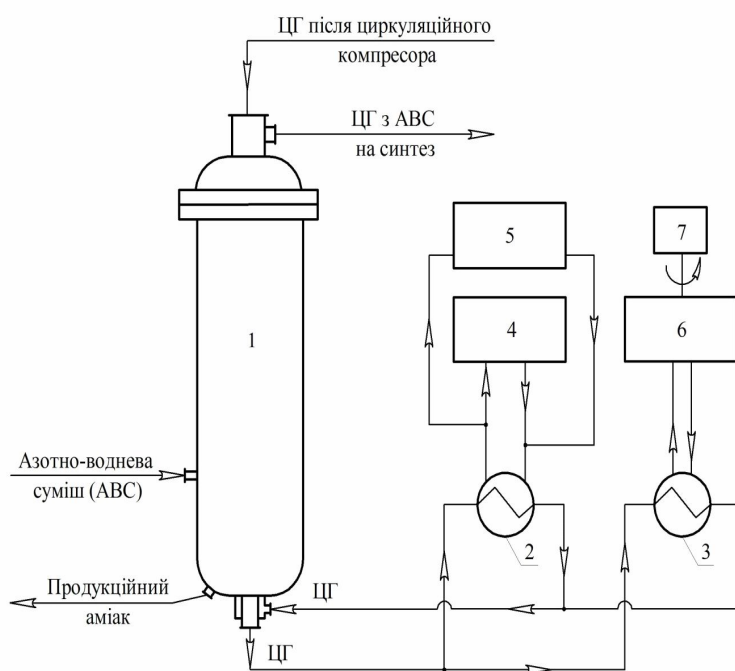


Рисунок 1 – Узагальнена схема технологічного комплексу вторинної конденсації

Отже технічні системи, зокрема ТКВК, не є самостійними: цілі їх виникнення та розвитку задаються людиною. За таких обставин ТКВК являє собою антропометричну систему (людина і технічна система). Тобто усі технологічні апарати, що входять до складу ТКВК і вважаються технічною системою, не є самі по собі до тих пір, поки за допомогою людини-оператора не визначені їх функції, а саме навіщо вони потрібні, які їх властивості є корисними функціями (КФ), а які є шкідливими (ШФ). При цьому КФ підкреслюють таке відношення поміж елементами, за якого зміна в одному елементі сприяє зміні в іншому та відповідає цілі Z, заради якої і була створена (запропонована) технічна система.

У ТКВК, представлений на рис. 1, корисна функція АХУ, як елемента системи, забезпечується властивістю подачі рідкого холодоагенту з певною концентрацією і витратою до низькотемпературного випарника. Проте в АХУ є інша КФ утилізації низькопотенціальної теплоти потоків конвертованого газу і парогазової суміші відповідно відділень конверсії оксиду вуглецю та розгонки газового конденсату. При цьому в АХУ є і певні потреби, а саме необхідність затрат електроенергії у конденсаторах повітряного охолодження та охолоджуючої води для відведення теплоти в абсорбері. По відно-

шенню до корисної функції перелічені властивості (потреби) вже є обслуговуючими. Аналогічно АХУ є і корисна функція АТК, але обслуговуюча функція забезпечується потребою в затратах електроенергії для електродвигуна. Корисна функція конденсаційної колони забезпечується властивістю теплообміну поміж прямим і зворотнім потоками ЦГ, що сприяє зниженню температури ЦГ, а отже і теплового навантаження на низькотемпературні випарники. Сукупність цих КФ перелічених елементів технічної системи забезпечують виконання цілі Z системи, а саме забезпечення регламентної температури охолодження ЦГ, а отже і вилучення за рахунок конденсації продукційного аміаку з ЦГ та сепарації у конденсаційній колоні.

Перелічені вище міркування справедливі, якщо головною корисною функцією (ГКФ) слід вважати стабілізацію температури охолодження ЦГ на регламентному рівні. Проте як відзначалося технічні системи є антропометричними, тобто деякі функції, що корисні до певної ГКФ системи можуть стати шкідливими по відношенню до КФ елемента, і навпаки. При цьому якщо ГКФ системи буде задана як підвищення енергоефективності ТКВК, то властивість у забезпеченні електроенергією електроприводу АТК стає не корисною (обслуговуючою), а ШФ.

Отже ГКФ по суті є похідною від потреб людини і антропометрична система по відношенню до технічної системи вже виступає як надсистема [5]. В нашому випадку невідповідність вимоги щодо підвищення енергоефективності за рахунок вилучення такого елемента як АТК з електродвигуном обумовлює виникнення адміністративного протиріччя (АП). Інакше кажучи, коли відома ціль (Z), а саме зниження споживання електроенергії, то вона виявляється у протиріччі з технічною системою для її задоволення, тобто змінились умови, такі як суттєве збільшення в теперішній час вартості електроенергії. Така зміна умов (ситуації) вимагає створення оператора Q для усунення АП.

До того ж, вилучення АТК зі схеми ТКВК (оператор Q покращення технічної системи начебто відомий) погіршує іншу характеристику системи, а саме підвищує суттєво температуру охолодження ЦГ до неможливого за регламентом рівня, понад 10 °С, що обумовлює, як відомо [6] не тільки збільшення витрати природного газу, але і втрату продуктивності колони синтезу. За таких обставин виникає технічне протиріччя (ТП), тобто неузгодженість параметрів і властивостей елементів системи. Отже АТК, як елемент, має бути вилучена зі схеми роботи та замінена на інший більш ефективний, наприклад, ще одну АХУ. Проте аналіз технологічного оформлення свідчить, що джерела ресурсу низькопотенціальної теплоти з потенціалом температури понад 120 °С для вводу в дію третьої АХУ в агрегаті синтезу немає, що зумовлює виникнення фізичного протиріччя (ФП), тобто до стану системи ставляться взаємовиключні вимоги. Таким чином ТП – це конфлікт усередині самої технічної системи між її параметрами та елементами. При уточненні задачі ТП замінюється ФП, яке виникає між параметрами технічної системи у якому-небудь одному елементі або навіть його частині.

Користуючись терміном стандартних операторів щодо розв'язання ТП у межах винахідницьких задач [7] доцільно виділити наступний і найпростіший, а саме оператор попередньої антидії, згідно якого необхідно здійснити вибір антисистеми. За такого вибору має бути забезпечено виконання протилежної функції по відношенню до окремої, в нашому випадку, шкідливої функції, тобто збільшення температури ЦГ на вході ТКВК. Визначення оператора Q удосконалення технічної системи (Q-новація) забезпечує можливість переходу до R-новації, тобто встановлення «безкоштовних» ресурсів R, на які раніше не зверталась увага. Аналіз технологічного оформлення агрегату синтезу свідчить, що таким ресурсом є матеріальний потік відпрацьованої водяної пари парових

турбін компресора технологічного повітря з тиском 0,04 МПа і температурою до 90 °С, на охолодження і конденсацію якого у циклі відділення пароутворення витрачається додатково електроенергія на привод вентиляторів апаратів повітряного охолодження. Пошук існуючих енергозберігаючих технологій показав можливість утилізації такого низького потенціалу водяної пари у циклах пароежекторних холодильних установок (ПХУ), працюючих на легкокиплячій речовині [8,9]. У якості холодоагенту в аміачному виробництві доцільно використовувати аміак, широке застосування якого в циклах ПХУ різних галузей промисловості обмежувалось його шкідливими властивостями. Проведений системний аналіз існуючого ТКВК з визначенням ГКФ, АП і ТП та застосування R- та Q-новацій у межах винахідницьких задач дозволили здійснити синтез нової технічної системи, схема якої представлена на рис. 2.

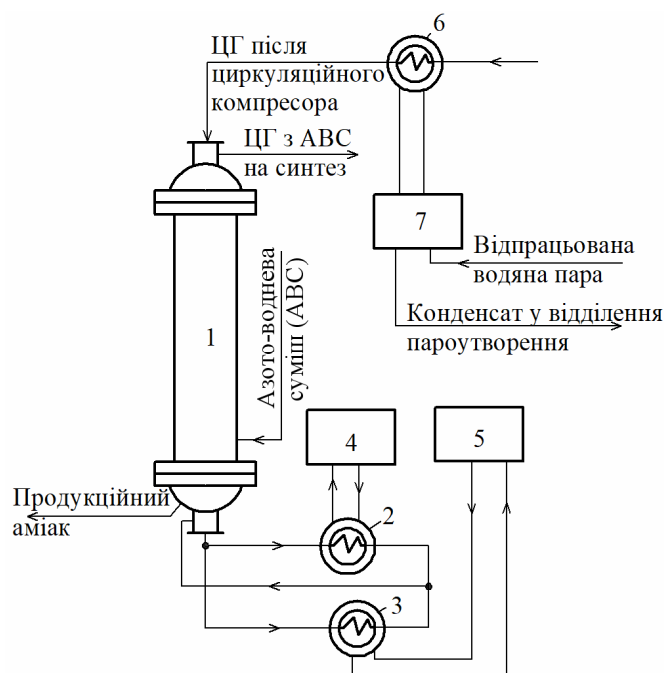


Рисунок 2 – Нова технічна система технологічного комплексу вторинної конденсації

Визначення ефективності, запропонованої на рис. 2 технічної системи, обумовлює необхідність розрахунку холодопродуктивності пароежекторної холодильної установки 7 з високотемпературним випарником 6. Аналіз умов експлуатації показав, що в літній період максимальна температура ЦГ на вході ТКВК не перевищує 50 °С, а отже необхідне зниження температури ЦГ у випарнику 6 має бути доведено до 35 °С. Величина цієї температури, що забезпечує можливість відключення АТК, підтверджується результатами досліджень представлених в роботі [10]. Розрахунок холодопродуктивності ПХУ за такого розподілу температур ЦГ при існуючій витраті ЦГ не більше 667 тис. $\text{м}^3/\text{год}$ за достатньо апробованим в промислових умовах алгоритмом [11] показав, що для такого розподілу температур ЦГ у випарнику 6 необхідно забезпечити її на рівні 7,8 МВт (6,7 Гкал/год). При цьому температура і тиск кипіння у високотемпературному випарнику мають бути на рівні 29 °С і 1,154 МПа відповідно, що обумовить достатньо високу різницю температур 6 °С з боку виходу ЦГ. За таких умов витрата холодоагенту до високотемпературного випарника на рівні 24 т/год забезпечить задану холодопродуктивність.

Величина досягаемого коефіцієнту інжекції струменевого компресора ПХУ визначалась за загально відомим алгоритмом [12] і склала величину 0,5. При цьому значення стиску пари холодоагенту було обмежено рівнем 1,6 МПа, що забезпечить у літній період достатньо високу температуру конденсації 40 °С пари аміаку після струменевого компресора у повітряних конденсаторах ПХУ. Загальна кількість пари холодоагенту і робочої пари на повітряні конденсатори ПХУ складе 72 т/год, конденсація яких може бути здійснена згідно проектних показників шістьма апаратами повітряного охолодження із споживанням електроенергії до 1200 кВт·год. Кількість відпрацьованої водяної пари, що забезпечує отримання робочої пари в парогенераторі ПХУ, визначається за рівняннями:

$$\begin{aligned} M_{ВП} &= M_{АП} \cdot r_A / r_{ВП}; \\ M_{ВП} &= 48 \cdot 250 / 550 = 22 \text{ т/год}, \end{aligned} \quad (1)$$

де $M_{ВП}$ – кількість водяної пари, т/год; $M_{АП}$ – кількість робочої аміачної пари, т/год; r_A – питома теплота пароутворення аміаку при температурі 65 °С і тиску 3 МПа, ккал/кг; $r_{ВП}$ – питома теплота конденсації відпрацьованої водяної пари турбін, ккал/кг.

