

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Серія: "Нові рішення в сучасних технологіях"

№ 53 (1274) 2017

Збірник наукових праць

Видання засновано у 1961 р.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274) – 190 с.

Державне видання

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України

КВ №5256 від 2 липня 2001 року

Збірник виходить українською, російською та англійською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затвердженого рішенням Атестаційної колегії МОН України щодо діяльності спеціалізованих вчених рад, від 15 грудня 2015 р. Наказ № 1328 (додаток 8) від 21.12.2015 р.

Координаційна рада:

Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);

К. О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);

А. П. Марченко, д-р техн. наук, проф.; Є. І. Сокол, член-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф.; Є. Є. Александров, д-р техн. наук, проф.; А. В. Бойко, д-р техн. наук, проф.; Ф. Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; М. Д. Годлевський, д-р техн. наук, проф.; А. І. Грабченко, д-р техн. наук, проф.; В. Г. Данько, д-р техн. наук, проф.; В. Д. Дмитриєнко, д-р техн. наук, проф.; І. Ф. Домнін, д-р техн. наук, проф.; В. В. Єпіфанов, канд. техн. наук, проф.; Ю. І. Зайцев, канд. техн. наук, проф.; П. О. Качанов, д-р техн. наук, проф.; В. Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.; С. І. Кондрашов, д-р техн. наук, проф.; В. І. Кравченко, д-р техн. наук, проф.; Г. В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.; О. К. Морачковський, д-р техн. наук, проф.; В. І. Ніколаєнко, канд. іст. наук, проф.; П. Г. Перерва, д-р екон. наук, проф.; В. А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.; М. І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.; В. Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.; Г. М. Сучков, д-р техн. наук, проф.; Ю. В. Тимофієв, д-р техн. наук, проф.; М. А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: Є. І. Сокол, член-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний секретар: Р. С. Томашевський, канд. техн. наук, доц.,

С. І. Меньшикова, канд. фіз.-мат. наук.

Члени редколегії: Л. Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф.; В. Г. Данько, д-р техн. наук, проф.; В. Т. Долбня, д-р техн. наук, проф.; В. Я. Заруба, д-р техн. наук, проф.; В. Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.; Б. В. Кліменко, д-р техн. наук, проф.; О. С. Куценко, д-р техн. наук, проф.; Г. І. Львов, д-р техн. наук, проф.; П. Г. Перерва, д-р екон. наук, проф.; М. І. Погорелов, канд. екон. наук, проф.; Л. Г. Раскін, д-р техн. наук, проф.; Р. Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф.; В. І. Шустіков, д-р техн. наук, проф.; О. Ю. Заковоротний, канд. техн. наук, доц.; О. О. Ларін, канд. техн. наук, доц.; В. В. Куліченко, канд. техн. наук, доц.

*Вісник Національного технічного університету «ХПІ», серія «Нові рішення в сучасних технологіях», індексується в наукометричних базах **WorldCat**, **Google Scholar**, **Index Copernicus** і включений у довідник періодичних видань бази даних **Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA)**.*

Рекомендовано до друку вченою радою НТУ «ХПІ»

Протокол № 11 від «22» грудня 2017 р.

© Національний технічний університет «ХПІ», 2017

NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY
“KHARKIV POLYTECHNIC INSTITUTE”

BULLETIN

**OF THE NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY
“KHARKIV POLYTECHNIC INSTITUTE”**

Series: " New solutions in modern technologies"

№ 53 (1274) 2017

Collected Works

The publication was founded in 1961

Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, 53 (1274), 190 p.

State edition

Certificate of State Committee of Ukraine for Information Policy KB №5256 from July 2, 2001

The collection is published in Ukrainian, Russian and English.

Bulletin of the National Technical University "KhPI" added to the "List of scientific professional publications of Ukraine, which can be published results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences", approved by the Certifying Board of MES of Ukraine on the activity academic councils, December 15, 2015 . Order number 1328 (appendix 8) of 12.21.2015 p.

Coordinating Board:

L. L. Tovazhnyansky, Dr. Tech. Sci., Prof. **(chief);**

K. A. Gorbunov, PhD. Tech. Sci., доц. **(secretary);**

A. P. Marchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; Ye. I. Sokol, member NAS of Ukraine, Dr. Tech. Sci., Prof.; E. E. Aleksandrov, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. V. Boyko, Dr. Tech. Sci., Prof.; F. F. Gladkiy, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. D. Godlevskiy, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. I. Grabchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. G. Danko, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. D. Dmitrienko, Dr. Tech. Sci., Prof.; I. F. Domnin, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. V. Epifanov, PhD. Tech. Sci., Prof.; Yu. I. Zaytsev, PhD. Tech. Sci., Prof.; P. A. Kachanov, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. B. Klepikov, Dr. Tech. Sci., Prof.; S. I. Kondrashov, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. I. Kravchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; G. V. Lisachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.; O. K. Morachkovsky, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. I. Nikolaenko, PhD. Hist. Sci, Prof.; P. G. Pererva, Dr. Econ. Sci., Prof.; V. A. Pulyaev, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. I. Rishchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. B. Samorodov, Dr. Tech. Sci., Prof.; G. M. Suchkov, Dr. Tech. Sci., Prof., Yu. V. Timofeev, Dr. Tech. Sci., Prof., M. A. Tkachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.

Editorial Board:

Editor: Ye. I. Sokol, member NAS of Ukraine, Dr. Tech. Sci., Prof.

Secretary: R. S. Tomashevskiy, PhD. Tech. Sci.

S. I. Menshikova, PhD. Phys.-Math. Sci.

Members of the editorial board: L. L. Bragina, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. G. Danko, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. T. Dolbnya, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. Y. Zaruba, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. B. Klepikov, Dr. Tech. Sci., Prof.; B. V. Klymenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. S. Kutsenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; G. I. Lvov, Dr. Tech. Sci., Prof.; P. G. Pererva, Dr. Econ. Sci., Prof.; N. I. Pogorelov, PhD. Econ. Sci, Prof.; L. G. Raskin, Dr. Tech. Sci., Prof.; R. D. Sytnik, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. I. Shustikov, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. U. Zakovorotnij, PhD. Tech. Sci.; A. A. Larin, PhD. Tech. Sci.; V. V. Kulichenko, PhD. Tech. Sci.

Bulletin of the National Technical University "KPI" series "New solutions in modern technologies," scientometric databases indexed in WorldCat, Google Scholar, Index Copernicus and included in the directory of periodicals database Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Recommended for publication by the Academic Council of NTU "KhPI"
Protocol number 11 of December, 22, 2017

© National Technical University "KhPI", 2017

УДК 621.774

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.01

МИНИМИЗАЦИЯ ВЕЛИЧИНЫ ОСЕВЫХ УСИЛИЙ НА СТАНАХ ХПТ

С. В. ПИЛИПЕНКО

Кафедра теории, технологии и автоматизации металлургических процессов Никопольского факультета НметАУ, Никополь, УКРАИНА
e-mail: 44-08@i.ua

АННОТАЦИЯ *Цель.* Дальнейшее развитие метода расчета кинематических параметров процесса деформации труб в станах холодной пильгерной валковой прокатки труб с целью уменьшения величины осевых усилий. *Методика.* В основу развития метода расчета кинематических параметров процесса деформации труб в станах холодной пильгерной валковой прокатки труб положен новый метод выбора рационального соотношения значений принудительного катающего радиуса и радиуса бочки вала стана КРВ (метод минимума работ). *Результаты.* В статье рассмотрены основные известные на данный момент зависимости, которые применяются для расчета величины естественного катающего радиуса, радиуса бочки валков, рассмотрены также основные способы, служащие для снижения величины осевых усилий на станах ХПТ. Предложен новый метод расчета кинематических параметров процесса деформации труб в станах холодной пильгерной валковой прокатки труб (метод минимума работ). На основе результатов промышленной эксплуатации метода сделан вывод о его действенности. *Научная новизна.* На основе известных зависимостей предложено развитие метода расчета рационального соотношения принудительного катающего радиуса калибра и радиуса бочки валков станов холодной прокатки труб, базирующееся на глубоком анализе осевых усилий, определяемых исходя из всех основных параметров процесса. *Практическая значимость.* Предложенный метод позволяет оптимизировать не только максимальные величины осевых усилий при прямом и обратном ходах клетки, но также интенсивность их распределения вдоль конуса деформации. Описанный метод был применен при расчете ряда калибровок для прокатки труб из титановых сплавов на стане КРВ-25.

Ключевые слова: холодная пильгерная прокатка; пластическая деформация; кинематика процесса деформации; величина осевых усилий.

MINIMIZING THE VALUE OF AXIAL FORCES IN THE COLD TUBE ROLLING MILLS

S. V. PILIPENKO

Department of the theory, technology and automatization of the metallurgical processes in the Nikopol faculty of the National metallurgical Academy of Ukraine, Nikopol, UKRAINE

ABSTRACT *The aim.* Subsequent development of procedure for calculation of the kinematic parameters of the process of tube deformation in the cold tube pilger roll rolling mills with purpose of decreasing the value of axial forces. *Methods.* The new method (procedure) for the choice of the rational relationship of values of the forced rolling radius and the roll barrel radius in the mill КРВ (method of the work minimum) had been assumed as the basis of development of the procedure for calculating the kinematic parameters of the tube deformation process in the cold tube pilger roll rolling mills. *The outcome.* The main dependencies known for now, which are used for calculating the value of the natural rolling radius and the roll barrel radius had been considered in the present paper, as well as the main practice used for decreasing the value of axial forces in the CTR mills. A procedure had been proposed for calculating the kinematic parameters of the tube deformation process in the mills of the cold tube pilger roll rolling (the method of the work minimum). Basing on the outcomes of industrial exploitation of the given method one drew the conclusion as to effectiveness of the proposed procedure. *The scientific novelty.* Basing on existing dependencies, the development of procedure had been proposed for calculating the rational relationship of the forced rolling groove radius and the roll barrel radius in the cold tube rolling mills. The procedure is based on the intimate analysis of axial forces, which are determined proceeding from all the basic parameters of the process. *The practical importance.* The given method allows optimizing not only the maximum values of axial forces at the direct and reverse stroke of the stand, but also the intensity of forces distribution along the cone of deformation. The method (procedure) had been used while calculating a number of roll pass designs for rolling tubes of titanium alloys in the mill КРВ-25.

Keywords: cold pilger rolling; plastic deformation; kinematics of deformation process; value of axial forces.