Внаслідок такої утилізації водяної пари є можливість відключення одного з трьох повітряних вентиляторів конденсаторів відпрацьованої водяної пари турбіни компресора технологічного повітря із споживанням електроенергії 100 кВт·год. Отже експлуатація ТКВК за новою схемою дозволяє вилучити з роботи АТК та забезпечити роботу кожної АХУ на свій випарник та збільшити у літній період загальну холодопродуктивність холодильних систем до 14 МВт. Для діючих в Україні агрегатів синтезу серії АМ-1360 зниження експлуатаційних витрат по електроенергії складе

$$N = N_1 + N_2 - N_3 - N_4 - N_5, \quad (2)$$

де $N_1 = 4,8$ тис. кВт·год – витрата електроенергії для забезпечення роботи АТК за існуючою схемою; $N_2 = 300$ кВт·год – витрата електроенергії на привод вентиляторів повітряних конденсаторів відпрацьованої водяної пари турбін компресора технологічного повітря за існуючою схемою; $N_3 = 80$ кВт·год – витрата електроенергії на привод насосу рідкого аміаку в ПХУ за новою схемою; $N_4 = 1,2$ тис. кВт·год – витрата електроенергії на привод вентиляторів повітряних конденсаторів для конденсації пари аміаку у циклах ПХУ за новою схемою; $N_5 = 200$ кВт·год – витрата електроенергії на вентилятори повітряних конденсаторів відпрацьованої водяної пари турбін компресора технологічного повітря за новою схемою.

Підсумовуючи за рівнянням (2) вище перелічені витрати зниження споживання електроенергії за новою схемою складе 3,2 тис. кВт·год, що підтверджує ефективність створеної технічної системи ТКВК.

Висновки

Представлені результати досліджень технологічного комплексу вторинної конденсації (ТКВК) як технічної системи з позицій системного аналізу з метою розв'язання винахідницької задачі. Встановлено, що технічна система являє собою підсистему по відношенню до антропометричної системи. Виділені особливі властивості елементів ТКВК, дій та функцій елементів такої технічної системи як ТКВК. Встановлені адміністративні, технічні та фізичні протиріччя технічної системи у відповідності з визначе-

ною головною корисною функцією – підвищення енергоефективності ТКВК. Визначено оператор покращення (Q-новація) технічної системи та «безкоштовні» ресурси (R-новація) для реалізації оператора цілі, що дозволило здійснити синтез нової технічної системи ТКВК, підвищення енергоефективності якої забезпечується зниженням споживання електроенергії на 3,6 тис. кВт·год.

Література

1. Dybkjoker, I. (2013). 100 Years of Ammonia Synthesis Technology: Ammonia plant safety (and related facilities). Safety in ammonia plants & related facilities; Frankfurt, Germany, P. 101–110.
2. Дослідження загальних тенденцій сучасного розвитку виробництва аміаку / А.К. Бабіченко, М.І. Азаров, Ю.А. Бабіченко, І.Л. Красніков, І.Г. Лисаченко. Технологічний аудит та резерви виробництва. 2014. № 5/1(19). С. 55–60.
3. Бабіченко А.К., Тошинський В.І. Застосування математичного моделювання для діагностики показників ефективності процесів тепло-і масообміну в абсорберах тепловикористовуючих холодильних установок агрегатів синтезу аміаку. Питання хімії та хімічної технології. 2009. № 6. С. 107–111.
4. Основи наукових досліджень: навч. посіб. / А.К. Бабіченко та ін. Харків : НТУ «ХПІ», НФаУ, 2021. 133 с.
5. Бірта Г.О. Методологія і організація наукових досліджень. [текст] : навч. посіб. / Г.О. Бірта, Ю.Г. Бургу–К. : «Центр учбової літератури», 2014. – 142 с.
6. Babichenko A., Babichenko J., Velma S., Kravchenko Y., Krasnikov I., Lysachenko I. Identification of heat exchange process in the evaporators of absorption refrigerating units under conditions of uncertainty. Eastern–European Journal of Enterprise technologies. 2018. Vol. 1/2 (91). P. 21–29. doi 10.15587/1729-4061.2018.121711.
7. Поиск новых идей: от озарения к технологии (Теория и практика решения изобретательских задач) / Г.С. Альтшулер и др. Кишинёв : Картя Молдовеняскэ, 1989. 381 с.
8. Бабіченко Ю.А. Інтенсифікація процесів тепло- і масообміну холодильного обладнання блоку вторинної конденсації виробництва синтетичного аміаку : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08. Харків, 2005. 20 с.
9. Холодильні установки: Підручник / 6-е вид., перероблене і доповнене / І.Г. Чумак, В.П. Чепурненко, С.Ю. Лар'яновський та ін.; За ред. І.Г. Чумака. – Одеса: Рефпринтінфо, 2006. – 550 с.
10. Бабіченко А.К. Повышение энергоеффективности блока вторичной конденсации агрегатов синтеза аммиака в условиях колебаний температуры атмосферного воздуха. Экология и промышленность. 2012. №1. С. 89–92.
11. Ефимов В.Т., Ерощенков С.А., Бабіченко А.К. Повышение эффективности работы абсорбционных холодильных установок в агрегатах синтеза аммиака большой мощности. Холодильная техника. 1979. № 2. С. 23–26.
12. Соколов Е.Я. Зингер Н.М. Струйные аппараты. 3-е изд., перераб. Москва : Энергоатомиздат, 1989. 352 с.

Bibliography (transliterated)

1. Dybkjoker, I. (2013). 100 Years of Ammonia Synthesis Technology: Ammonia plant safety (and related facilities). Safety in ammonia plants & related facilities; Frankfurt, Germany, P. 101–110.

2. Doslidzhennia zahalnykh tendentsii suchasnoho rozvytku vyrobnytstva amiaku / A.K. Babichenko, M.I. Azarov, Yu.A. Babichenko, I.L. Krasnikov, I.H. Lysachenko. Tekhnolohichniy audyt ta rezervy vyrobnytstva. 2014. № 5/1(19). P. 55–60.

3. Babichenko A.K., Tshynskiy V.I. Zastosuvannia matematychnoho modeliuvannia dlia diahnostryky pokaznykiv efektyvnosti protsesiv teplo-i masoobminu v absorberakh teplovykorystovuiuchykh kholodylnykh ustanovok ahrehativ syntezy amiaku. Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii. 2009. № 6. P. 107–111.

4. Osnovy naukovykh doslidzhen: navch. posib. / A.K. Babichenko ta in. Kharkiv : NTU «KhPI», NFaU, 2021. 133 p.

5. Birta H.O. Metodolohiia i orhanizatsiia naukovykh doslidzhen. [tekst] : navch. posib. / H.O. Birta, Yu.H. Burhu– K. : «Tsentru uchbovoi literatury», 2014. – 142 p.

6. Babichenko A., Babichenko J., Velma S., Kravchenko Y., Krasnikov I., Lysachenko I. Identification of heat exchange process in the evaporators of absorption refrigerating units under conditions of uncertainty. Eastern–European Journal of Enterprise technologies. 2018. Vol. 1/2 (91). P. 21–29. doi 10.15587/1729-4061.2018.121711.

7. Poisk novykh idey: ot ozareniya k tekhnologii (Teoriya i praktika resheniya izobretatelskikh zadach) / G.S. Altshuler i dr. Kishinev : Kartya Moldovenyashke. 1989. 381s.

8. Babichenko Yu. A. Intensyfikatsiia protsesiv teplo- i masoobminu kholodylnoho obladnannia bloku vtorynnoi kondensatsii vyrobnytstva syntetychnoho amiaku : avtoref. dys. ... kand. tekhn. nauk : 05.17.08. Kharkiv, 2005. 20 p.

9. Kholodylni ustanovky: Pidruchnyk / 6-e vyd., pereroblene i dopovnene / I.H. Chumak, V.P. Chepurnenko, S.Iu. Larianovskiy ta in.; Za red. I.H. Chumaka. – Odesa: Refprintinfo, 2006. – 550 p.

10. Babichenko A. K. Povysheniye energoyeffektivnosti bloka vtorichnoy kondensatsii agregatov sinteza ammiaka v usloviyakh kolebaniy temperatury atmosfernogo vozdukha. Ekologiya i promyshlennost. 2012. №1. P. 89–92.

11. Efimov V.T., Eroshchenkov S.A., Babichenko A.K. Povysheniye effektivnosti raboty absorbtionnykh kholodilnykh ustanovok v agregatakh sinteza ammiaka bolshoy moshchnosti. Kholodilnaya tekhnika. 1979. No 2. P. 23–26.

12. Sokolov E.Ya. Zinger N.M. Struynnye apparaty. 3-e izd.. pererab. Moskva : Energoatomizdat. 1989. 352 p.

УДК 661.531

Бабіченко А.К., к. техн. н., доцент, Кравченко Я.О., PhD,
Бабіченко Ю.А., к. техн. н., доцент, Красніков І.Л., к. техн. н., доцент,
Лисаченко І.Г., к. техн. н., доцент

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОМПЛЕКС ВТОРИННОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ВИРОБНИЦТВ АМІАКУ ЯК ОБ'ЄКТ СИСТЕМНОГО АНАЛІЗУ

Встановлені особливості апаратурно-технологічного оформлення технологічного комплексу вторинної конденсації (ТКВК) діючих в Україні агрегатів синтезу аміаку серії АМ-1360, недоліком якого є надмірне споживання електроенергії внаслідок застосування турбокомпресорного з електроприводом холодильного агрегату. Сформовано напрямок дослідження ТКВК як технічної системи з позицій системного аналізу з визначенням його переваг у розв'язанні винахідницьких задач. Розглянуто поелементно технічну систему з визначенням основних задач керування, що виконує оператор

ТКВК. У зв'язку з чим, зроблено висновок про несаможиттєвість будь-якої технічної системи, що обумовлює необхідність представлення ТКВК як підсистеми по відношенню до антропометричної системи. Виділені та проаналізовані корисні, обслуговуючі та шкідливі функції ТКВК, визначення та приналежність яких обумовлено певними властивостями елементів технічної системи, що забезпечуються головною корисною функцією. Показано, що головна корисна функція є по суті похідною від потреб оператора, а отже антропометрична система по відношенню до технічної системи виступає як надсистема. Вищенаведений аналіз ТКВК забезпечив встановлення адміністративних, технічних та фізичних протиріч у відповідності з визначеною головною корисною функцією – підвищення енергоефективності ТКВК. Показано застосування системного підходу для забезпечення цілеспрямованої системи дій, що оперує такими термінами як наочна ситуація, ціль, оператори досягнення цілі, ресурси, побічні продукти (явища). Визначено оператор покращення (Q-новація) технічної системи та «безкоштовні» ресурси (R-новація) для реалізації оператора цілі, що дозволило здійснити синтез нової технічної системи ТКВК, підвищення енергоефективності (тобто виконання головної корисної функції) якої забезпечується зниженням споживання електроенергії на 3,6 тис. кВт·год навіть в умовах підвищення температури атмосферного повітря понад 30 °С.