Вступление

Деформация трубы в станах пильгерной прокатки совершается в непрерывно изменяющемся мгновенном очаге деформации (МОД), который движется вдоль неподвижно зажатого конуса деформации [1-3]. При этом, кинематические условия деформации создаются искусственно. Они задаются

зависимостью величины принудительного катающего радиуса (начального радиуса ведущей шестерни, рис.1) от радиуса бочки калибра. Катающий радиус следует определять, исходя из условия отсутствия осевых сил. Рациональным катающим радиусом следует считать тот, при котором скольжение металла по поверхности калибра будет минимальным [4-7]. Такой радиус принято называть естественным

катающим радиусом. Чем больше разница между величинами естественного и принудительного катающих радиусов, тем большие осевые силы действуют на конус деформации и оправку. Это негативным образом влияет на качество труб, увеличивает расход инструмента и повышает температуру металла в мгновенном очаге деформации [6-8]. В определённых случаях процесс ХПТ вообще становится невозможным.

Цель работы

Дальнейшее развитие метода расчета кинематических параметров процесса деформации труб в станах холодной пильгерной валковой прокатки труб с целью уменьшения величины осевых усилий.

Анализ исследований

Как видно из рис. 1а, возвратно-поступательное движение клетки относительно конуса деформации, одновременно с вращательным движением валков с калибрами, в станах ХПТ задается движением ведущей шестерни по шестеренной рейке. При этом величина катающего радиуса, во всех сечениях конуса деформации, равна величине начального радиуса ведущей шестерни ($\rho_{ш}$). То-есть, она задается принудительно и по своей величине должна равняться естественной величине катающего радиуса, необходимой для данного случая прокатки во всех сечениях конуса деформации (рис. 1 б, $\rho_{к.е.}$).

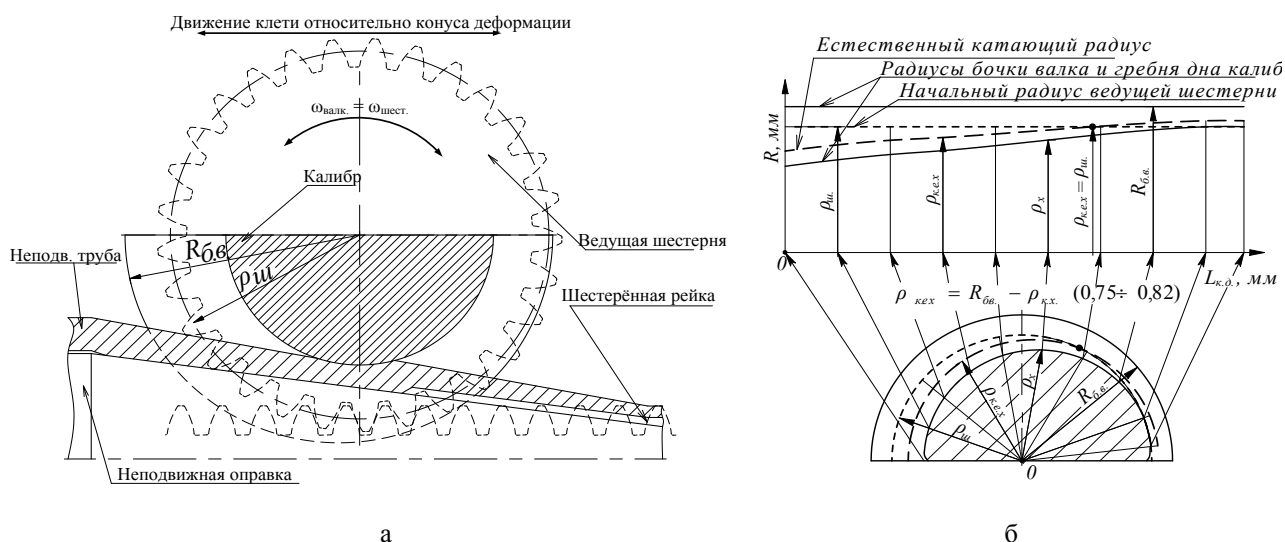


Рис. 1 – Схема привода клетки станков ХПТ (а) и распределение принудительного и естественного катающих радиусов вдоль конуса деформации (б)

Определение рациональных параметров ведущей шестерни дополнительно осложняется тем, что радиус гребня калибра меняется вдоль конуса деформации, меняется и естественный катающий радиус, тогда как радиус ведущей шестерни остается постоянным (рис. 1). При $\rho_{ш} > \rho_{к.е.}$ зона опережения увеличивается, при $\rho_{ш} < \rho_{к.е.}$ наблюдается обратная зависимость [3, 6].

В одном и том же сечении конуса деформации величина естественного катающего радиуса для прямого и обратного хода разная [6]. Наиболее простым является решение путем установки среднего радиуса ведущей шестерни для прямого и обратного ходов [5, 6]. Большое влияние на осевые усилия имеет степень заполнения ручья калибра, которая, в свою очередь, зависит от развалки калибра, условий трения и др. С учетом того, что приведенные величины сильно меняются в зависимости от величин подачи, поворота и др. [3-10], окончательно предложено

определять катающий радиус по упрощенным зависимостям типа [4, 6-9]:

$$D_k \approx D_i - 0.75 \cdot D_p; \quad R_k \approx R_i - 0.7 \frac{D_p}{2}; \quad (1-2)$$

$$D_k = D_i - 0.75 \cdot D_p; \quad R_k \approx R_i - \frac{3}{4} H, \quad (3-4)$$

где R_i и D_i – идеальные радиус и диаметр валка; D_p – диаметр калибра; H – глубина ручья калибра.

В практике прокатки подбор диаметров шестерен тоже производится по формулам, подобным приведенным в [4, 6-9]:

$$D_{ш} = D_0 \cdot k \cdot (D_3 + D_7) \cdot 0.45; \quad D_{ш} = D_0 \cdot (D_3 + D_7) \cdot 0.35. \quad (5-6)$$

Здесь D_z и D_m - диаметры заготовки и трубы; D_0 - диаметр бочки калибра; $k = 0,7-0,9$ - поправочный эмпирический коэффициент.

Фирмой Маннессман-Мейер предложена методика расчета параметров ведущей шестерни и калибра (метод SKW) в зависимости от коэффициента скольжения по формуле:

$$F_{SL} = \frac{D_W - D_R}{(D_L + D_F)0,45}, \quad (7)$$

где F_{SL} - коэффициент скольжения (0,7-0,9); D_W - диаметр валков [мм]; D_R - начальный диаметр шестерни [мм]; D_L - наружный диаметр заготовки [мм]; D_F - наружный диаметр готовой трубы [мм].

Изменение величины радиуса ведущей шестерни приводит к значительному изменению не только величины, но и знака осевой силы во всех сечениях вдоль конуса деформации (рис. 2).

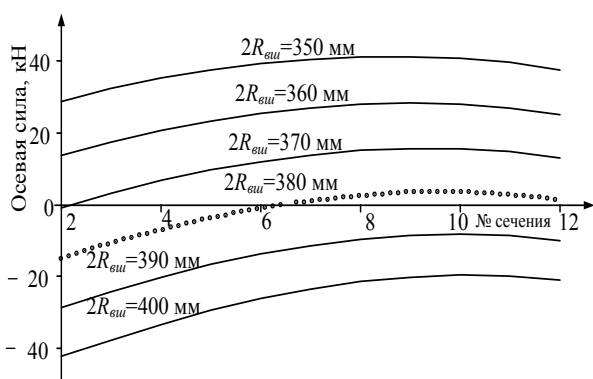


Рис. 2 - Влияние величины радиуса ведущей шестерни на интенсивность распределения величины осевых сил в МОД вдоль конуса деформации (ХПТ-75, маршрут - 85x14,5-60x7, сплав Gr 2, $m = 6$ мм)

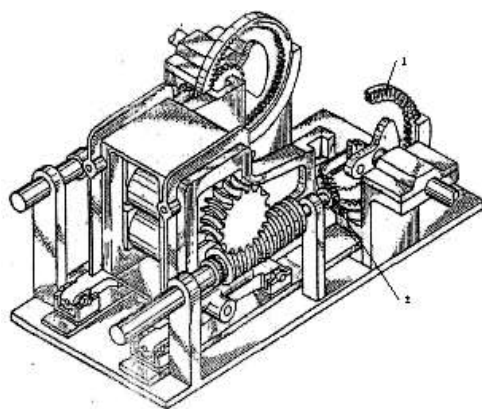
Для снижения величины осевых усилий предложен ряд конструктивных решений [10-11]:

1. Перемещение рейки в направлении движения клетки с целью уменьшения значения относительной скорости.
2. Применение червячного механизма привода клетки (рис. 3, а).
3. Изменение скорости вращения валков гидроцилиндрами (рис. 3, б).
4. Эксцентричная установка обычных шестерен (рис. 4, а).
5. Применение ведущих шестерен с радиусом начальной окружности, изменяющимся по логарифмическому закону (рис. 4, б).
6. Применение регулируемого рычажного механизма привода перемещения клетки (типа ХПТР).
7. Использование реечно-зубчатого привода валков с изменяющимся шагом и наклоном зубьев неподвижной зубчатой рейки.

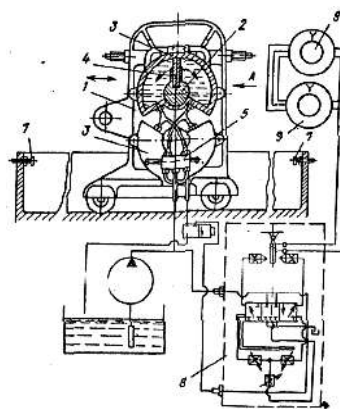
Основной материал

В настоящее время наиболее распространенным способом оптимизации величины осевых усилий является заложенная в конструкцию клетки стана возможность изменять не только диаметр ведущей шестерни, но также и диаметр бочки валки (рис. 5).

Столь простое решение позволяет более точно создавать необходимые кинематические условия процесса ХПТ, минимизируя таким образом величину осевых усилий. Однако сама конструкция станов (применение полимерных зажимных кулачков) требует более точного расчета величины катающего радиуса. Автором работы в соавторстве предложен [5, 12] метод расчета рационального соотношения принудительного катающего радиуса калибра и радиуса бочки валков станов холодной прокатки труб, базирующийся на глубоком анализе осевых усилий, определяемых на основе всех основных параметров процесса (метод минимума работ).

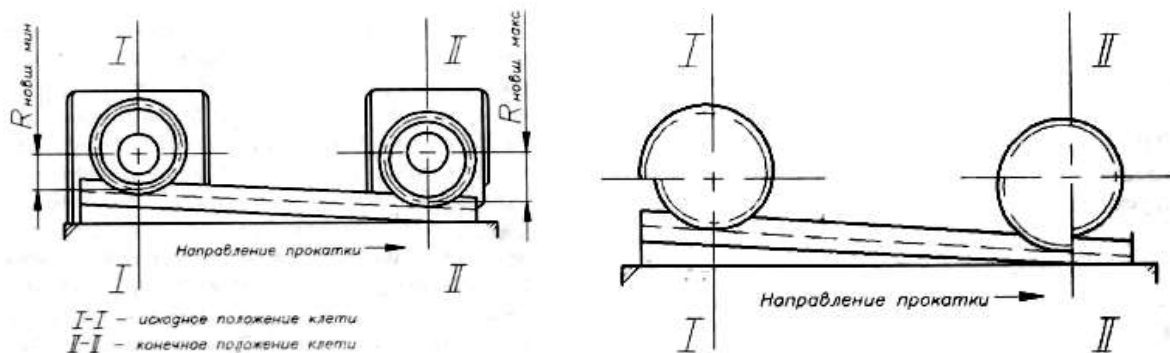


а



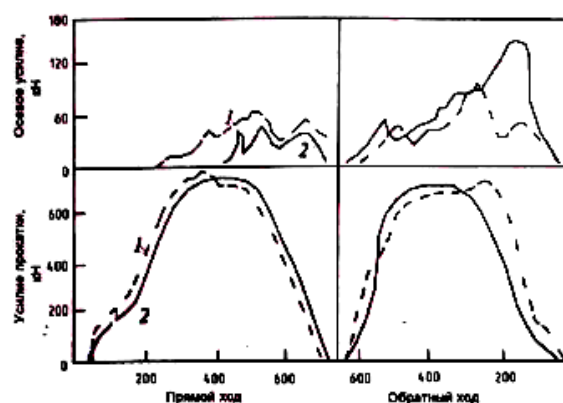
б

Рис. 3 - Стан холодной прокатки с червячным механизмом привода (а), с возможностью изменять скорость вращения валков гидроцилиндрами (б) [11]



а

б



в

Рис. 4 - Схема работы стана с эксцентричными шестернями (а), с радиусом начальной окружности, изменяющимся по логарифмическому закону (б), осциллограмма осевых и вертикальных усилий при прокатке трубы из стали X18H10T с 108х6,5 до 76х3,5 мм (в): 1 - обычные шестерни; 2 - эксцентричные шестерни [10]

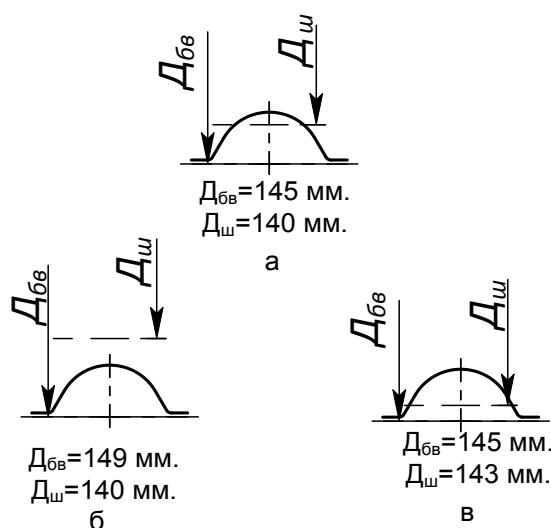


Рис. 5 - Изменение места прохождения катающего диаметра (равного $D_{ш}$) относительно поперечного сечения ручья калибра при изменении диаметра бочки вала ($D_{бв}$) и диаметра ведущей шестерни ($D_{ш}$) (сечение зоны калибровки калибра стана КРВ-25, маршрут 8,9х0,75-6, 35х0,44 мм)

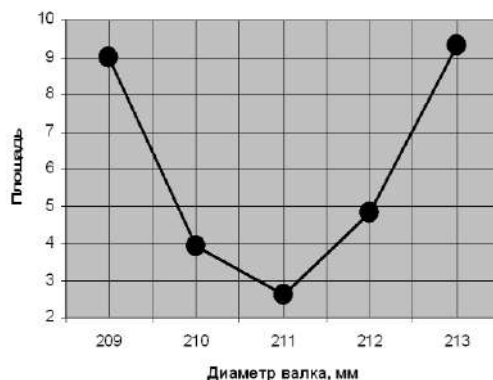


Рис. 6 - Зависимость величины суммы модулей площадей криволинейных трапеций (образованных функциями изменения осевых усилий) от диаметра калибра при использовании шестерни диаметром 196 мм (маршрут 26х1,7-19,05х0,99, КРВ -25)

Он включает следующие основные шаги [5,12]:

- рассчитываем калибровку, все параметры деформации и изменение механических свойств металла и, как результат, осевое усилие при прямом и обратном ходах для расчетных контрольных сечений рабочего конуса;
- находим для прямого и обратного хода площадь криволинейных трапеций, образованных функциями значений осевых усилий;
- суммируем модули значений вышеуказанных площадей (далее "сумма площадей");
- изменяя радиус валков, находим минимум значения величины площадей вышеуказанных криволинейных трапеций.

Данный метод был применен при расчете рационального радиуса валка стана КРВ -25 при прокатке трубы по маршруту 26х1,7-19,05х0,99.

При прокатке труб по вышеуказанному маршруту было отчетливо видно, что процесс прокатки протекал устойчиво без видимого воздействия осевых сил на стержень оправки и патрон подачи.

Выводы

В работе исследованы основные конструктивные решения, применяемые для снижения величины осевых усилий в станах ХПТ. Рассмотрен новый метод выбора рационального соотношения значений принудительного катающего радиуса и радиуса бочки валка стана КРВ. Ряд экспериментальных прокаток в заводских условиях на валках, радиус бочки которых определяли по такому методу, показал, что процесс прокатки протекал устойчиво без видимых воздействий осевых сил. Следует заметить, что описанный "интегральный метод" (или метод «метод минимума работ») позволяет учитывать не только максимальные величины осевых усилий, но также интенсивность их распределения вдоль конуса деформации. Данный метод был применен при расчете ряда калибровок для прокатки труб из титановых сплавов на стане КРВ-5.

Список литературы

1. **Ning, A.** Finite Element Analysis of Rolling Process for Pilger Mill / **A. Ning, H. Liu** // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Issue 881-883. – p.1420. – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.1420.
2. **Nakanishi, H.** 3D simulations for cold pilgering process by explicit FEM / **H. Nakanishi, S. Toyoshima, M. Harada, A. Honda** // *10th International Conference on Computational Plasticity COMPLAS X*. – 2009. – Barcelona, Spain. CIMNE.
3. **Harada, M.** Simulation of Cold Pilgering Process by a Generalized Plane Strain FEM / **M. Harada, A. Honda, S. Toyoshima** // *Journal of ASTM International*. – 2005. – vol. 2, 3.– p. 233-247. – doi: 10.1520/JAI12334.
4. **Тетерин, П. К.** Теория периодической прокатки / **П. К. Тетерин**. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
5. **Григоренко, В. У.** Расчет оптимального соотношения радиусов калибра и валка станов холодной прокатки труб / **В. У. Григоренко, С. В. Пилипенко** // *Сталь*. – 2012. – №8. – С. 37-39.
6. **Шевакин, Ю. Ф.** Калибровка и усилия при холодной прокатке труб / **Ю. Ф. Шевакин**. – М: Металлургиздат, 1963. – 269 с.
7. **Орро, П. И.** Производство стальных тонкостенных труб: [Монография] / **П. И. Орро, Я. Е. Осада**. – М. Харьков: Металлургиздат, 1951. – 416 с.
8. **Фролов, В. Ф.** Холодная пильгерная прокатка труб / **В. Ф. Фролов, В. Н. Данченко, Я. В. Фролов**. – Днепропетровск: Пороги, 2005. – 255 с.
9. **Гриншпун, М. И.** Станы холодной прокатки труб / **М. И. Гриншпун, В. И. Соколовский**. – М: Машиностроение, 1967. –239 с.
10. **Филатов, А. А.** Способы снижения осевых усилий на станах ХПТ / **А. А. Филатов, О. В. Соколов, Е. В. Лагошин, А. Г. Ушаков, А. И. Целиков** // *Производство проката*. – 2014. – №12. – С. 21-23.
11. **Данченко, В. М.** Аналіз механізмів зниження вісьових сил на станах ХПТ / **В. М. Данченко, В. Т. Вишинський, А. В. Сьомічев, Я. В. Фролов** // *Металургическая и горнорудная промышленность*. – 2007. – №1. – С. 46-49.
12. **Пилипенко, С. В.** Развитие метода расчета рационального соотношения величин принудительного и естественного катающего радиуса калибра станов холодной прокатки труб / **С. В. Пилипенко** //

Обработка материалов давлением. - № 4 (37): У 36. наук. праць. - Краматорськ, 2013. - С. 165 – 167.

Bibliography (transliterated)

1. Ning, A., Liu, H. Finite Element Analysis of Rolling Process for Pilger Mill. *Advanced Materials Research*; 2014, **881-883**, 1420 – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.1420.
2. Nakanishi, H., Toyoshima, S., Harada, M., Honda, A. 3D simulations for cold pilgering process by explicit FEM. *10th International Conference on Computational Plasticity COMPLAS X*, 2009, Barcelona, Spain. CIMNE.
3. Harada, M., Honda, A., Toyoshima, S. Simulation of Cold Pilgering Process by a Generalized Plane Strain FEM. *Journal of ASTM International*, 2005, **2**, 3, 233-247. – doi: 10.1520/JAI12334.
4. Teterin, P. K. Teoriya periodicheskoy prokatki. M.: Metallurgiya, 1978. 256 s.
5. Grigorenko, V. U., Pilipenko, S. V. Raschet optimal'nogo sootnosheniya radiusov kalibra i valka stanov kholodnoj prokatki trub. *Stal*, 2012, **8**, S.37 – 39.
6. Shevakin, Yu. F. Kalibrovka i usiliya pri kholodnoj prokatke trub. M.: Metallurgizdat, 1963, 269 s.
7. Orro, P. I., Osada, Ya. Ye. Proizvodstvo stalnykh tonkostennykh trub: Monografiya [Manufacture of the steel thin-walled tubes: Monography]. M., Kharkov: Metallurgizdat, 1951. 416 s.
8. Frolov, V. F., Danchenko, V. N., Frolov, Ya. V. Kholodnaya pil'gernaya prokatka trub. Dnepropetrovsk: Porogi, 2005, 255 s.
9. Grinshpun, M. I., Sokolovskiy, V. I. Stany Kholodnoj prokatki trub. M.: Mashinostroyeniye, 1967, 239 s.
10. Filatov, A. A., Sokolov, O. V., Lagoshin, Ye. V., Ushakov, A. G., Tselikov, A. I. Sposoby snizheniya osevykh usilij na stanakh CTR. *Proizvodstvo prokata*, 2014, **12**, S. 21–23.
11. Danchenko, V. M., Vyshynskiy, V. T., Sjomichev, A. V., Frolov, Ya. V. Analiz mekhanizmv znyzhennya visiovykh syl na stanakh CTR. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*, 2007, **1**, S.46 – 49.
12. Pilipenko, S. V. Ravitiye metoda rascheta ratsional'nogo sootnosheniya velichin prinuditelnogo i yestestvennogo katayushchego radiusa kalibra stanov kholodnoj prokatki trub. *Obrabotka materialov davleniyem*, N 4 (37): Zb. nauk. prats', Kramators'k, 2013, S. 165 – 167.