Ключові слова: виробництво аміаку, вторинна конденсація, системний аналіз, енергоефективність, розв'язання технічних протиріч

Бабиченко А. К., к. техн. н., доцент, Кравченко Я. О., PhD,
Бабиченко Ю. А., к. техн. н., доцент, Красников И. Л., к. техн. н., доцент,
Лисаченко И. Г., к. техн. н., доцент

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ВТОРИЧНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРОИЗВОДСТВ АММИАКА КАК ОБЪЕКТ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА

Установлены особенности аппаратно-технологического оформления технологического комплекса вторичной конденсации (ТКВК) действующих в Украине агрегатов синтеза аммиака серии АМ-1360, недостатком которого является чрезмерное потребление электроэнергии в результате применения турбокомпрессорного с электроприводом холодильного агрегата. Сформировано направление исследования ТКВК как технической системы с позиций системного анализа с определением его преимуществ в решении изобретательских задач. Рассмотрена поэлементно техническая система с определением основных задач управления, выполняемых оператором ТКВК. В связи с чем, сделан вывод о несамостоятельности любой технической системы, что обуславливает необходимость представления ТКВК как подсистемы по отношению к антропометрической системе. Выделены и проанализированы полезные, обслуживающие и вредные функции ТКВК, определение и принадлежность которых обусловлена определенными свойствами элементов технической системы, которые определены главной полезной функцией. Показано, что главная полезная функция по существу производна от потребностей оператора, а следовательно антропометрическая система по отношению к технической системе выступает как надсистема. Вышеприведенный анализ ТКВК обеспечил установление административных, технических и физических противоречий в соответствии с определенной главной полезной функцией – повышением энергоэффективности ТКВК. Показано применение системного подхода для обеспечения целенаправленной системы действий, оперирующей такими терминами как наглядная ситуа-

ция, цель, операторы достижения цели, ресурсы, побочные продукты (явления). Определены оператор улучшения (Q-новация) технической системы и «бесплатные» ресурсы (R-новация) для реализации оператора цели, что позволило осуществить синтез новой технической системы ТКВК, повышение энергоэффективности (т.е. выполнение главной полезной функции) которой обеспечивается снижением потребления электроэнергии на 3,6 тыс. кВт·ч даже в условиях повышения температуры атмосферного воздуха свыше 30 °С.

Ключевые слова: производство аммиака, вторичная конденсация, системный анализ, энергоэффективность, разрешение технических противоречий.

Babichenko A.K., Kravchenko Ya.O. Babichenko Yu.K.,
Krasnikov I.L., Lysachenko Y.H.

TECHNOLOGICAL COMPLEX OF SECONDARY CONDENSATION OF AMMONIA PRODUCTIONS AS AN OBJECT OF SYSTEM ANALYSIS

The features of the hardware and technological design of the technological complex of secondary condensation (TCSC) operating in Ukraine units for the synthesis of ammonia of the AM-1360 series have been established. The disadvantage of such units is the excessive consumption of electricity as a result of the use of an electrically driven turbocharger refrigeration unit. The direction of the study of TCSC as a technical system is determined from the standpoint of system analysis. Its advantages in solving inventive problems are determined. The technical system is considered element by element. The main control tasks that the TCSC operator performs are defined. The conclusion is made about the dependence of any technical system, which necessitates the presentation of TCSC as a subsystem in relation to the anthropometric system. Useful, maintenance and harmful functions of TCSC are isolated and analyzed. Their definition and belonging is due to certain properties of the elements of the technical system, which are provided by the main useful function. It is shown that the main useful function is derived from the needs of the operator. Therefore, the anthropometric system in relation to the technical system is a supersystem. The analysis of TCSC made it possible to establish administrative, technical and physical contradictions in accordance with the main useful function – increasing the energy efficiency of TCSC. A systematic approach was applied to perform a goal-oriented system of actions using such terms as visual situation, goal, goal achievement operators, resources, by-products (phenomena). The improvement operator (Q-innovation) of the technical system and "free" resources (R-innovation) for the implementation of the goal operator are determined. This made it possible to synthesize a new TCSC technical system, the increase in energy efficiency (i.e., the performance of the main useful function) of which is ensured by a reduction in electricity consumption by 3.6 thousand kWh even when the ambient air temperature rises above 30 °C.

Keywords: ammonia production, secondary condensation, system analysis, energy efficiency, resolution of technical contradictions

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

ВИВЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ВОДНО-ЛІПІДНОГО БАЛАНСУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: полімерні гідрогелі, желатин, альгінат, біологічно-активні, водно-ліпідний баланс.

Вступ. Гідрогелі – це тривимірні полімерні мережі, скріплені поперечно-зв’язаними ковалентними зв’язками та слабкими когезійними силами у формі водневих або іонних зв’язків [1,2]. Цей клас гідрофільних полімерних матеріалів демонструє притаманну здатність набухати у воді та інших відповідних розчинниках і здатний поглинати та утримувати понад 10 % своєї ваги у воді в структурі гелю [3,4]. Гідрогелі разом з іншими хімічними сполуками можуть становити біологічно-активну композицію, яка може знаходити кілька місцевих застосувань на тілі та поверхні волосся [5,6]. Гідрогелі виявляють високу здатність до набухання у воді або водних розчинах. Завдяки великій кількості поглиненої води ці структури можуть бути схожі на тканини людського тіла, оскільки деякі тканини людини дійсно містять велику кількість води. Ця висока здатність до набухання призводить до того, що гідрогелі знаходять широку сферу використання в різних біомедичних застосуваннях, таких як тканинна інженерія, регенеративна медицина та доставка ліків.

Гідрогелеві матеріали мають певні переваги, важливі для біомедичних застосувань. Вони можуть імітувати тривимірне середовище позаклітинного матриксу в природних тканинах [7,8]. Їх також можна використовувати для приготування мікрокапсул і мікрочастинок для медичних і косметичних застосувань. Гідрогелі широко використовуються для різного біомедичного застосування – тканинної інженерії, молекулярного імпринтингу, імуноізоляції, як перев’язувальні матеріали, для доставки ліків тощо [9,10].

Сучасним трендом розвитку біологічно-активних полімерів та матеріалів на їх основі є технології створення ефективних системах трансдермальної доставки ліків та активних речовин в організм людини [11]. Системи трансдермальної доставки на основі біологічно-активних полімерних матеріалів викликають підвищений інтерес до введення ліків через шкіру, для місцевої терапевтичної дії на уражену шкіру при системній місцевій доставці ліків, також вони широко використовуються в напрямі біологічно-активних матеріалів у вигляді полімерних гідрогелів різного типу [12].

Мета статті - вивчення біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу.

В роботі використовувався желатин харчової ТМ «Мрія» (Україна), гліцерин, альгінат натрію, гумінові кислоти та дистильовану воду.

Гідрогелі з желатину, альгінату натрію та гумінових кислот готували наступним чином. Спочатку 10 % розчин желатину виготовляли в дистильованій воді при температурі 90–100 °С. Після цього шляхом змішування отримували розчини желатину з 2,5 % мас. альгінату натрію з гуміновими кислотами, в яких концентрація останніх ста-

новила 0, 5, 10 і 15 %. Після цього шляхом змішування отримували розчини желатину та альгінату з гуміновими кислотами, в яких концентрація останніх становила 0, 5, 10 і 15 %. Потім розчини відбирали проби по 50 мл.

Мікроскопічні дослідження та контроль появи плісняви на полімерних гідрогелях виконувалися за допомогою електронного мікроскопу Digital Microscope HD color CMOS Sensor (Китай).

Для визначення волого-ліпідного балансу шкіри використовують професійний аналізатор вологості та жирності шкіри SK-92 (China). Цей прилад діє на основі методу біоімпеданського аналізу (Bioelectric Impedance Analysis BIA) – вимірювання опору тканин шкіри при впливі електричного струму. Вимірювання волого-ліпідного балансу відбувалося в області зони навколо очей до та після нанесення на 15 хвилин полімерних гідрогелів у п'яти жінок віком 23 роки (рис. 1).



Рисунок 1 – Фото нанесення полімерних гідрогелів в області зони навколо очей

Діапазон вологості та жирності шкіри становим від 0 до 99,9 %, допустиме відхилення: 0,1 %.

Ступінь набухання біологічно активних полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів розраховували за формулою (1) [6]:

$$Q = 100 \left(\frac{m_1 - m}{m} \right), \quad (1)$$

де m_1 – маса набряклої проби, г.; m – маса наважки до витримання у водному розчині, г.

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 таблиці 1 наведені дані щодо впливу різного вмісту гуминової кислоти на час втрату липкості і появи цвілі на поверхні полімерних гідрогелів на основі желатину та альгінату натрію.

З табл. 1 видно, що введення до складу полімерних гідрогелів гумінових кислот посилює процеси структуроутворення, що призводить до підвищення в'язкості всіх досліджуваних композицій.

Таблиця 1 – Вплив різного вмісту гумінової кислоти на втрату липкості і появи цвілі на поверхні полімерних гідрогелів на основі желатину та альгінату натрію

		0%	5%	10%	15%
Час втрати липкості, хв	ГК1	10	9	8	7
	ГК2		8	7	6
	ГК3		7	6	4
Час появи цвілі, годин	ГК1	24	80	100	120
	ГК2		100	125	150
	ГК3		Не з'являється	Не з'являється	Не з'являється

Не менш важливо відзначити той факт, що гумінові кислоти у полімерних гідрогелях на основі желатину та альгінату натрію мають високу антибактеріальну активність, повністю зупиняють процеси утворення в них плісняви, що наочно видно з рис. 2 для ГК3.

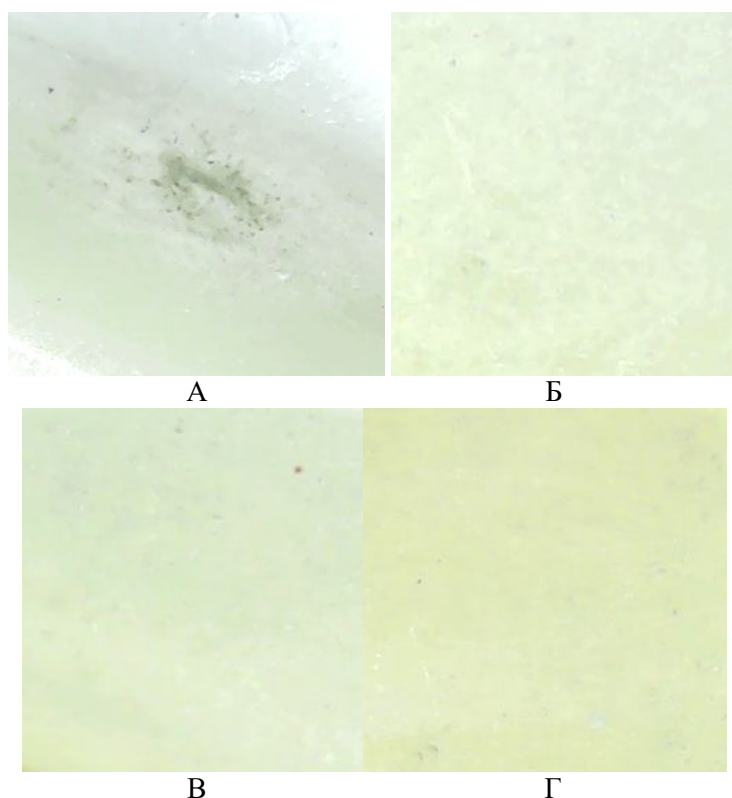


Рисунок 2 – Мікрофотографії (500х) досліджуваних полімерних гідрогелів на основі желатину та альгінату натрію з різним вмістом гумінової кислоти: А – полімерний гідрогель на основі желатину та альгінату натрію; Б – полімерний гідрогель на основі желатину та альгінату натрію з 5 % вмістом гумінових кислот; В – полімерний гідрогель на основі желатину та альгінату натрію з 10 % вмістом гумінових кислот; Г – полімерний гідрогель на основі желатину та альгінату натрію з 15 % вмістом гумінових кислот

Наступні дослідження проводили для визначення впливу модифікації гумінових кислот на найважливіші експлуатаційні властивості біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину та альгінату натрію: ступінь набухання та вплив на волого-ліпідний баланс шкіри. У таблиці 2 наведено експлуатаційні властиво-

сті біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами.