Сведения об авторах (About authors)

Пилипенко Станислав Владимирович - кандидат технических наук, доцент кафедры теории, технологии и автоматизации металлургических процессов Никопольского факультета Института интегрированных форм обучения НметАУ, Никополь, Украина; e-mail: 44-08@i.ua.

Stanislav Pylypenko - candidate in engineering sciences, assistant professor in department of the theory, technology and automatization of the metallurgical processes in the Nikopol faculty of the Institute of integrated teaching forms of the National metallurgical Academy of Ukraine, NmetAU, Nikopol, Ukraine; e-mail: 44-08@i.ua.

Пожалуйста, ссылаетесь на эту статью следующим образом:

Пилипенко, С. В. Минимизация величины осевых усилий на станах хпт / **С. В. Пилипенко** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 5-10. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.01.

Please cite this article as:

Pilipenko, S. V. Minimizing the value of axial forces in the cold tube rolling mills. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 5–10, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.01.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Пилипенко, С. В. Мінімізація величини вісьових зусиль на станах ХПТ / **С. В. Пилипенко** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 5-10. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.01.

АНОТАЦІЯ Мета. Подальший розвиток методу розрахунку кінематичних параметрів процесу деформації труб в станах холодної пільгерної валкової прокатки труб з метою зменшення величини вісьових зусиль. **Методика.** В основу розвитку методу розрахунку кінематичних параметрів процесу деформації труб в станах холодної пільгерної валкової прокатки труб покладено новий метод вибору раціонального співвідношення значень примусового катаючого радіуса та радіуса бочки валка стана КРВ (метод мінімуму робіт). **Результати.** У статті розглянуті основні відомі на даний момент залежності, що їх використовують для розрахунку величини природного катаючого радіуса та радіуса бочки валків; розглянуті також основні способи, які служать для зниження величини вісьових зусиль на станах ХПТ. Запропоновано новий метод розрахунку кінематичних параметрів процесу деформації труб в станах холодної пільгерної валкової прокатки труб (метод мінімуму робіт). На основі результатів промислової експлуатації методу зроблено висновок щодо його дійовості. **Наукова новизна.** На основі існуючих залежностей запропоновано розвиток методу розрахунку раціонального співвідношення примусового катаючого радіуса калібру та радіуса бочки валків станів холодної прокатки труб, що базується на глибокому аналізі вісьових зусиль, які визначаються на основі усіх основних параметрів процесу. **Практична значимість.** Запропонований метод дозволяє оптимізувати не тільки максимальні величини вісьових зусиль при прямому та зворотному ходах кліті, але й інтенсивність їх розподілу уздовж конуса деформації. Описуваний метод було використано при розрахунку низки калібровок для прокатки труб з титанових сплавів на стані КРВ–25.

Ключові слова: холодна пільгерна прокатка; пластична деформація; кінематика процесу деформації; величина вісьових зусиль.

Поступила (received) 05.12.2017

УДК 621.319.7.001

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.02

ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИМПУЛЬСНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ЗАРЯДКИ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ АЭРОЗОЛЯ

Д. С. ПУСТОВОЙ, И. М. ЧЕБЕРЯЧКО

Государственный ВУЗ «Национальный горный университет», Днепр, УКРАИНА
email: pustovoi.d.s@gmail.com

АННОТАЦИЯ Проанализированы вопросы процессов электроионизации при использовании импульсного коронного разряда, а также предложена система коронирующих электродов типа «острие – сетка». Установлена зависимость концентрации аэроионов от расстояния до ионизатора, позволяющая устанавливать заданный ионный состав для накопления максимально возможной величины заряда на мелкодисперсных частицах, однако скорость воздушного потока ограничивается технологическими параметрами и ее значения определяются в зависимости от условий (конструкции технологического оборудования, типа аспирационной системы и др.), а величина напряжения импульса ограничивается параметрами зарядного устройства при которых исключается «пробой».

Ключевые слова: электроионизация; импульсный коронный разряд; импульсное напряжение; аэрозоль; зарядная камера; коагуляция.

ANALYSIS OF ELECTROIONIZATION PROCESSES WHILE APPLYING PULSE CORONA DISCHARGE TO CHARGE FINELY DISPERSED AEROSOL PHASE

D. S. PUSTOVOI, I. M. CHEBERYACHKO

State HEI "National Mining University", Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT The paper considers problems of electroionization processes while applying pulse corona discharge; in addition, a system of corona producing devices of "point-net" type has been proposed. A dependence of concentration of air ions from distance to ionizer has been determined. The dependence makes it possible to identify the preset ionic composition to accumulate maximum possible charge value within fine-dispersed particles, but the airflow velocity is limited by technological parameters and its values are determined depending on conditions (technological equipment, etc.), and the magnitude of the impulse voltage is limited by the parameters of the charger at which the "breakdown" is excluded. Also on the basis of the studies carried out, a device for generating a high voltage voltage pulse is proposed, which makes it possible to intensify the ionization of the medium in the interelectrode space and at the moments of a pause between the voltage pulses, to ensure the outflow of the ions formed beyond the discharge gap by the moving dust and gas environment.

Key-words: electroionization; pulse corona discharge; pulse voltage; aerosol; charging chamber; coagulation.

Введение

Коронный разряд – вид самостоятельного высоковольтного газового разряда, возникающего в резко неоднородном электрическом поле при превышении напряженностью поля и напряжением на разрядном промежутке начальных значений. Именно коронный разряд используется сегодня в большинстве промышленных высоковольтных электротехнологий. Такими технологиями являются: очистка газовых выбросов от конденсированных частиц в электрофильтрах, технологии получения озона на основе коронного разряда в озонаторах, модификация поверхностей различных материалов, в том числе с целью создания многослойных материалов с различными характеристиками слоев, электросепарация с использованием коронного разряда и др.

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к коронным разрядам. Исследования коронного разряда ведутся в двух направлениях – физические исследования различных коронных

разрядов и их применение для решения технологических задач [1].

Первым промышленным применением коронного разряда была установка для фильтрации паров серной кислоты, созданная Ф.Д. Котреллом [2]. С тех пор фильтрация промышленных газов превратилась в самостоятельную отрасль промышленности. Тепловые электростанции, металлургические и химические предприятия, цементные заводы и многие другие предприятия оборудованы электрофильтрами. Развитие техники фильтрации газов было связано с необходимостью повышения степени очистки газов и уменьшения энергозатрат. Применение короны постоянного тока в электрофильтрах исчерпало возможности повышения эффективности процесса фильтрации. Возросшие требования по очистке производственных выбросов в окружающую среду заставляли искать новые пути повышения эффективности электрофильтров. В настоящее время основной тенденцией является применение импульсных коронных разрядов.

Детальный обзор современного состояния техники электрофильтрации представлен в работе [3].

В последнее время появились новые направления. Например, в работе [4] коронный разряд применен для определения нарушений целостности металлического каната. Широко применяется коронный разряд в электрографии и электростатической печати [5]. Применение коронного разряда для сушки различных материалов позволило получить новую технологию этих процессов [6]. Перспективным остается направление применения коронного разряда для получения и использования озона [7].

Применение импульсных коронных разрядов усложняет источник питания короны. К обычному источнику высокого напряжения добавляется источник импульсного напряжения. Значительное количество промышленных электрофильтров работает при напряжении 40-50 кВ постоянного напряжения. Генерация импульсов более высокого напряжения большой мощности представляет собой сложную задачу. Вопросы создания коротких импульсов высокого напряжения изложены в работах [8-9]. Разрабатываются новые способы генерирования высоковольтных импульсов с регулируемой частотой следования в положительном коронном разряде [10]. В настоящее время основные исследования в области электроочистки газа направлены на системы, включающие в себя большие разрядные промежутки (до 0,5 м) и, как следствие, требующие повышенных напряжений питания как импульсных, так и постоянных.

Во всех перечисленных работах важнейшим элементом является источник импульсного напряжения. Диапазон длительностей импульсов, применяемых в импульсных коронных разрядах, простирается от 10^{-3} до 10^{-9} сек. Требования к длительности импульса, частоте повторения, амплитуде импульса и скорости нарастания фронта для различных применений имеют существенные отличия.

Если обобщить большое количество схем питания импульсных коронных разрядов, то можно определить импульсный коронный разряд как сумму двух разрядов, происходящих в одном разрядном промежутке. Это постоянный коронный разряд, который определяется постоянным напряжением на электродах, и импульсный разряд, который возникает при кратковременном подключении высоковольтного источника. В этом случае источник питания состоит из высоковольтного выпрямителя, который обеспечивает постоянный коронный разряд, и источника повышенного напряжения, который подключается на определенное время через высоковольтный коммутатор.

Параметры высоковольтного импульса будут определяться в основном свойствами коммутатора. В случае импульсного коронного разряда используется

генератор высоковольтных импульсов. В настоящее время существуют системы газоочистки с миллисекундными и микросекундными импульсами. Проводятся исследования по применению наносекундных импульсов. Вопросы создания надежных высоковольтных импульсных систем весьма актуальны на сегодняшний день.

В связи с изложенным, исследование процессов электроионизации пылевого потока и разработка на этой основе способов и средств повышения эффективности улавливания мелкодисперсной пыли является актуальной задачей.

Цель работы

Цель исследований: установить характер изменения концентрации ионов по длине зарядной камеры для создания импульсов униполярного коронного разряда с длительностью и скважностью обеспечивающих максимальный унос ионов за пределы разрядного промежутка.