Таблиця 2 – Експлуатаційні властивості біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами

Зразок	Вміст гумінових кислот, % мас.	Ступінь набування, % мас.	Волого-ліпідний баланс шкіри, %	
			Волога	Ліпіди
Чисті полімерні гідрогелеві матеріали на основі желатину та альгінату натрію		19.82	58-60	52-54
полімерні гідрогелеві матеріали на основі желатину та альгінату натрію, модифіковані гуміновими кислотами	2.5	27.17	60-62	54-56
	5	26.83	62-64	56-58
	7.5	23.21	64-66	58-60

З таблиці 2 видно, що модифікація гуміновими кислотами біополімерних гідрогелів на основі желатину дозволяє отримати біологічно активні полімерні гідрогелеві матеріали з підвищеним ступенем набування. Важливо відмітити, що застосування розроблених біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами, дозволяє значно покращити волого-ліпідний баланс шкіри. Так, з вихідних значень вологи 34–36 % та жирності 8–10 шкіри відбувається їх підвищення до 58–66 % та 52–60 %, відповідно. Фактично, завдяки використанню розроблених біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами, стає можливим перетворення стану від слабОВОлого-жирної жорсткої до сильно волого-жирної еластичної шкіри. Ефект покращення волого-ліпідного балансу шкіри посилюється разом із вмістом гумінових речовин.

Висновки. Проведено розробка та дослідження біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу. Встановлено, що гумінові кислоти у полімерних гідро гелях на основі желатину та альгінату натрію мають високу антибактеріальну активність, повністю зупиняють процеси утворення в них плісняви. Доведено, що найбільш ефективними є точки зору отримання гідрогелів з антибактеріальним ефектом є композиції на основі желатину та альгінату натрію зі вмістом гумінових кислот 15 %. Отримано та досліджено ефективні біологічно активні полімерні гідрогелеві матеріали на основі желатину та альгінату натрію, модифіковані різним вмістом гумінових кислот. Модифікація біополімерних гідрогелів на основі желатину гуміновими кислотами дозволяє отримати біологічно активні полімерні гідрогелеві матеріали з підвищеним ступенем набування та здатністю суттєво покращувати

волого-ліпідний баланс шкіри: з вихідних показників вологості 34–36 % та жирності 8–10 % шкіри підвищує їх до 58–66 % та 52–60 %, відповідно.

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., 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. 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. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981. – 172 с.
7. Кирсанов Е.А., Матвеев 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. Лебедєв, В.В., Тихомирова, Т.С., Савченко, Д.О., Лозовицький, А.О., Литвиненко Є.І. Вивчення особливостей гелеутворення та реологічних процесів гідрогелів на основі желатину для косметології та медицини // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2020. – № 4. – С. 3–10.
12. Lebedev V., Miroshnichenko 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 glutam-

ic 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. ta 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. – M.: Vysshaya shkola, 1983. – 216 p.

6. Bibik E.E. Reologiya dispersnyh sistem. JL, 1981. – 172 p.

7. Kirsanov E.A., Matveenkov V.N. Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovan-nyh sistem. M., 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. Satybaldyeva D.T., Muhamedzhanova M.Yu., Sarymsakov A.A., Tashpulatov Yu.T. Gidrogelevaya kompoziciya na osnove karboksimetilcellulyozy 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., Miroshnichenko 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

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

ВИВЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ВОДНО-ЛІПІДНОГО БАЛАНСУ

У статті показані дослідження з вивченн біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу. Показано, що сучасним трендом розвитку біологічно-активних полімерів та матеріалів на їх основі є технології створення ефективних системах трансдермальної доставки ліків та активних речовин в організм людини. В рамках літературного огляду доведено, що системи трансдермальної доставки на основі біологічно-активних полімерних матеріалів викликають підвищений інтерес до введення ліків через шкіру, для місцевої терапевтичної дії на уражену шкіру при системній місцевій доставці ліків, також вони широко використовуються в напрямі біологічно-активних матеріалів у вигляді полімерних гідрогелів різного типу. В статті проведено дослідження з визначення особливостей одержання біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-ліпідного балансу. В роботі використовувався желатин харчової ТМ «Мрія» (Україна), гліцерин, альгінат натрію, гумінові кислоти та дистильовану воду. Проведено розробка та дослідження біологічно-активних полімерних гідрогелевих матеріалів для регулювання водно-

ліпідного балансу. Встановлено, що гумінові кислоти у полімерних гідро гелях на основі желатину та альгінату натрію мають високу антибактеріальну активність, повністю зупиняють процеси утворення в них плісняви. Доведено, що найбільш ефективними є композиції на основі желатину та альгінату натрію зі вмістом гумінових кислот 15 %. Отримано та досліджено ефективні біологічно активні полімерні гідрогелеві матеріали на основі желатину та альгінату натрію, модифіковані різним вмістом гумінових кислот. Модифікація біополімерних гідрогелів на основі желатину гуміновими кислотами дозволяє отримати біологічно активні полімерні гідрогелеві матеріали з підвищеним ступенем набухання та здатністю суттєво покращувати волого-ліпідний баланс шкіри: з вихідних показників вологості 34–36 % та жирності 8–10 % шкіри підвищує їх до 58–66 % та 52–60 %, відповідно. Фактично, завдяки використанню розроблених біологічно активних полімерних гідрогелевих матеріалів на основі желатину та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами, стає можливим перетворення стану від слабОВОЛОГО-жирної жорсткої до сильно волого-жирної еластичної шкіри. Ефект покращення волого-ліпідного балансу шкіри посилюється разом із вмістом гумінових речовин.

Ключові слова: полімерні гідрогелі, желатин, альгінат, біологічно-активні, водно-ліпідний баланс.

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

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКО-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВОДНО-ЛИПИДНОГО БАЛАНСА

В статье показаны исследования по изучению биологически активных полимерных гидрогелевых материалов для регулирования водно-липидного баланса. Показано, что современным трендом развития биологически активных полимеров и материалов на их основе являются технологии создания эффективных систем трансдермальной доставки лекарств и активных веществ в организм человека. В рамках литературного обзора доказано, что системы трансдермальной доставки на основе биологически активных полимерных материалов вызывают повышенный интерес к введению лекарств через кожу, для местного терапевтического воздействия на пораженную кожу при системной местной доставке лекарств, также они широко используются в направлении биологически -активных материалов в виде полимерных гидрогелей разного типа. В статье проведено исследование по определению особенностей получения биологически активных полимерных гидрогелевых материалов для регулирования водно-липидного баланса. В работе использовался желатин пищевой ТМ «Мрия» (Украина), глицерин, альгинат натрия, гуминовые кислоты и дистиллированную воду. Проведена разработка и исследование биологически активных полимерных гидрогелевых материалов для регулирования водно-липидного баланса. Установлено, что гуминовые кислоты в полимерных гидрогелях на основе желатина и альгината натрия обладают высокой антибактериальной активностью, полностью останавливают процессы образования в них плесени. Доказано, что наиболее эффективными с точки зрения получения гидрогелей с антибактериальным эффектом являются композиции на основе желатина и альгината натрия с содержанием гуминовых кислот 15 %. Получены и исследованы эффективные биологически активные полимерные гидрогелевые материалы на основе желатина и альгината натрия, модифицированные различным содержанием гуминовых кислот. Модификация биополімерних гідрогелів на основі желатина і альгіната натрію с

гуминовими кислотами позволяет получить биологически активные полимерные гидрогелевые материалы с повышенной степенью набухания и способностью существенно улучшать водно-липидный баланс кожи: по исходным показателям влаги 34–36 % и жирности 8–10 % кожи повышает их до 58–66 % и 52–60 % соответственно. Фактически благодаря использованию разработанных биологически активных полимерных гидрогелевых материалов на основе желатина и альгината натрия, модифицированных гуминовыми кислотами, становится возможным превращение состояния от слабОВОЛОЖИРНОЙ жесткой до сильно влажно-жирной эластичной кожи. Эффект улучшения водно-липидного баланса кожи усиливается вместе с содержанием гуминовых веществ.

Ключевые слова: полимерные гидрогели, желатин, альгинат, гелеобразование, биологически-активные, водно-липидный баланс.

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

STUDY OF BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMER HYDROGELS FOR REGULATION OF WATER-LIPID BALANCE

The article shows studies on the study of biologically active polymeric hydrogel materials for the regulation of water-lipid balance. It is shown that the current trend in the development of biologically active polymers and materials based on them is the technology of creating effective systems for the transdermal delivery of drugs and active substances to the human body. As part of the literature review, it has been proven that transdermal delivery systems based on biologically active polymeric materials are of increased interest in the administration of drugs through the skin, for local therapeutic effects on the affected skin during systemic local drug delivery, and they are also widely used in the direction biologically active materials in the form of various types of polymeric hydrogels. In the article, a study was conducted to determine the features of obtaining biologically active polymeric hydrogel materials for regulating the water-lipid balance. Food gelatin TM "Mriya" (Ukraine), glycerin, sodium alginate, humic acids and distilled water were used in the work. The development and research of biologically active polymeric hydrogel materials for the regulation of water-lipid balance has been carried out. It has been established that humic acids in polymer hydrogels based on gelatin and sodium alginate have a high antibacterial activity and completely stop the processes of mold formation in them. It has been proven that compositions based on gelatin and sodium alginate with a content of humic acids of 15 % are the most effective in terms of obtaining hydrogels with an antibacterial effect. Effective biologically active polymeric hydrogel materials based on gelatin and sodium alginate, modified with different content of humic acids, have been obtained and studied. Modification of biopolymer hydrogels based on gelatin and sodium alginate with humic acids makes it possible to obtain biologically active polymeric hydrogel materials with an increased degree of swelling and the ability to significantly improve the moisture-lipid balance of the skin: according to the initial indicators of moisture 34–36 % and fat content 8–10 % of the skin, it increases them up to 58–66 % and 52–60 % respectively. In fact, thanks to the use of biologically active polymeric hydrogel materials based on gelatin and sodium alginate modified with humic acids, it becomes possible to transform the state from weakly oily tough to highly moist oily elastic skin. The effect of improving the moisture-lipid balance of the skin is enhanced along with the content of humic substances.

Keywords: polymer hydrogels, gelatin, alginate, gelation, biologically active, water-lipid balance.

Ходаков О.Л., к.техн.н., доцент

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЕКТУВАННЯ СУЧАСНОГО МІНІВИНЗАВОДУ З УРАХУВАННЯМ ТЕРУАРУ ДЛЯ ПІНО НУАР

Одеський національний технологічний університет, Одеса

Ключові слова: інноваційні технології, проектування, теруар, столове червоне вино, Піно Нуар, Виноман.

Всесвітня практика показує яскравий приклад розумності індивідуального підходу до якості вин з урахуванням особливостей як технології та сортів винограду, так і теруару, в якому він був вирощений [1–2]. Саме такий підхід дозволяє досить точно диференціювати якість вин, надаючи їм відповідний статус на найкращих виноробних підприємствах. Звичайно, якщо вони дотримуються суворих правил щодо підтримки якості майбутнього вина на всіх етапах, починаючи з методу проведення сільськогосподарських технологій вирощування винограду, закінчуючи розливом [3]. Саме на цьому заснована класифікація вин контрольованих найменувань за походженням у всіх винних державах Старого світу, та й не тільки [4]. Зрозуміло, за умови підтвердження його якості відповідним веденням агротехніки вирощування винограду та технології виробництва вин, що відображено в законодавчій базі цих країн.

Робота у цьому напрямі була розпочата і в Україні. ТОВ «Промислово-торговельна компанія Шабо» спільно с Національним інститутом винограду і вина «Магарач» Національної академії аграрних наук України були розроблені карти ґрунтів, рельєфу та термічних ресурсів, проведено глибокі аграрні, технологічні та маркетингові дослідження вин шабського регіону [5].

В останні роки у виноробній галузі України можна відзначити дві, як виявилось, несумісні тенденції. З однієї сторони – не вдосконалена законодавча база, яка сприяє безмитному ввозу імпортованих вин, виробники яких у більшості випадків мають значні додатки, відсутність істотної державної підтримки вітчизняних виробників, скорочення площ виноградників і складна економічна ситуація в країні. Тим часом, з іншої сторони, незважаючи на всі складнощі, є й позитивні посилення у галузі. Саме в останні роки дивовижним чином формується культура українського виноробства, відкриваються спеціалізовані магазини з виключно національним українським вином, організовується велика кількість дегустацій, і особливого значення в цьому процесі надають, в першу чергу, не тільки крупні центри культури вина, але й велика кількість дрібних і середніх виноробних підприємств.

У зв'язку із глобальним потеплінням вітчизняна виноробна галузь також отримала шанс на активний розвиток навіть у північних регіонах нашої країни. Таким чином, сьогодні в Україні простежується тенденція щодо поступового розширення географії та зростання уваги до дрібних виробників вина, які приділяють особливу увагу до якості своєї продукції та її іміджу.

Одним із таких підприємств є крафтова виноробня Виноман. Особлива увага на підприємстві приділяється виявленню найперспективніших теруарів на півдні Одеської області, які дають змогу отримувати елітні витримані вина стабільно високої якості та впровадженню сучасних інноваційних технологій виробництва вина. Саме цей принцип

і закладено основою справжньої роботи.

Таким чином, зростаючий інтерес до Українського виноробства сьогодні та поступовий розвиток дрібних виноробних підприємств нашої країни останніми роками свідчить про те, що робота, яка спрямована на поліпшення якості вин нашої країни за рахунок застосування найкращих теруарів, використання цінних сортів винограду та впровадження сучасних схем його переробки є особливо актуальною.

Добре відомо, що до найбільш значущих факторів, які формують якість червоних столових вин відносяться сорт винограду, ступінь зрілості та його якість, обладнання та технологія його переробки, а також комплекс ґрунтово-кліматичних умов (склад ґрунту, температура, кількість опадів, мікро-, макро- та мезоклімат) або теруар [1–4].

Сучасними дослідженнями китайських енологів було показано, що низка мікро-елементів вина (Cu, Zn та Mn) може бути індикатором регіону походження вина. Також авторами було встановлено перелік елементів, що дозволяють ідентифікувати вина з вінтажу та ступеня зрілості винограду [6].

Слід зазначити, при виявленні теруару що багатьма дослідниками у різних регіонах нашої планети червоних вин особлива увага приділялася саме сорту Піно Нуар. Це обумовлено тим, що саме для цього сорту теруар надає величезну роль у формуванні стилю майбутнього вина. Як правило, колір молодих Піно Нуар вишнево-рубіновий, витриманих – з цегляними відтінками, не насичений. В ароматі та букеті можна зустріти тони червоних ягід, сливи, квіти, джем, спеції та прянощі – все це буде м'яким, податливим і не надто яскравим. У витриманих Піно виявляється складне різноманіття прянощів і сухофруктів, сухих і пряних трав, бальзамічних, тваринних, тютюнових, деревних тонів. У смаку – це елегантне, тонке, витончене вино, яке, як правило, характеризується легким тілом. Разом з тим, зазначається, що у хороших Піно Нуарах у смаку обов'язково будуть точена структура та виразний характер. Вина з певних регіонів у поєднанні з застосовуваною технологією дозволяють отримувати яскраві та досить танінні Піно Нуар, які характеризуються добрим потенціалом до витримки [4, 7–9].

Дослідження з вивчення та ідентифікації червоних столових вин Піно Нуар з різних регіонів Австралії та Нової Зеландії були проведені співробітниками університету Аделаїди (Австралія) спільно з енологами з Франції та Німеччини [7]. Вченими було показано, що в перспективі, оригінальність окремих червоних столових вин Піно Нуар з конкретних австралійських виноробних регіонів і субрегіонів можна буде розрізняти на основі проведення сучасних високочутливих методів аналізів. В основі визначення закладено спектроскопічний метод дослідження хімічних об'єктів, що використовує явище ядерного магнітного резонансу, що дозволить відображати насамперед кліматичні відмінності вирощування винограду Піно Нуар. Вченими було показано, що для виявлення конкретного регіону також може бути корисним аналіз вин методом маспектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), який ґрунтується на характерному складі ґрунту. При цьому авторами було відзначено недостатньо висока точність цих методів при ідентифікації вин Піно Нуар різних теруарів Австралії. Цей факт пояснювався тим, що багато регіонів Австралії, включені в дослідження були занадто великі і характеризувалися достатньою неоднорідністю, а зрозуміла неоднорідність багатьох великих регіонів, включених у дослідження.

Досить цікаві дослідження нещодавно (2021 рік) були проведені науковими співробітниками університету Nebraska-Lincoln спільно з Каліфорнійським департаментом виноградарства та енології [8]. Комбінованому аналізу із спільним використанням

методів ядерно-магнітного резонансу та вивченням цільової диференціальної сенсорної матриці було вивчено три важливі параметри вина: виноградник, регіон та рік збору врожаю. При цьому дослідженню було піддано п'ятнадцять зразків вин *Vitis vinifera* L. Pinot noir, з одного і того ж клону щепи (Pinot noir 667). Ці вина були виготовлені з двох років урожаю (2015 та 2016) з восьми різних регіонів Тихоокеанського узбережжя США. Авторами було успішно покращено ідентифікацію вибраних вин сорту Піно нуар, що досягалося шляхом об'єднання нецільового аналізу 1D 1H ЯМР з диференціальним сенсорним масивом на основі цільових пептидів. ЯМР-спектроскопія використовувалася для оцінки хімічного відбитка вин, тоді як сенсорна матриця на основі пептидів, як відомо, імітує відчуття смаку, запаху та текстури піднебіння, характеризуючи фенольний профіль. Багатомірний та одновимірний статистичний аналіз комбінованого набору даних ЯМР та масиву даних диференціального зондування класифікував генетично ідентичні вина Піно Нуар на основі відмінних метаболічних ознак, пов'язаних з регіоном проростання, виноградником та роком збирання врожаю.

Раніше також були отримані цікаві результати ідентифікації вин різних вінтажів і теруарів з використанням маспектрометрії високого дозволу в Бургундському університеті [9]. Roullier-Gall та співробітниками були проаналізовані вина, отримані з чотирьох різних ділянок протягом трьох років урожаю. При цьому було встановлено, що суттєвим дискримінаційним фактором був вінтаж. Високий рівень ідентифікації вин конкретного теруару був відзначений дослідниками у зразках вин після їх витримки у пляшках.

Вченими лабораторії енології університету Евори проводилися глибокі дослідження впливу регіону походження вина на його особливості та фізико-хімічний склад [10]. Слід зазначити, що Португалія стала першою країною після Франції, яка географічно точно розмежувала галузі виноробства і класифікувала виноградники. Прикладом є Алентежу, в якому поступово продукція окремих регіонів спочатку отримала статус якісних вин IPR, а пізніше – DOC.

Португальськими вченими були досліджені характеристики суслу та вин з різних субрегіонів, сортів та врожаїв Алентежу з точки зору вмісту амінокислот та амінів за флуоресцентним виявленням похідних ОРА/ФМОС. Авторами було показано, що значного підвищення рівня загальних летких амінів під час спиртового або спонтанного бродіння яблучно-молочного не спостерігалось. У той час як вищі рівні гістаміну були виявлені тільки в період зберігання, збільшення концентрації тираміну було підтверджено в червоних винах відразу після яблучно-молочного бродіння, яке, мабуть, також є основним джерелом путресцину. Вченими було помічено, що сорт винограду, регіон виробництва та рік збору винограду можуть впливати на вміст вільних амінокислот та амінів у суслі та вині, хоча спиртове та яблучно-молочне бродіння в деяких випадках можуть переважати над цим ефектом.

Велику увагу питанню ідентифікації вин із різних регіонів Італії було приділено вченими Римського університету Ла Сапієнца [11]. Спільними дослідженнями з вченими з Технологічного університету Лулео та співробітниками ALS Laboratory Group (Лулео, Швеція) було проаналізовано понад двісті зразків семи виноробних зон із регіону Венето. Для ідентифікації вин були використані методи кластерного аналізу та PCA. У цій роботі було оцінено сім венеціанських вин PDO, а саме: Амароне, Бардоліно, Кустоза, Піно Гріджіо, Речото, Соаве та Вальполічелла. В Італії позначення PDO для вин відповідає позначенню DOC [Denominazione di Origine Controllata], яке можна перекласти як кероване місце походження.

З цією метою 219 зразків вин з регіону Венето були охарактеризовані шляхом

визначення 63 елементів та шести ізотопних співвідношень методами HR-ICP-MS та MC-ICP-MS. Хемометричні інструменти дозволили виділити інформативні маркери для диференціації PDO. Сім методів класифікації, таких як лінійний дискримінантний аналіз, квадратичний дискримінантний аналіз, k-найближчих значень, найпростіший метод байесу, штучна нейронна мережа і метод опорних векторів, були протестовані і виконали правильну класифікацію для PDO Amarone, Bardolino, Pinot Grigio і Recio. Таким чином, авторами статті вперше було запропоновано успішно вдосконалені інструменти відстеження семи венеціанських PDO з використанням комплексного багатоелементного та ізотопного підходу з подальшим хемометричним аналізом.

Співробітниками департаменту сільськогосподарських наук, наук про виноград та вино Неаполітанського університету імені Федеріко II (Італія) було проведено вивчення низки автохтонних сортів регіону Campania [12]. Регіон Campania завжди вважався одним із найпопулярніших італійських регіонів для виробництва вина. Своєрідність вин виникає з їхніх рідних виноградних лоз. Щоб краще визначити хімічний профіль автохтонних сортів червоного винограду цього регіону, авторами був проаналізований фенольний склад вин Альяніко ді Тауразі, Альяніко дель Вультуре, Альяніко дель Табурно, П'єдіроссо та другорядного місцевого сорту Лінгва ді Фемміна в порівнянні з Мерло і Каберне. Вченими також було проведено генетичне профілювання з використанням мікросателітних молекулярних маркерів з високою поліморфністю та однозначним профілем. Аналіз основних компонентів, застосований до 72 вин на основі 18 біохімічних параметрів, пояснив 77,6 % загальної дисперсії та виявив важливі біологічні об'єкти, що забезпечують закономірності формування генетичних особливостей вин. Більше того, порівняння даних SSR з молекулами фенілпропаніду виявило статистично значущу кореляцію. Даний підхід, на думку вчених, цілком може бути прийнятий для майбутніх характеристик та ідентифікації виноградних лоз та відповідних вин.

Спільна робота енологів США та Австралії продемонструвала можливість використання вин з різних регіонів та різновидів флуоресцентної спектроскопії [13]. Флуоресцентна спектроскопія є швидкою, простою, селективною та чутливою та у поєднанні з хемометрикою успішно може застосовуватися для аналізу та класифікації низки виноробної продукції. Враховуючи, що флуоресцентна спектроскопія є перспективним методом автентифікації вин, у цьому дослідженні вивчалось унікальне використання методу матриці поглинання-пропускання та порушення флуоресценції (А-ТЕЕМ) для класифікації червоних вин за сортом та географічним походженням. Багатоблочний аналіз даних А-ТЕЕМ з дискримінантним аналізом із посиленням екстремального градієнта продемонстрував правильне присвоєння класу для сорту та регіону походження з точністю 100 % та 99,7 %. Таким чином, авторами було продемонстровано, що прогнозування концентрацій фенольних сполук за допомогою А-ТЕЕМ на основі багатовимірних моделей калібрування з використанням еталонних даних ВЕРХ також було високоефективним, і в цілому метод А-ТЕЕМ є потужним інструментом для класифікації та аналізу вин.