Изложение основного материала

Исследования проводились в лабораторных условиях на специально созданной для этих целей установке для электроионизации пылегазовой среды (рис. 1), где 1 – металлический трубопровод; 2 – коронирующие электроды; 3 – заземленный электрод; 4 – аспирационный конденсатор; 5 – аппаратный блок для управления импульсным коронным разрядом; 6 – вентилятор; 7 – регулируемый источник питания вентилятора.

В основу экспериментальных исследований положен динамический метод, основанный на измерении параметров ионизации среды по длине зарядной камеры при движении воздушного потока. При этом определялись характеристики процесса ионизации (изменение концентрации ионов по сечению и длине зарядной камеры)

В лабораторной установке имеет место два вида движения заряженных ионов в воздухе: при наличии внешнего электрического поля и при его отсутствии.

Вопросы электроионизации газовой среды при наличии внешнего электрического поля были рассмотрены в работах [11-14]. Поэтому в задачи экспериментальных исследований процессов электроионизации газовой среды входило установление параметров ионизированной среды после выноса ионов за пределы разрядного промежутка в трубопровод и закономерностей изменения концентрации ионов по сечению и длине трубопровода, с целью оценки возможности использования данного вида коронного разряда для зарядки и последующей коагуляции мелкодисперсной фазы аэрозоля. Для измерения концентрации ионов в воздушном потоке использовался аспирационный метод [15,16].

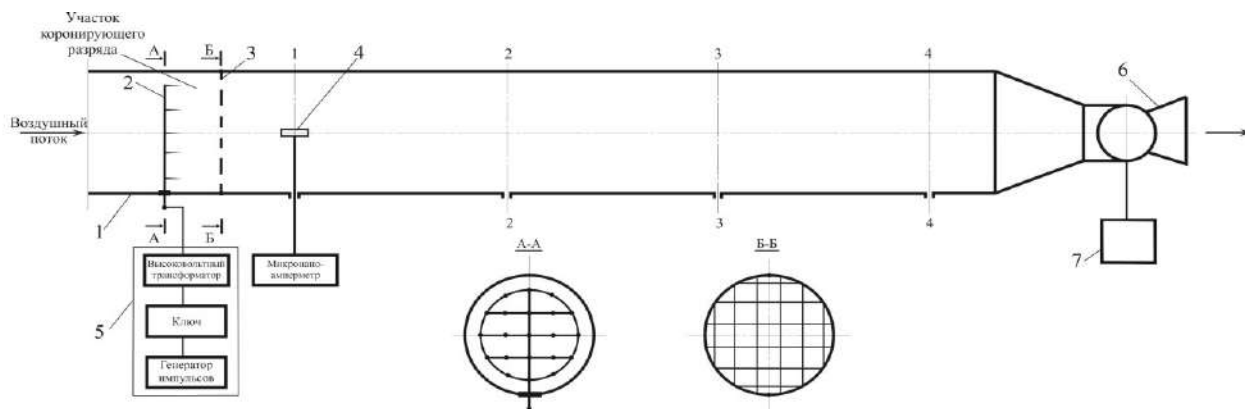


Рис. 1 - Лабораторная установка для исследования электроионизации газовой среды

Для принятого зарядного устройства характерным является неравномерное распределение концентрации ионов и напряженности поля по сечению камеры, а, следовательно, заряд частиц может зависеть от положения их траектории относительно оси камеры. Поэтому, для определения характера распределения ионов по сечению канала, необходимо производить замеры концентраций ионов в нескольких точках по высоте канала путем перемещения аспирационного конденсатора 4 в пределах сечения.

Импульсный коронный разряд на установке создается электродной системой в виде электродных пар, состоящих из игольчатых стержней и расположенной поперек потока воздуха крупноячеистой сеткой. Межэлектродные расстояния находятся в пределах 1...3 см [11].

При работе установки полярность коронирующих электродов меняется в соответствии с поставленными задачами исследований.

Особенностью зарядного устройства используемого в лабораторной модели является то, что во время действия импульса высоковольтного напряжения наблюдается интенсивная ионизация среды в межэлектродном пространстве, а в моменты паузы между импульсами напряжения происходит вынос движущейся пылегазовой средой образовавшихся ионов за пределы разрядного промежутка. Зарядка крупнодисперсной фазы аэрозоля при этом практически происходит только в межэлектродном пространстве в течение времени действия импульсного напряжения. Зарядка мелкодисперсной фазы аэрозоля осуществляется в течение всего времени нахождения частиц, как в межэлектродном пространстве, так и при дальнейшем перемещении пылегазовой среды в трубопроводе, вплоть до перемешивания двух потоков с разноименными ионами [16].

Длительность импульса напряжения для зарядного устройства выбиралась такой, чтобы, с одной стороны, за время его действия полностью происходило насыщение межэлектродного пространства ионами, а с другой - свести к минимуму

стекание ионного тока во время действия импульса на сетку. В таком случае энергия источника высоковольтного напряжения в основном расходуется на насыщение среды ионами и обеспечивается максимальная энергетическая эффективность процесса зарядки. В первом приближении она может быть рассчитана как

$$t_u = c / kE_{cp},$$

где c – расстояние между электродами, м; k – подвижность ионов; E_{cp} – среднее значение напряженности поля в межэлектродном пространстве, В/м.

Выразив напряженность поля через величину напряжения импульса U_i , получим

$$t_u = c^2 / kU_i \quad (1)$$

При известных расстояниях между электродами и величине напряжения импульса, рассчитанная по приведенному выражению длительность импульса напряжения зависит от подвижности ионов. В зависимости от подвижности, ионы принято делить на легкие, средние, и тяжелые. Отрицательно заряженные ионы образуются при присоединении к нейтральной молекуле электрона, причем к электрону примерно через 10^{-7} секунды присоединяется до 3-9 нейтральных молекул, образуя при этом отрицательно заряженный ионный кластер. Положительно заряженные ионы – молекулы у которых, как правило, не хватает одного электрона. Такие молекулы примерно через 10^{-7} секунды присоединяет к себе 4-12 нейтральных молекул, образуя положительно заряженный ионный кластер. Ввиду этого подвижность ионов может изменяться в довольно широких пределах и существенно зависит от времени, прошедшего с момента образования иона. Так, авторами работы [16] установлено, что в непосредственной близости около короны

подвижность ионов в среднем составляет $0,5 \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с), а по мере удаления от разряда она снижается до $0,1 \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с).

В этом случае при подвижности $0,1 \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с) рассчитанная по выражению (1) длительность импульса напряжения для зарядного устройства с расстоянием между электродами 0,005 м при напряжении импульса равном 25 кВ составит $1 \cdot 10^{-4}$ с.

Ввиду сложности распределения концентрации ионов и напряженности электрического поля в камере такой формы аналитическое описание процесса зарядки весьма затруднено. С целью получения математического описания рассмотрим процессы зарядки пыли в близкой по протекающим процессам камере типа "острие - цилиндр".

Процессы зарядки частиц пыли достаточно хорошо изложены в литературе для зарядных камер с протеканием коронного разряда в системе электродов типа «нить - цилиндр» [13], для которых имеется более-менее строгое математическое описание напряженности поля между электродами и распределения ионов в межеэлектродном пространстве.

Для зарядных камер в которых в качестве коронирующих электродов используется острие, процесс зарядки математически достаточно строго описан для 3-х секционных и 2-х секционных [12] плоских зарядных устройствах, в которых заряд частиц слабо зависит от положения их траектории. Для уменьшения осаждения пыли на стенках камеры к сеткам зарядной секции прикладывается переменное напряжение с частотой $f = 100 \dots 800$ Гц. Кроме того, запыленный воздух выпускается полоской по центру зарядной секции, а в остальную часть камеры поступает воздух, предварительно очищенный от пыли с помощью фильтров. Такая конструкция зарядных секций позволяет получить практически по всему объему секций равномерную концентрацию ионов и постоянную напряженность поля, что использовалось авторами [12] для определения концентрации монодисперсных аэрозолей. Ввиду значительной сложности этих камер, применение их нецелесообразно в устройствах для интенсификации улавливания пыли.

Из выражения полученного для системы электродов «нить-цилиндр» [11]

$$E'_r = \sqrt{\frac{I}{2\pi\epsilon_0 k} + \left(E_0 \frac{r_0}{r}\right)^2} - E_0 \frac{r_0}{r},$$

где I – ток на единицу длины коронирующего электрода; r_0 – радиус коронирующего электрода; r – координата точки межеэлектродного пространства; E_0 – критическая напряженность; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость частицы) следует, что во время паузы между импульсами высоковольтного напряжения максимальное значение напряженности электрического поля в межеэлектродном пространстве, обусловленного наличием объемного заряда ионов (при расстоянии между электродами 0,005 м и напряжении импульса равном 25 кВ) наблюдается у наружного электрода и не превышает $0,5 \cdot 10^5$ В/м. При подвижности ионов $0,5 \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с) максимально возможная скорость стекания ионов на заземленный электрод для этого случая составляет 2,5 м/с. Учитывая то, что вне коронного разряда подвижность ионов снижается до $0,1 \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с), а также то, что выражение для определения величины напряженности электрического поля в межеэлектродном пространстве было получено для бесконечно длинного участка разряда, а в предложенной системе электродов длина участка зарядки незначительна, реальная скорость стекания ионов на заземленный электрод будет существенно меньше 2,5 м/с [13]. Это позволяет за время паузы между импульсами напряжения обеспечить практически полный их вынос из межеэлектродного пространства движущимся пылегазовым потоком.

Длительность паузы между импульсами напряжения целесообразно выбирать такой, чтобы обеспечить за это время вынос образовавшихся ионов движущимся пылегазовым потоком за пределы разрядного промежутка. При расположении конца острия непосредственно у сетки и толщине сетки d , длительность паузы в первом приближении может быть определена как

$$t_u = d / V_{cp}$$

где V_{cp} – скорость движения пылегазовой среды, м/с.

Для зарядного устройства с толщиной сетки $3 \cdot 10^{-3}$ м, при скорости движения пылегазовой среды 1 м/с, длительность паузы между импульсами напряжения составит $3 \cdot 10^{-3}$ с [11].

В реальном устройстве параметры импульсного напряжения должны быть уточнены путем поиска максимума потока ионов на контрольный электрод, расположенный в трубопроводе за межеэлектродным пространством по ходу движения пылегазовой среды.