Співробітниками Головної лабораторії якості та безпеки вина Державного управління з регулювання ринку Інституту досліджень харчових продуктів Інчуань спільно з науковцями Технологічного університету Ханчжоу (Китай) було встановлено високу кореляцію між географічним походженням вин та їх метаболічними профілями [14]. У цій роботі для розрізнення географічного походження китайських червоних вин авторами встановлено нецільовий метаболічний підхід, заснований на UPLC-QTOF-MS. Аналіз основних компонентів (PCA) показав значні відмінності між зразками вин із трьох відомих географічних місць походження в Китаї. Метаболіти, що сприяють

диференціюванню, відбирали за допомогою часткового ортогонального дискримінантного аналізу методом найменших квадратів (OPLS-DA) з попарним моделюванням. В якості хімічних маркерів ідентифіковані 40 і 46 диференціальних метаболітів в режимах позитивної і негативної іонізації. Візуалізація теплової карти та моделі OPLS-DA були побудовані на основі цих ідентифікованих маркерів. Авторами було зазначено, що ступінь ідентифікації зразків вин із різних регіонів Китаю становив до 96,7 %. Таким чином, дослідниками було показано, що застосування ідентифікації вин на основі відмінності метаболічних процесів на основі UPLC-QTOF-MS має великий потенціал для відстеження географічного походження китайських червоних вин.

На підставі проведеного огляду літературних джерел цілком очевидно, що регіон вирощування винограду та виробництва вина дуже впливає на фізико-хімічні показники та сенсорний профіль вин. На цьому ґрунтується принцип класифікації вин контрольованих найменувань за походженням в абсолютній більшості провідних країн з розвиненим виноробством, особливо у країнах Старого Світу. Особлива увага при тому приділялася виявленню теруарів Піно Нуар. Робота з ідентифікації таких вин провідними науково-науковими інститутами миру (Сполучені Штати Америки, Австралія, Китай, країни Західної Європи) базуються на методах ядерно-магнітного резонансу, глибоких генетичних дослідженнях, флуоресцентної спектроскопії та інших сучасних дослідженнях, що не завжди є цілком доступними для енологів нашої країни в даний час. В Україні робота з уточнення регіонів, яким можна надати такий статус є лише у початковій формі. Але наша країна має величезний потенціал розвитку виноробної галузі у цьому напрямі. Поєднання сорту, технології та регіону можуть дозволити отримувати чудові українські Піно Нуар, які гідно конкуруватимуть із найкращими світовими еталонами.

Головною метою роботи цієї роботи було дослідження впливу різних теруарів Півдня Одеського регіону на якість червоних столових вин Піно Нуар, отриманих в умовах виноробні Виноман.

Методика проведення експериментальних досліджень передбачала: аналіз літератури з питань світового досвіду щодо ідентифікації вин різних теруарів; визначення мети досліджень; дослідження дослідних та контрольних зразків вин Піно Нуар, яке передбачало аналіз основних та додаткових фізико-хімічних показників контрольних та дослідчених варіантів, а також їх сенсорний аналіз; інтерпретацію отриманих результатів та висновки.

Для дослідження використовувалися виключно червоні столові вина з сорту Піно Нуар врожаю 2022 року, які були приготовані у трьох теруарах Півдня Одеської області (1 зразок теруар Болградський району; 2 зразок – теруар Ізмаїльського району, 3 зразок – теруар Ренійського району).

Слід зазначити той факт, що виноград був зібраний пізнього терміну збору найкращої якості, доставлений з південного регіону країни на виноробню у ящиках у спеціально обладнаному рефрижераторі. Прийнята на підприємстві така практика дозволяє, з одного боку, зберегти якість і делікатно переробляти кращі Піно Нуар України на діючому підприємстві Виноман. З іншого боку, особливості клімату Чернігівського регіону сприяють тривалій мацерації та повільному бродінню мезги в умовах невисоких температур, що сприяє формуванню особливо цікавих структурних вин.

У рамках кваліфікаційної роботи співвласника та головного винороба підприємства Слабошевського Б.Б. було розроблено проект реконструкції виноробні, який передбачає впровадження гравітаційного принципу виноробства (рис. 1). Процес подрібнення ведеться на валкової дробарці (2) з відділенням гребенів, після чого мезга потра-

пляє у вініфікатори (14) за допомогою кувона (4) без застосування насоса під впливом сил гравітації. Бродіння суслу на м'яззі передбачено проводити у вертикальних вініфікаторах (14) із нержавіючої сталі, розташування яких планується на нижньому рівні цеху переробки. В умовах невисоких температур бродіння йде повільно і може тривати до 30–35 діб. При необхідності додаткового регулювання температури бродіння та мацерації у вініфікаторі може подаватися гаряча пара або холодна вода з Десни.

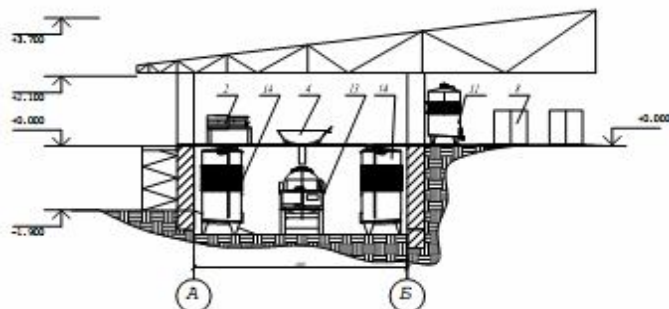


Рисунок 1 – Проект гравітаційній виноробні для виробництва столових вин

Комплекс технологічних рішень, що включає контроль якості винограду пізнього збору, м'які технологічні режими доставки та переробки охолодженого винограду, тривалу мацерацію при низькій температурі а також використання перевірених підприємством допоміжних матеріалів дозволив отримати досить повні та структурні зразки червоних вин Піно Нуар. При цьому всі вони були досить гармонійні у смаку, тонкі і складні в ароматі і призначалися для подальшого дозрівання в контакт з дубовою бочкою. Таким чином, усі зразки вин були виготовлені за однаковою технологією і наступним завданням дослідження було визначити вплив фактору теруару на якісні показники вин.

Дослідження фізико-хімічних показників усіх зразків вин частково проводилось у галузевій лабораторії м. Чернігів (об'ємна частка етилового спирту, масові концентрації титрованих кислот та вільного діоксиду сірки), та на базі лабораторії кафедри Технології вина та сенсорного аналізу Одеського національного технологічного університету.

Результати фізико-хімічного аналізу вин представлені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Загальні фізико-хімічні показники вин

Зразки	Значення фізико-хімічні показників вин		
	Об'ємна частка етилового спирту, %	Масова концентрація титрованих кислот, г/дм ³	Масова концентрація вільної SO ₂ мг/дм ³
1. Піно Нуар (Болградський район)	12,6	8,4	7
2. Піно Нуар (Ізмаїльський район)	14,9	6,8	7
3. Піно Нуар (Ренійський район)	15,1	6,9	6

Об'ємна частка етилового спирту у варіантах молодих вин Піно з Ізмаїльського та Ренійського регіонів (14,9 % та 15,1 %) були істотно вищими за перший зразок Піно з Болградського району (12,6 %) і виходили за межі 9–14 % згідно з ДСТУ 4806:2007.

Слід зазначити здатність сорту зберігати досить високу кислотність навіть за накопиченні значної кількості масових концентрацій цукрів. Перший зразок характеризувався максимальною величиною показника, яка становила 8,4 г/дм³, що надавало йому трохи зайву свіжість. Другий та третій варіанти мали близькі значення показника – 6,8–6,9 г/дм³. Це є вище за допустиму норму (5–7 г/дм³), але враховуючі що це молоді виноматеріали, можна констатувати той факт, що вина мають хороший потенціал для зберігання та подальшої витримки. За цей період зазвичай відбувається зниження показника за рахунок випадання солей винної кислоти, реакцій етерифікацій, що сприяє розвитку букета майбутнього вина. Крім того, в деяких випадках технологом може бути прийняте рішення про зниження кислотності фізичним, хімічним або біологічним методом. В ідеалі вибір правильного технологічного рішення повинен ґрунтуватися на розумінні кількісного вмісту винної і яблучної кислот у виноматеріалі. Таким чином, у готових винах масова концентрація титрованих кислот, після дозрівання буде перебувати в допустимих межах 5–7 г/дм³, а смак стане більш м'яким, складним і округлим.

Деякі відмінності між винами, приготовлених з винограду різних регіонів, були також відзначені при аналізі додаткових показників фізико-хімічних показників (табл. 2).

Аналіз оптичних показників показав, що мінімальною інтенсивністю фарбування 0,656 характеризувався зразок №2 (Ізмаїл); інтенсивність забарвлення у зразку №3 (Рені) була вищою на 5 % і становила 0,689. Максимальною величиною 0,722, незважаючи на мінімальний вміст цукрів у винограді й, відповідно, об'ємної частки етилового спирту в вині, характеризувався варіант №1 (Болград). При цьому значення оптичної густини при довжині хвилі 420 нм у всіх трьох варіантів варіювало в межах 0,243–0,247, що істотно менше оптичних густин при довжині хвилі 520 нм. Це цілком логічно, оскільки усі аналізовані вина були молоді, і основний внесок в інтенсивність забарвлення роблять червоні пігменти вина - антоціани, що мають максимальний спектр поглинання при D₅₂₀. Відтінок у всіх зразках варіював у межах 0,51–0,59, що характеризує їх як молоді та не окислені.

Таблиця 2 – Оптичні показники вин

Зразки	Значення оптичних показників вин, б/р			
	Оптична щільність (420 нм)	Оптична щільність (520 нм)	Інтенсивність	Відтінок
1. Піно Нуар (Болградський район)	0,244	0,478	0,722	0,51
2. Піно Нуар (Ізмаїльський район)	0,243	0,413	0,656	0,59
3. Піно Нуар (Ренійський район)	0,247	0,442	0,689	0,56

Істотні відмінності вин різних теруарів, приготовлених з сорту Піно Нуар, були

відзначені при аналізі величини масової концентрації суми фенольних речовин (рис. 2).

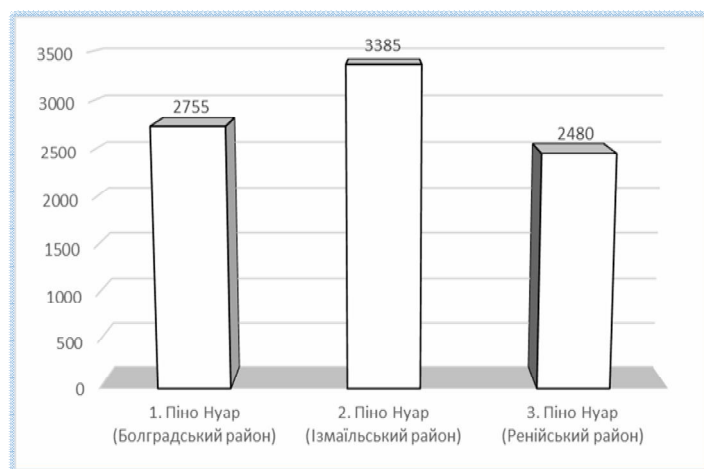


Рисунок 2 – Масові концентрації суми фенольних речовин, мг/дм³

Максимальним вмістом фенольних речовин характеризувався варіант №2 з Ізмаїльського регіону – 3385 мг/дм³. При цьому той факт, що саме цей варіант характеризується мінімальним значенням інтенсивності забарвлення, дає підставу припускати, що має місце наявність різних форм фенольних речовин, що відповідають за фарбування вин. Найбільший потенціал фенольних речовин у цьому зразку попередньо дозволяє рекомендувати його як найперспективніший для тривалої витримки. Середнім значенням показника масової концентрації суми фенольних речовин 2755 мг/дм³ характеризувався зразок №1 (Болград). Найменшим із трьох проаналізованих - 2480 мг/дм³ - зразок №3 (Рені). При цьому слід зазначити, що всі три варіанти Піно Нуар були досить повними, насиченими, структурними з високим вмістом фенольних речовин. Очевидно, що такий високий вміст суми фенольних речовин зумовлений двома факторами. Перше - пізнім збиранням урожаю. Друге - технологією, що передбачає тривалу мацерацію та бродіння мезги. Відмінності значень цих показників у винах, які були приготовлені за єдиною технологією з винограду Піно Нуар різних теруарів може бути обумовлена особливостями теруару.