Измерение концентрации ионов производилось по длине канала через каждые 0,5 м.

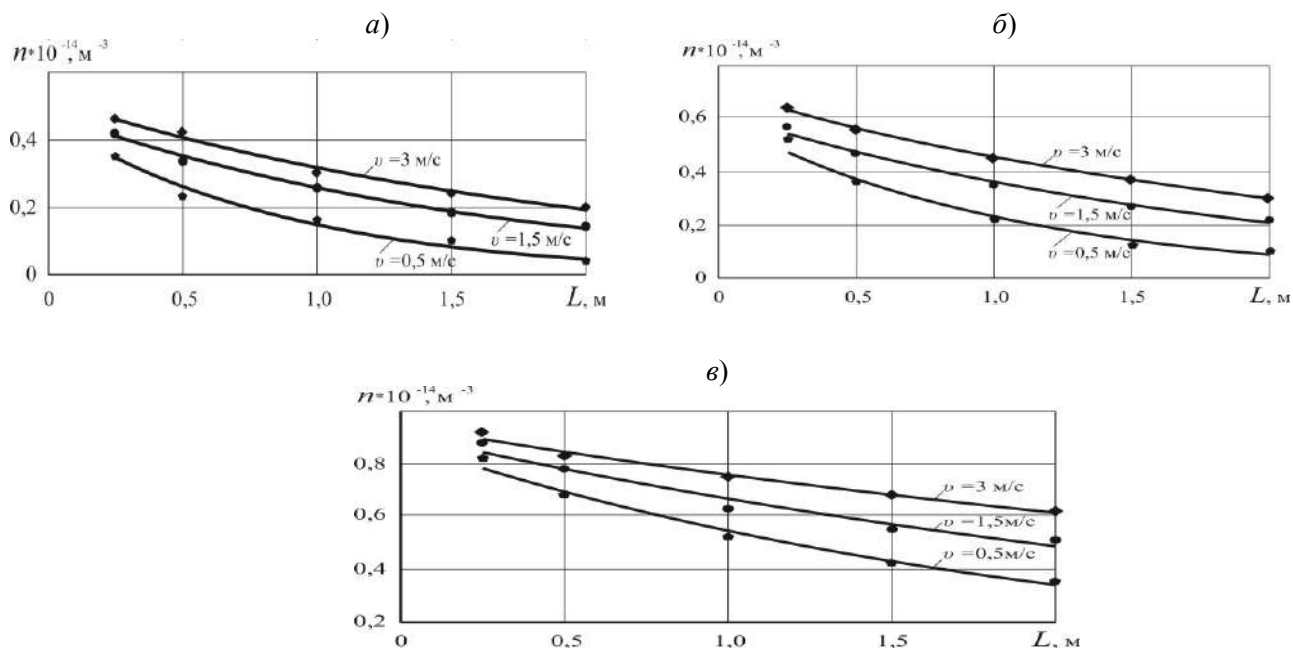


Рис. 2 - Зависимость концентрации ионов n от расстояния до сетки L при напряжении импульса:
а – $U_i = 15 \text{ кВ}$; б – $U_i = 20 \text{ кВ}$; в – $U_i = 25 \text{ кВ}$

При выполнении экспериментальных исследований электроионизации газовой среды в лабораторной установке измерение концентрации ионов производилось в пяти точках по оси камеры. Первая точка выбиралась на расстоянии 0,25 м от сетки, а последующие - располагались по длине канала через каждые 0,5 м. При исследованиях определялась зависимость концентрации ионов n от расстояния до сетки при различной амплитуде ионизирующего напряжения и трех скоростях движения воздушного потока. При этом длительность импульса напряжения составляла 10^{-4} с, а длительность паузы между импульсами напряжения - $3 \cdot 10^{-3}$ с. Результаты измерения концентрации ионов n по оси камеры от расстояния до сетки L при напряжении импульсов а) 15 кВ, б) 20 кВ и в) 25 кВ приведены на рис. 2, из которого видно, что концентрация ионов на участке без внешнего электрического поля по длине равномерно снижается по ходу движения воздушного потока. Это происходит вследствие стекания ионов на стенки канала в результате их диффузии и направленного движения под воздействием электростатического поля объемного заряда потока ионов.

С увеличением скорости воздушного потока наблюдается как увеличение концентрации ионов в начальной точке трубопровода, так и более высокая их концентрация по длине трубопровода, что объясняется увеличением выноса ионов из разрядного промежутка и меньшей продолжительностью их пребывания в трубопроводе.

При увеличении напряжения импульса U_i наблюдается увеличение начальной концентрации ионов n_0 . Судя по уменьшению расстояния между

экспериментальными точками по мере приближения к сетке, начальная концентрация ионов не очень существенно зависит от скорости потока, что свидетельствует о достаточно хорошем выносе ионов за пределы разрядного промежутка при выбранных параметрах импульсов ионизирующего напряжения.

Таким образом, экспериментальные данные, приведенные в виде графиков функций концентрации ионов в зависимости от расстояния до источника ионизации, свидетельствуют о том, что вынос ионов увеличивается с увеличением скорости воздушного потока, а их концентрация увеличивается с увеличением напряжения импульса.

В реальных условиях скорость воздушного потока в каналах аспирационных систем может изменяться в довольно широких диапазонах, что обуславливается увеличением или уменьшением расхода воздуха в отдельных элементах аспирационной системы в связи с нарушением структуры сети воздухопроводов. Снижение расхода воздуха, а следовательно и уменьшение его скорости в каналах аспирационных систем может быть связано с различием между расчетными значениями аэродинамических параметров воздухопроводов и их реальными значениями, которые могут также меняться с течением времени. Кроме того, скорость аспирируемого потока ограничивается технологическими параметрами и ее значения могут определяться в зависимости от конструкции технологического оборудования, типа аспирационной системы и др.

Величина напряжения импульса ограничивается параметрами зарядного устройства, при которых исключается «пробой». Максимальным

значением величины напряжения импульса, при котором не наблюдался «пробой», является 25 кВ.

По мере уменьшения размеров частиц, все большее влияние на их зарядку оказывают диффузионные процессы и при $\rho < 0,1$ мкм процесс зарядки можно считать чисто диффузионным, так как кулоновское поле частиц становится значительно больше величины внешнего поля E_0 . При решении задачи зарядки этих частиц рассматривается диффузия ионов в электрическом поле частицы [14]. При диффузионном механизме зарядки заряд растет во времени неограниченно. Объясняется это тем, что по мере накопления заряда на частице и роста его отталкивающего действия растет градиент концентрации ионов у поверхности частицы за счет сосредоточения изменения концентрации все в более узком слое вблизи поверхности частицы. Однако график функции, описывающей скорость диффузионного процесса зарядки [14] (рис. 3), показывает, что основной заряд частица приобретает в начальный период времени ($n_0 t \leq 2 \cdot 10^7$ с/см³), а далее он изменяется мало. За предельный заряд принимается $A_{пред} = 6,7$ при $n_0 t = 4 \cdot 10^7$ с/см³.

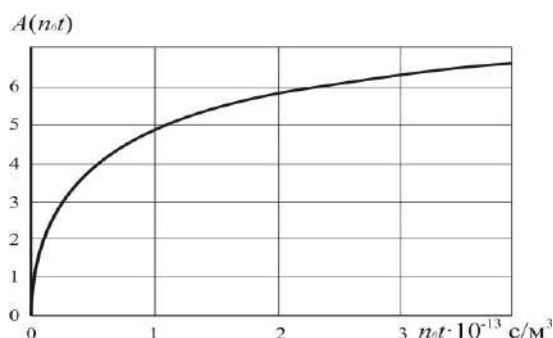


Рис. 3 - График функции описывающей скорость диффузионного процесса зарядки

Заряд частиц в этом случае определяется выражением

$$g = 4\pi\epsilon_0\rho \frac{kT}{e} A(n_0 t), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К; e – заряд иона, Кл; $A(n_0 t)$ – временная функция, характеризующая скорость диффузионного процесса зарядки.

Зависимости концентраций ионов аппроксимировались и определялось эмпирическое соотношение, описывающее влияние расстояния до источника испускания ионов (игольчатого электрода) на объемную концентрацию ионов. Аппроксимация экспериментальных данных производилась уравнением вида

$$n = ae^{-bL} \quad (3)$$

где n – объемная концентрация легких отрицательных аэроионов (см⁻³); L – расстояние до ионизатора, м; a и b – некоторые числовые коэффициенты, значения которых зависят от скорости воздушного потока v и величины напряжения импульса $U_{и}$.

В результате статистической обработки опытных данных получены зависимости величин n от L для различных скоростей воздушного потока и напряжения импульса $U_{и} = 15$ кВ:

$$\text{ - при } v = 0,5 \text{ м/с и } R_2 = 0,97$$

$$n = 4635 \cdot 10^{10} e^{-1,148L}$$

$$\text{ - при } v = 1,5 \text{ м/с и } R_2 = 0,99$$

$$n = 4786 \cdot 10^{10} e^{-0,622L}$$

$$\text{ - при } v = 3,0 \text{ м/с и } R_2 = 0,99$$

$$n = 5178 \cdot 10^{10} e^{-0,494L}$$

Из полученных выражений видно, что коэффициенты a и b изменяются в зависимости от величины v

$$a = 4510 \cdot 10^{10} e^{0,045v}; \quad b = 0,8061 \cdot v^{-0,478} \quad (4, 5)$$

Подставляя (3) и (4) в выражение (2) получим зависимость концентрации ионов n от скорости потока воздуха v и значений L при напряжении импульса 15 кВ.

$$n_{15} = 0,4510 \cdot 10^{14} \cdot \exp(0,045 \cdot v) \cdot \exp(-0,9117 \cdot v^{-0,644} L)$$

Зависимости величин n от L для различных скоростей воздушного потока для величины напряжения импульса равной 20 кВт отличаются от аналогичных зависимостей для 15 кВт величиной коэффициентов и имеют следующий вид при разных коэффициентах корреляции R :

$$\text{ - при } v = 0,5 \text{ м/с и } R_2 = 0,97 \quad n = 6017 \cdot 10^{10} e^{-0,966L}, \quad (6)$$

$$\text{ - при } v = 1,5 \text{ м/с и } R_2 = 0,99 \quad n = 6253 \cdot 10^{10} e^{-0,542L}, \quad (7)$$

$$\text{ - при } v = 3,0 \text{ м/с и } R_2 = 0,99 \quad n = 7003 \cdot 10^{10} e^{-0,427L} \quad (8)$$