Сенсорний аналіз всіх варіантів молодих вин Піно Нуар показав, що найвищу оцінку отримав варіант №2 (Ізмаїльська зона) – 78 балів (рис. 3). Наближався до нього за бальною оцінкою зразок №3, приготовлений з винограду Піно Нуар Болградського теруару – 76 балів. Трохи меншою, але також досить високою оцінкою для молодих виноматеріалів був оцінений варіант №1 (теруар Ренійського регіону) – 75 балів. Всі зразки Піно Нуар були цілком типовими для даної групи вин, з повним насиченим смаком та яскравим досить розвиненим букетом чорно-ягідного спрямування. При цьому слід зазначити, що між собою зразки також мали суттєві відмінності, що дають умовно розділити їх на два типи.

До першого типу можна віднести варіант №1 (теруар Болградського регіону). Вина, отримані з цієї ділянки виноградарства, є дуже живим, ягідними, з яскравими виразними тонами чорної смородини, вишні та темних лісових ягід. Але для розвитку його максимальних якісних характеристик бажано провести зниження його кислотності та закласти на нетривалу витримку для надання гарної зрілості на тлі розвинутої фруктовості.

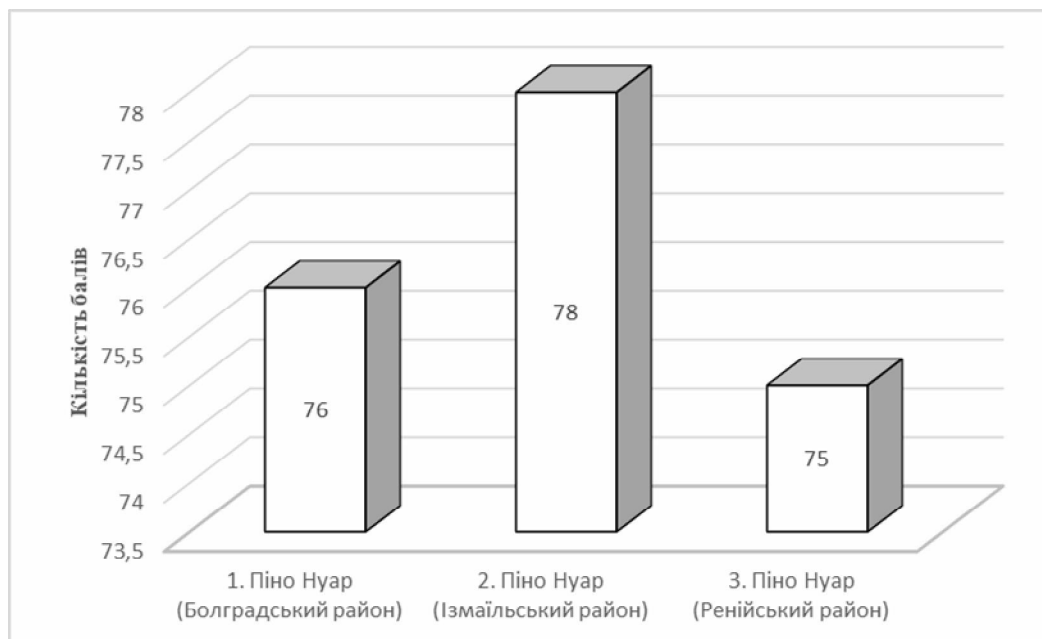


Рисунок 3 – Загальна оцінка вин

До другого типу, що є найбільш масивними, повними та танінними винами, умовно можна віднести варіанти №2 та №3. При цьому порівняльна оцінка цих двох вин дозволяє особливо виділити Піно Нуар Ізмаїльського теруару (варіант №2), який на фоні глибокої танінності характеризувався складним зрілим ягідним букетом, з нотами якісного тютюну та задатками тонів добре виробленої шкіри високої якості (рис. 3).



Рисунок 4 – Профілограма букету Піно Нуар з терруару Ізмаїльського регіону

Дегустаційна оцінка цього зразка підтверджує отримані дані щодо його фенольного складу, та свідчить про те, що Піно Нуар Ізмаїльського теруару – дуже потенційне ви-но, яке значно покращуватиметься при витримці в дубових бочках та подальшій

пляшковій безкисневій витримці.

За результатами проведеної роботи можна зробити наступні висновки:

1. Практичний досвід виноробів усього світу дозволяє однозначно викладати факт впливу певного теруару на стиль майбутнього вина. При цьому особлива увага в сучасних дослідженнях енологів у Європі, Австралії, Сполучених штатах Америки приділяється сорту Піно Нуар, що й зумовило обраний напрямок досліджень.

2. Використанням певних теруарів півдня Одеського регіону в поєднанні з використанням сучасних методів виноробства на ТОВ Виноман дає можливість отримувати повні, насичені червоні вина Піно Нуар з добрим потенціалом. Але порівняльний аналіз цих вин дозволив констатувати факт суттєвої різниці їх фізико-хімічних та органолептичних властивостей.

3. Всі три теруари є досить цікавими. Болградський теруар (варіант №1) дозволяє отримувати дуже свіжі Піно з гарною ягідністю, помірною танінністю та яскравим насиченим кольором; Ренійський теруар (варіант №3) зумовлює виробництво більш повних, насичених у смаку та танінних вин, у яких, проте, трохи приглушена ароматика сорту; найбільш перспективним із трьох аналізованих для отримання елітних вин для тривалої витримки є Ізмайльський теруар (варіант №2). Вина Піно Нуар, отримані з цього регіону, характеризувались складним насиченим букетом, повним гармонійним смаком, великим потенціалом до витримки та найвищою оцінкою, що необхідно взяти до уваги у подальшій роботі.

4. Отримані попередні висновки свідчать про доцільність продовження цієї роботи після витримки в дубових бочках, а також на різних вінтажках у поєднанні з сучасною технологією виробництва вина в умовах ТОВ «Виноман», що дасть можливість отримання більш значних результатів в майбутньому.

Література

1. Reynolds A. Managing Wine Quality. Viticulture and Wine Quality. Edition 1st / A. Reynolds – Ontario: Woodhead Publishing, 2010. – 624 p.
2. Jackson R. Wine Science. Principles and Applications. 5th Edition / R. Jackson – Hardcover: Academic Press, 2020. – 1030 p.
3. Morata A. Red Wine Technology. 1st Edition / A. Morata – Hardcover: Academic Press, 2018. – 408 p.
4. Costa J.M., Catarino S. and etc. Improving Sustainable Viticulture and Winemaking Practices / J. M.Costa, S. Catarino and etc. – Hardcover: Academic Press, 2022. – 1182 p.
5. Якість вина КНП // Офіційний сайт компанії SHABO в Україні [Веб-сайт]. – URL: <http://shabo.ua/ru/expert-column/kachestvo-vina-knp-reglamentiruetsya-gosudarstvom> (дата звернення: 28.01.2023).
6. Region, vintage, and grape maturity co-shaped the ionic signatures of the Cabernet Sauvignon wines // Food Research International. – 2023. – № 163. – P. 112–165.
7. Regionality in Australian Pinot noir wines: A study on the use of NMR and ICP-MS on commercial wines // Food Chemistry. – 2021. – № 340. P. 1020–1065.
8. Combination of two analytical techniques improves wine classification by Vineyard, Region, and vintage// Food Chemistry. – 2021. – № 354. P. 134–146.
9. Roullier-Gall C., Boutegrabet L., Gougeon R.D., Schmitt-Kopplin P. A grape and wine chemodiversity comparison of different appellations in Burgundy: Vintage vs terroir

effects / C. Roullier-Gall, L. Boutegrabet, R.D. Gougeon, P. Schmitt-Kopplin // *Food Chemistry*. – 2014. – № 152. P. 100–107.

10. Herbert P., Cabrita M.J., Ratola N., Laureano O., Alves A. Free amino acids and biogenic amines in wines and musts from the Alentejo region. Evolution of amines during alcoholic fermentation and relationship with variety, sub-region and vintage / P. Herbert, M. J. Cabrita, N. Ratola, O. Laureano, A. Alves // *Journal of Food Engineering*. – 2005. – № 66, Issue 3. P. 315–322.

11. Rapaa M., Ferranteb M., Rodushkincd I., Paulukatd C., Contia M.E. Venetian Protected Designation of origin wines traceability: Multi-elemental, isotopes and chemometric analysis / M. Rapaa, M. Ferranteb, I. Rodushkincd, C. Paulukatd, M.E. Contia // *Food Chemistry*. – 2022. – № 404. P. 324.

12. Muccilloac L., Gambutib A., Frusciante L., Iorizzoc M. Biochemical features of native red wines and genetic diversity of the corresponding grape varieties from Campania region / L. Muccilloac, A. Gambutib, L. Frusciante, M. Iorizzoc, // *Food Chemistry*. – 2014. – № 143. P. 506–513.

13. Ranaweera K., Ranaweera R., Gilmoreb A. M. Spectrofluorometric analysis combined with machine learning for geographical and varietal authentication, and prediction of phenolic compound concentrations in red wine / K. Ranaweera, R. Ranaweera, A. M. Gilmoreb // *Food Chemistry*. – 2021. – № 361. P. 165.

14. Yuan Pana Hui-Wen Gua. Untargeted metabolomic analysis of Chinese red wines for geographical origin traceability by UPLC-QTOF-MS coupled with chemometrics / Yuan Pana Hui-Wen Gua // *Food Chemistry*. – 2022. – № 394. P. 105.

Bibliography (transliterated)

1. Reynolds A. (2010) *Managing Wine Quality. Viticulture and Wine Quality*, 1st ed., On-tario, Woodhead Publishing.

2. Jackson R. (2020) *Wine Science. Principles and Applications*, 5th ed., Hardcover, Academic Press.

3. Morata A. (2018) *Red Wine Technology*, 1st ed., Hardcover, Academic Press.

4. Costa J.M., Catarino S. and etc. (2022) *Improving Sustainable Viticulture and Winemaking Practices*, Hardcover, Academic Press, p 1182.

5. Yakist` vina KNP (2022) «Ofitsiyniy sayt kompaniyi SHABO v Ukrayini» available at : <http://shabo.ua/ru/expert-column/kachestvo-vina-knp-reglamentiruetsya-gosudarstvom> (accessed 28 January 2023).

6. Region, vintage, and grape maturity co-shaped the ionic signatures of the Cabernet Sauvignon wines (2023), *Food Research International*, № 163, pp. 112–165.

7. Regionality in Australian Pinot noir wines: A study on the use of NMR and ICP-MS on commercial wines (2021), *Food Chemistry*, № 340, pp. 1020–1065.

8. Combination of two analytical techniques improves wine classification by Vineyard, Region, and vintage(2021), *Food Chemistry*, № 354, pp. 134–146.

9. Roullier-Gall C., Boutegrabet L., Gougeon R.D. and Schmitt-Kopplin P. (2014) A grape and wine chemodiversity comparison of different appellations in Burgundy: Vintage vs terroir effects, *Food Chemistry*, № 152, pp. 100–107.

10. Herbert P., Cabrita M.J., Ratola N., Laureano O. and Alves A. (2005) Free amino acids and biogenic amines in wines and musts from the Alentejo region. Evolution of amines

during alcoholic fermentation and relationship with variety, sub-region and vintage, Journal of Food Engineering, № 66, Issue 3, pp. 315–322.

11. Rapaa M., Ferranteb M., Rodushkin I., Paulukatd C. and Contia M.E. (2022) Venetian Protected Designation of origin wines traceability: Multi-elemental, isotopes and chemometric analysis, Food Chemistry, № 404, pp. 324.

12. Muccilloac L., Gambutib A., Frusciante L. and Iorizzoc M. (2014) Biochemical features of native red wines and genetic diversity of the corresponding grape varieties from Campania region, Food Chemistry, № 143, pp. 506–513.