Зависимость концентрации ионов n от скорости потока воздуха v и значений L при напряжении импульса 20 кВ, полученная на основании регрессионных уравнений (6) – (8) имеют вид:

$$n_{20} = 0,5782 \cdot 10^{14} \cdot \exp(0,062 \cdot v) \cdot \exp(-0,6877 \cdot v^{-0,462} L)$$

Зависимости величин n от L для различных скоростей воздушного потока для величины напряжения импульса равной 25 кВт отличаются от аналогичных зависимостей для 20 кВт величиной

коэффициентов и имеют следующий вид при разных коэффициентах корреляции R:

$$- \text{при } v = 0,5 \text{ м/с и } R2 = 0,97 \quad n = 8807 \cdot 10^{10} e^{-0,48L} \quad (8)$$

$$- \text{при } v = 1,5 \text{ м/с и } R2 = 0,99 \quad n = 9133 \cdot 10^{10} e^{-0,315L} \quad (9)$$

$$- \text{при } v = 3,0 \text{ м/с и } R2 = 0,99 \quad n = 9448 \cdot 10^{10} e^{-0,217L} \quad (10)$$

При величине напряжения импульса равной 25 кВ, зависимость концентрации ионов n от скорости потока воздуха v и значений L имеет вид:

$$n_{25} = 0,8714 \cdot 10^{14} \cdot \exp(0,078 \cdot v) \cdot \exp(-0,3603 \cdot v^{-0,438} L)$$

Выводы

На основании выполненных исследований установлено, что вынос ионов увеличивается с увеличением скорости воздушного потока, а их концентрация увеличивается с увеличением напряжения импульса, однако скорость воздушного потока ограничивается технологическими параметрами и ее значения определяются в зависимости от условий (конструкции технологического оборудования, типа аспирационной системы и др.), а величина напряжения импульса ограничивается параметрами зарядного устройства при которых исключается «пробой».

Полученные в результате исследований зависимости концентраций аэроионов от расстояния до ионизатора позволяют устанавливать заданную ионную концентрацию, обеспечивающую вынос образовавшихся положительных и отрицательных ионов за пределы этого промежутка.

Список литературы

1. Токарев, А. В. Коронный разряд и его применение / А. В. Токарев. – Бишкек: КРСУ, 2009. – 138 с.
2. Cotrell, F. G. Art of Separating Suspended Particles from Gaseous Bodies. U.S. Patent, 895,729. 1908.
3. Чекалов, Л. В. Экотехника / Л. В. Чекалов. – Ярославль: Русь, 2004. – 424 с
4. Ashmarin, G. V. The estimation of steel rope quality by a corona discharge / G. V. Ashmarin, V. M. Lelevkin, I. A. Niyazaliev, A. V. Tokarev // 5-International Conference Plasma Physics and Plasma Technologies. – Minsk, Belarus, 16-22 September, 2006. – Vol.2. – p. 808–811.
5. Литвинов, В. Е. Применение теории плазмы для исследования физических процессов в электрографии и электростатической печати / В. Е. Литвинов // Прикладная физика, 2002. – № 4. – С. 38–47
6. Balcer, B. E. EHD-Enhanced Drying with Multiple-Wire Electrode / B. E. Balcer, F. C. Lai // Drying Technology. – 2004. – Vol.22, Issue 4. – p. 821–836. – doi:10.1081/DRT-120034265.
7. Коробцев, С. В. Вопросы применения и получения озона / С. В. Коробцев, Д. Д. Медведев, В. Л. Ширяевский // Информационный центр «Озон». – 1997. – № 7 (1). – С. 35–45.

8. Naidis, J. V. Effects of nonlocality on the dynamics of streamers in positive corona discharge / J. V. Naidis // Technical Physics Letters. – 1997. – Vol. 23, Issue 6 – p. 493–495. – doi:10.1088/0022-3727/47/43/435202.
9. Попов, Н. А. Spatial Structure of the Branching Streamer Channels in a Corona Discharge / N. A. Popov // 11 Plasma Physics Reports. – 2002. – Vol.28, Issue 7 – p. 615–623. – doi: 10.1134/1.1494061.
10. Ашмарин, Г. В. О физических механизмах горения линейного коронного факельного разряда / Г. В. Ашмарин, К. С. Ким, А. В. Токарев // Вестник КРСУ. – 2002. – Т. 2. – № 2. – С. 47–52
11. Голинько, В. И. Использование зарядки аэрозоль в поле коронного разряда для интенсификации процессов очистки от пыли аспирационных потоков / В. И. Голинько, Д. С. Пустовой // Геотехнічна механіка: зб. наук. пр. – 2015. – № 122. – С. 253–263.
12. Голинько, В. И. Обоснование параметров процесса зарядки пыли в поле импульсного униполярного коронного разряда / В. И. Голинько, Д. С. Пустовой // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2015. – № 1. – С. 151–156.
13. Пустовой, Д. С. Повышение энергетической эффективности зарядки аэрозоль при очистке воздушного потока от высокодисперсной пыли / Д. С. Пустовой // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2015. – №61(102) – С. 139–151.
14. Мирзабекян, Г. З. Зарядка аэрозоль в поле коронного разряда // Сильные электрические поля в технологических процессах / Г. З. Мирзабекян // – Москва: Энергия, 1969. – С. 20 – 39.
15. Таммет, Х. Ф. Аспирационный метод измерения спектра аэроионов / Х. Ф. Таммет // Ученые записки Тартуского гос. Университета. – 1967. – Вып. 195. – 232 с.
16. Черный, К. А. Модификация спектра аэроионов при ионизации воздуха / К. А. Черный, А. В. Храмов // Вектор науки ТГУ. – 2010. – №4(14). – С. 65–68.

Bibliography (transliterated)

1. Tokarev, A. V. Koronnyiy razryad i ego primenenie [Corona discharge and its application]. Bishkek: KRSU, 2009. – 138 p.
2. Cotrell, F. G. Art of Separating Suspended Particles from Gaseous Bodies. U.S. Patent, 895,729. 1908.
3. Chekalov, L. V. Ecotecnica [Echotechnics]. Yaroslavl: Russia, 2004, 424.
4. Ashmarin, G. V., Lelevkin, V. M., Niyazaliev, I. A., Tokarev, A. V. The estimation of steel rope quality by a corona discharge. 5-International Conference Plasma Physics and Plasma Technologies. – Minsk: Belarus, 2006, 2, 808–811.
5. Litvinov, V. E. Application of the theory of plasma for the study of physical processes in electrography and electrostatic printing [Primenenie teorii plazmyi dlya issledovaniya fizicheskikh protsessov v elektrografii i elektrostatcheskoy pechaty]. Prikladnaya fizika, 2002, 4, 38–47.
6. Balcer, B. E., Lai, F. C. EHD-Enhanced Drying with Multiple-Wire Electrode. Drying Technology, 2004, 4, 821–836. – doi:10.1081/DRT-120034265.
7. Korobtsev, S. V., Medvedev, D. D., Shiriaevski, V. L. Voprosy primeneniya i polucheniya ozona [Issues to apply ozone and produce it]. Informatsionnyi tsentr «Ozon», 1997, 7 (1), 35–45.

8. **Naidis, J. V.** Effects of nonlocality on the dynamics of streamers in positive corona discharge. *Technical Physics Letters*, 1997, **6**, 493-495. – doi:10.1088/0022-3727/47/43/435202.
9. **Popov, N. A.** Spatial Structure of the Branching Streamer Channels in a Corona Discharge. *11 Plasma Physics Reports*. 2002, **28**, 7, 615-623. – doi: 10.1134/1.1494061.
10. **Ashmarin, G. V., Kim, K. S., Tokarev, A. V.** О физических механизмах горения линейного коронного факельного разряда [About physical mechanisms of burning of a linear crown flare discharge], *Vestnik KRSU*, 2002, **2(2)**, 47-52.
11. **Golinko, V. I., Pustovoi, D. S.** Ispolzovanie zaryadki aerorozley v pole koronnogo razryada dlya intensifikatsii protsessov ochistki ot pyili aspiratsionnykh potokov [Aerosol charges within corona charge field to intensify processes of aspiration flows dust extraction]. *Geotekhnichna mekhanika: zbirka naukovykh prats*, 2015, **122**, 253-263.
12. **Golinko, V. I., Pustovoi, D. S.** Obosnovanie parametrov protsessa zaryadki pyili v pole impulsnogo unipolyarnogo koronnogo razryada [Substantiation of dust charge process parameters within a field of pulse unipolar corona charge]. *Metalurgichna ta girnychorudna promyslovist*, 2015, **1**, 151-156.
13. **Pustovoi, D. S.** Povyishenie energeticheskoy effektivnosti zaryadki aerorozley pri ochistke vozdušnogo potoka ot vyisokodispersnoy pyili [Improving power efficiency of aerosol charge in the process of airflow fine-disperse dust purification]. *Zbagachennia korysnykh kopalyn: Naukovo-tekhnichna zbirka*, 2015, **61(102)**, 139-151.
14. **Mirzabekian, G. Z.** Zaryadka aerorozley v pole koronnogo razryada [Aerosol charge within corona charge field]. *Silnye elektricheskie polia v tekhnologicheskikh protsessakh*. – Moskva.: Energia, 1969, 20 – 39.
15. **Tammet, H. F.** Aspiratsionnyy metod izmereniya spektra aeroionov [Aspiration technique for air ion spectrum measurement]. *Uchionye zapiski Tartusskogo gosudarstvennogo universiteta*, Tartu, 1967, **195**, 232.
16. **Chiorny, K. A., Khramov, A. V.** Modifikatsiya spektra aeroionov pri ionizatsii vozduha [Modification of air ion spectrum in the process of air ionization]. *Vektor nauki TGU*, 2010, № **4(14)**, 65-68.

Відомості про авторів (About the authors)

Пустовой Дмитрий Сергеевич – к.т.н., ассистент кафедры основ конструирования механизмов и машин, Государственный ВУЗ «Национальный горный университет», Днепр, Украина; e-mail: pustovoi.d.s@gmail.com.

Dmytro Pustovoi – Ph.D Associate Professor, Department of machinery design fundamentals, State Institution of Higher Education «National Mining University», Dnipro, Ukraine; e-mail: pustovoi.d.s@gmail.com.

Чеберячко Иван Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры горной механики, Государственный ВУЗ «Национальный горный университет», Днепр, Украина; e-mail: cheberiachko.i.m@nmu.one.