13. Ranaweera K., Ranaweera R. and Gilmoreb A. M. (2021) Spectrofluorometric analysis combined with machine learning for geographical and varietal authentication, and prediction of phenolic compound concentrations in red wine, Food Chemistry, № 361, pp. 165.

14. Yuan Pana Hui-Wen Gua. (2022) Untargeted metabolomic analysis of Chinese red wines for geographical origin traceability by UPLC-QTOF-MS coupled with chemometrics, Food Chemistry, № 394, pp. 105.

УДК 663.223.2

Ходаков О.Л., к.техн.н., доцент

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЕКТУВАННЯ СУЧАСНОГО МІНІВИНЗАВОДУ З УРАХУВАННЯМ ТЕРУАРУ ДЛЯ ПІНО НУАР

У статті надано короткий огляд наукових праць, спрямованих на дослідження впливу теруару, врожаю та технології на якість та специфіку вина. Розглянуто сучасні наукові методи ідентифікації вин із різних регіонів. Сучасні дослідження китайських енологів показали, що низка мікроелементів у вині (Cu, Zn та Mn) може бути індикатором регіону походження вина. Вчені з Австралії, Нової Зеландії, США, Франції та Португалії також отримали цікаві результати ідентифікації вин різних вінтажів та теруарів. Вчені показали, що оригінальність столових вин конкретних регіонів і субрегіонів можна визначати на основі сучасних високочутливих методів аналізу (спектроскопічні методи дослідження сполук з використанням явища ядерного магнітного резонансу; комбіновані методи із спільним використанням ЯМР та дослідження цільової диференціально-сенсорної матриці флуоцитів; та амінів, методи кластерного аналізу та ін.). При визначенні теруару для червоних вин багато дослідників у різних регіонах нашої планети приділяли особливу увагу сорту Піно Нуар. Це з тим, що з даного конкретного сорту теруар грає величезну роль формуванні стилю майбутнього вина. На виноробні «Виноман» спільно з Одеським національним технологічним університетом було проведено порівняльний аналіз червоних столових вин Піно Нуар із трьох теруарів південної частини Одеської області. Крім того, у рамках магістерської кваліфікаційної роботи було запропоновано інноваційний проект реконструкції чинного підприємства, який передбачає реалізацію гравітаційного принципу виноробства. У проєкті враховані особливості місцевості, кліматичні умови та асортимент продукції, що випускається. Особливу увагу було приділено реалізації всіх вищезгаданих аспектів у технології виробництва високоякісних червоних столових вин Піно Нуар. В результаті проведеної робо-

ти було вивчено фізико-хімічні показники та проведено сенсорний аналіз вин Болградського, Ізмайльського та Ренійського теруарів. На підставі отриманих даних зроблено попередні висновки щодо перспективності виробництва червоних столових вин Піно Нуар на підприємстві Виноман із певних теруарів півдня одеського регіону.

Ключові слова: інноваційні технології, проектування, теруар, столове червоне вино, Піно Нуар, якість.

Ходаков А.Л., к.техн.н., доцент

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО МИНИВИНЗАВОДА С УЧЕТОМ ТЕРРУАРА ДЛЯ ПИНО НУАР

В статье представлен краткий обзор научных работ, которые были направлены на исследование влияния терруара, урожая и технологии на качество и специфику вина. Рассмотрены современные научные методы идентификации вин из разных регионов. Современные исследования китайских энологов показали, что ряд микроэлементов в вине (Cu, Zn и Mn) может быть индикатором региона происхождения вина. Ученые из Австралии, Новой Зеландии, США, Франции и Португалии также получили интересные результаты идентификации вин разных винтажей и терруаров. Ученые показали, что оригинальность столовых вин конкретных регионов и субрегионов можно определять на основе современных высокочувствительных методов анализа (спектроскопические методы исследования соединений с использованием явления ядерного магнитного резонанса; комбинированные методы с совместным использованием ЯМР и исследование целевой дифференциально-сенсорной матрицы; флуоресцентные методы определения содержания аминокислот и аминов; методы кластерного анализа и др.). При определении терруара для красных вин многие исследователи в разных регионах нашей планеты уделяли особое внимание сорту Пино Нуар. Это связано с тем, что для данного конкретного сорта терруар играет огромную роль в формировании стиля будущего вина. На винодельне «Виноман» совместно с Одесским национальным технологическим университетом был проведен сравнительный анализ красных столовых вин Пино Нуар из трех терруаров южной части Одесской области. Кроме того, в рамках магистерской квалификационной работы был предложен инновационный проект реконструкции действующего предприятия, предполагающий реализацию гравитационного принципа виноделия. В проекте учтены особенности местности, климатические условия и ассортимент выпускаемой продукции. Особое внимание было уделено реализации всех вышеперечисленных аспектов в технологии производства высококачественных красных столовых вин Пино Нуар. В результате проведенной работы были изучены физико-химические показатели и проведен сенсорный анализ вин Болградского, Измаильского и Ренийского терруаров. На основании полученных данных сделаны предварительные выводы о перспективности производства красных столовых вин Пино Нуар на предприятии Виноман из определенных терруаров юга одесского региона.

Ключевые слова: инновационные технологии, проектирование, терруар, столовое красное вино, Пино Нуар, качество.

Khodakov O.L.

INNOVATIVE DESIGN TECHNOLOGIES OF A MODERN MINIWINERY TAKING INTO ACCOUNT THE TERROIR FOR PINOT NOIR

The article presents a brief overview of scientific works that were aimed at studying the influence of terroir, harvest and technology on the quality and specificity of wine. Modern scientific methods for identifying wines from different regions are considered. Modern studies by Chinese oenologists have shown that a number of trace elements in wine (Cu, Zn and Mn) can be an indicator of the region of origin of the wine. Scientists from Australia, New Zealand, the USA, France and Portugal have also obtained interesting results in the identification of wines of different vintages and terroirs. Scientists have shown that the originality of table wines of specific regions and subregions can be determined on the basis of modern highly sensitive methods of analysis (spectroscopic methods for studying compounds using the phenomenon of nuclear magnetic resonance; combined methods with the joint use of NMR and the study of the target differential sensor matrix; fluorescent methods for determining the content of amino acids and amines, methods of cluster analysis, etc.). When determining the terroir for red wines, many researchers in different regions of our planet paid special attention to the Pinot Noir variety. This is due to the fact that for this particular variety, terroir plays a huge role in shaping the style of the future wine. At the Vinoman winery, together with the Odessa National Technological University, a comparative analysis of red table wines Pinot Noir from three terroirs of the southern part of the Odessa region was carried out. In addition, as part of the master's qualification work, an innovative project for the reconstruction of an existing enterprise was proposed, which involves the implementation of the gravitational principle of winemaking. The project takes into account the features of the area, climatic conditions and the range of products. Particular attention was paid to the implementation of all of the above aspects in the technology for the production of high-quality red table wines Pinot Noir. As a result of the work carried out, physical and chemical indicators were studied and a sensory analysis of the wines of the Bolgrad, Izmail and Reni terroirs was carried out. Based on the data obtained, preliminary conclusions were made about the prospects for the production of red table wines Pinot Noir at the Vinoman enterprise from certain terroirs in the south of the Odessa region.

Keywords: innovative technologies, design, terroir, table red wine, Pinot Noir, quality.

«ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ»

Щоквартальний науково-практичний журнал

Редколегією до опублікування приймаються статті, написані **державною мовою**, за наступними науковими напрямками:

- ✓ *енергетика та енергозбереження; енерготехнологія енергоємних галузей промисловості; нетрадиційна енергетика; ресурсозбереження; енергетика та навколишнє середовище;*
- ✓ *тепловикористовуючі установки; моделювання процесів промислового обладнання; процеси та апарати різних галузей промисловості (хімічної, харчової, медичної та ін.);*
- ✓ *застосування ЕОМ в технологічних процесах; автоматизовані системи управління та обробки інформації;*
- ✓ *тепло- і масообмінні процеси та обладнання спеціальної техніки; теплові процеси та кріогенне устаткування медичного призначення;*
- ✓ *електроенергетика; обладнання електростанцій і передача електроенергії;*
- ✓ *економічні аспекти енергетики й промислової екології; комерційний інжиніринг, реінжиніринг та також інших напрямкам на межі різних галузей знань.*

Матеріали до опублікування в кожний наступний номер приймаються до 20 числа останнього місяця попереднього кварталу. Рукописи авторам не повертаються.

Електронна версія статті повинна бути підготовлена у редакторі текстів MS Word for Windows версій 97, XP, 2000 або 2003. Сама стаття повинна бути роздрукована у 2-х примірниках. До матеріалів повинні додаватися експертний висновок про можливість опублікування матеріалів у відкритій пресі та рецензія доктора наук за профілем статті.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ:

Розмір паперу А4 (210х297 мм); ліве і праве поля – 25 мм, верхнє і нижнє – 30 мм; рекомендований шрифт Times New Roman Сут; розмір шрифту – 12; міжрядковий інтервал – 1.

ПОРЯДОК РОЗМІЩЕННЯ МАТЕРІАЛУ:

- безпосередньо під верхньою межею зліва **ВЕЛИКИМИ ЛІТЕРАМИ** друкується УДК статті;
- пропустивши один рядок, по центру друкуються прізвища та ініціали авторів із зазначенням наукових ступенів та посади;
- пропустивши один рядок, по центру напівжирним шрифтом **ВЕЛИКИМИ ЛІТЕРАМИ** друкується назва статті;
- нижче, пропустив одну строку, друкується назва організації, де працюють автори статті;
- після розміщуються ключові слова;
- пропускається один рядок і з абзацу (1,25 см) друкується основний текст, відформатований по ширині сторінки;
- перед і після формул і рівнянь має бути відстань в один порожній рядок до тексту з інтервалом 1;
- формули і рівняння повинні бути вирівняні по центру;
- номери формул і рівнянь повинні бути вирівняні по правому краю;
- розмір шрифту формул і рівнянь для основного тексту – 12 пт.;
- рисунки, схеми і графіки повинні бути виконані в чорно-білому зображенні;
- пропустивши один рядок, приводиться список літератури, оформлений у відповідності до вимог ДСТУ. Згідно вимогам МОН України кількість літературних джерел повинна бути не менш за 12.
- далі розміщується транслітерація списку літератури;
- у кінці статті на трьох мовах (українська, російська та англійська) повинні бути надруковані УДК, автори, назва і анотація. Мінімальна кількість символів кожної анотації – 1800 знаків.

Окремо в редколегію подаються відомості про авторів з їх адресами Email.

СТАТТІ, ОФОРМЛЕНІ НЕ ВІДПОВІДНО ДО ВИМОГ, РЕДКОЛЕГІЯ НЕ РОЗГЛЯДАЄ ТА НЕ РОЗМІЩУЄ У ЖУРНАЛІ

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ
Україна, 61002,
Харків-2, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ», редколегія журналу «Інтегровані технології та енергозбереження»,
технічний редактор: к.техн.н., професор Горбунов К.О.

Тел. (057) 707-69-58.
Факс (057) 720-22-95.
Email: gor.kona2016@gmail.com

**НА ЖУРНАЛ ВІДКРИТО ПЕРЕДПЛАТА
В ПОШТОВИХ ВІДДІЛЕННЯХ УКРАЇНИ**

Індекс видання: 22786
Індекс видання: 46738 – тільки для Донецька та Луганська

Наукове видання

Щоквартальний науково-практичний журнал

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

2'2023

Технічний редактор *К. О. Горбунов*

Підп. до друку 01.06.2023 р. Формат 60 × 84 1/8. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 8,2. Наклад 300 пр. 1-й з-д 1–50.
Зам. № . Ціна договірна.

Видавець і виготовлювач
Видавничий центр НТУ «ХПІ»,
вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5478 від 21.08.2017 р.