Ivan Cheberiachko – Candidate of Technical Science (Ph.D), Associate Professor department of Mining mechanics, State Institution of Higher Education «National Mining University», Dnipro, Ukraine, cheberiachko.i.m@nmu.one.

Пожалуйста, ссылаетесь на эту статью следующим образом:

Пустовой, Д. С. Исследование распределения концентрации ионов при использовании импульсного коронного разряда для зарядки тонкодисперсной фазы аэрозоля / **Д. С. Пустовой, И. М. Чеберячко**, // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 11-18. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.02.

Please cite this article as:

Pustovoi, D. S., Cheberiyachko, I. M. Analysis of electroionization processes while applying pulse corona discharge to charge finely dispersed aerosol phase. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 11–18, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.02.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Пустовой, Д. С. Дослідження процесів електроіонізації під час використання імпульсного коронного розряду для зарядки тонко дисперсної фази аерозолю / **Д. С. Пустовой, І. М. Чеберячко** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 11-18. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.02.

АННОТАЦІЯ Розглянуто питання процесів електроіонізації при використанні імпульсного коронного розряду, а також запропонована система коронуючих електродів типу «вістря - сітка». Встановлено залежність концентрації аероіонів від відстані до іонізатора, що дозволяє встановлювати заданий іонний склад для накопичення максимально можливої величини заряду на дрібнодисперсних частинках. Також на підставі виконаних досліджень запропоновано пристрій для формування імпульсу високовольтної напруги, що дозволяє інтенсифікувати іонізацію середовища в міжелектродному просторі і в моменти паузи між імпульсами напруги забезпечити винос утворених іонів за межі розрядного проміжку пило газів середовищем, що рухається.

Ключові слова: електроіонізація; імпульсний коронний розряд; імпульсна напруга; аерозоль; зарядна камера; коагуляція.

Поступила (received) 05.12.2017

УДК 621.313

doi: 10.20998/2413-4295.2017.53.03

ПРО ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПРОЦЕСІВ СИЛОВОГО ТРАНСФОРМАТОРА І НОРМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ ЕЛЕКТРИЧНИХ МЕРЕЖ

І. В. ХОМЕНКО^{1*}

¹ кафедра «Передача електричної енергії», НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

*email: igor.v.khomenko@gmail.com

АННОТАЦІЯ Наведена математична модель нормальних режимів електричної мережі у вигляді вузлових рівнянь. За допомогою технології векторних вимірювань такі моделі дозволяють контролювати режими в реальному часі і оцінювати реальний стан електричної мережі. Встановлено взаємозв'язок між електромагнітними процесами силового трансформатора і режимами розподільчої електричної мережі. За допомогою системи синхронних вимірювань отримані добові графіки навантаження силового трансформатора. Проведено узагальнений аналіз експериментальних досліджень, встановлено регулюючий і керуючий ефект роботи трансформатора. При використанні теорії векторного і скалярного потенціалів та умови Лоренца отримана нелінійна математична модель електромагнітних процесів силового трансформатора. Встановлена залежність цієї системи рівнянь від зміни магнітної проникності середовища. Встановлено, що необоротні магнітні втрати обумовлені рухом зв'язаних магнітних доменів, тобто зміною магнітної проникності середовища. Проведено узагальнений аналіз теоретичних і експериментальних досліджень.

Ключові слова: електричні мережі; нормальний режим; силовий трансформатор; векторні вимірювання; електромагнітні перетворення; нелінійна математична модель.

ON THE INTERCONNECTION OF ELECTROMAGNETIC PROCESSES OF A POWER TRANSFORMER AND NORMAL MODES OF OPERATION OF ELECTRIC NETWORKS

І. КНОМЕНКО¹

¹ Department "electricity transmission", NTU "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, UKRAINE

ABSTRACT A mathematical model of normal modes of an electrical network in the form of nodal equations is given. With the help of vector measurement technology, such models allow you to monitor the modes in real time and evaluate the real state of the electrical network. The relationship between the electromagnetic processes of the power transformer and the modes of the distribution network is established. With the help of a synchronous measurement system, the daily load graphs of a power transformer are obtained. The generalized analysis of experimental studies is carried out, the regulating and control effect of the transformer is established. Using the theory of vector and scalar potentials and the Lorentz condition, a nonlinear mathematical model of the electromagnetic processes of a power transformer is obtained. The dependence of this system of equations on the change in the magnetic permeability of the medium is established. It is established that irreversible magnetic losses are caused by the motion of bound magnetic domains, that is, by a change in the magnetic permeability of the medium. A generalized analysis of theoretical and experimental studies.

Keywords: electrical networks; normal mode; power transformer; vector measurements; electromagnetic transformations; nonlinear mathematical model.

Вступ

Енергетика вже давно стала системоутворюючою галуззю народного господарства. В останні роки ці тенденції посилюються. В той же час сучасна електроенергетика проходить непростий етап свого розвитку. Широке впровадження енергоефективних та енергозберігаючих технологій, неоднозначне ставлення до теплової і атомної генерації, стабільний розвиток нетрадиційних джерел енергії все це обумовлює широкий наступ smart grid технологій починаючи з виробництва і завершуючи споживанням електричної енергії [1-3]. Цілком очевидно, що в найближче десятиліття в наше життя широко увійдуть

такі поняття як розумний будинок, розумний електротранспорт, розумне виробництво, розумна підстанція, розумні мережі та розумні електричні станції. Це непростий шлях розвитку, який вимагає широкої інтелектуалізації всіх процесів в електроенергетиці та супутніх галузях. Метою такого розвитку є підвищення надійності та якості електропостачання при його високій ефективності. Основою ж такого розвитку є: 1) використання реального математичного та фізичного моделювання електромагнітних процесів в електроенергетичних системах та її елементах в режимі реального часу; 2) широке впровадження сучасних комп'ютерних технологій, засобів вимірювання, передачі і обробки інформаційних потоків в електроенергетиці [4-6].

Тільки комплексне вирішення поставлених завдань може забезпечити якісну оцінку і ефективне управління технічним станом електроенергетичних систем, що в свою чергу є одним з пріоритетних напрямків розвитку електроенергетичної галузі на найближчу перспективу [7].

В даний час вченими і фахівцями в галузі електроенергетики накопичений великий досвід в області проектування, експлуатації та управління електричними мережами. На думку більшості фахівців найбільш ефективним засобом управління режимом електричної мережі сьогодні є комплексне управління режимом по U , Q і p [8,9]. Надзвичайно важливе значення в цьому сенсі має надійна і ефективна робота трансформаторного обладнання, зокрема робота його засобів регулювання напруги. Такі системи повинні забезпечувати необхідні параметри якості електроенергії та мінімальні втрати активної потужності в електричних мережах, правда при цьому дещо змінюються не тільки параметри режимів, а й параметри самої мережі [10]. Досвід експлуатації показує, що найбільш вдало зарекомендували себе пристрої РПН (регулювання під навантаженням), що працюють в автоматичному режимі. Однак, ряд серйозних аварій трансформаторів через вихід з ладу пристроїв РПН, змусили фахівців обмежити їх використання та активізувати роботи, щодо вдосконалення методів регулювання напруги [11-13].

Таким чином, цілком очевидним є той факт, що подальший розвиток інтелектуалізації електричних мереж в цілому і конкретного енергетичного обладнання зокрема, нерозривно пов'язане з детальним вивченням їх фізичних процесів і математичних моделей, які їх зв'язують і взаємовпливають один на одного. Нагадаємо, що під інтелектуалізацією ми будемо розуміти підвищення надійності і ефективності їх експлуатації при мінімальних витратах.

Аналіз публікацій

Сучасні математичні моделі електричних систем і мереж представлено в [14,15], основні принципи ефективного управління режимами в [16,17]. В цих працях закладено науково-практичні засади розрахунків, аналізу і управління електроенергетичних систем і мереж. Режим роботи основного енергетичного обладнання представлено в узагальненому вигляді. Аналіз режимів роботи основного енергетичного обладнання в [18,19], фізичні основи функціонування ЛЕП і силових трансформаторів в [20,21]. Цей аналіз проведено для основного енергетичного обладнання без урахування реальних умов експлуатації електричних систем і мереж.

Метою статті є дослідження електромагнітних процесів і математичних моделей функціонування розподільчих електричних мереж і силового

трансформаторного обладнання з урахуванням їх взаємного впливу в режимі реального часу.

Основна частина

Сучасний аналіз процесів в електроенергетичних системах та мережах базується на теоретичних і експериментальних дослідженнях. Незважаючи на бурний розвиток і широке впровадження передових наукових технологій і теоретичні і експериментальні методи мають свої проблеми та недоліки. Так, наприклад, для теоретичних досліджень актуальною задачею є розробка динамічних математичних моделей електроенергетичних систем [8], а для експериментальних – підвищення достовірності отриманих результатів [16]. Враховуюче це можна припустити доцільність доповнення і поєднання теоретичних і експериментальних досліджень між собою з метою отримання якісно нових результатів.

Найбільш поширеною математичною моделлю режимів розподільчої мережі є вузлові рівняння [22]:

$$U_i^2 Y_{ii} - U_i^* \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^k \dot{U}_j Y_{ij} + S_i^* = 0 \quad (1)$$

де $\dot{U}_i$, $\dot{U}_j$ – комплексні напруги в вузлах i та j , Y_{ii} – власна провідність i -го вузла, Y_{ij} – взаємна провідність i -го і j -го вузлів, S_i^* – спряжений комплекс потужності споживаємої в i -му вузлі; U_i^* – спряжений комплекс напруги i -го вузла.

Ефективним засобом для вирішення систем нелінійних рівнянь є різноманітні модифікації методу Ньютона. В загальному вигляді можна представити:

$$W + \frac{dW}{dX} \cdot \Delta X = 0 \quad (2)$$

де W – вектор-стовбець розрахункових значень; ΔX – вектор-стовбець нев'язок змінних; 0 – вектор-стовбець, елементи якого дорівнюють нулю; $\frac{dW}{dX}$ –

матриця похідних (матриця Якобі).

Використовуючи технологію векторних вимірювань можливо моделювати режими електричної мережі в режимі реального часу та оцінювати технічний стан електричної мережі та її окремих елементів. Вузлові рівняння є результатом синтезування моделей вузлів і гілок. У той же час основними елементами розподільчої електричної мережі є силові трансформатори, лінії електропередач і навантаження. У розрахунках вони представляються своїми схемами заміщення. Для розробки ефективних засобів діагностики і управління режимами електричної мережі необхідне чітке розуміння фізичних процесів, що відбуваються в її окремих елементах, так і в цілому в усій мережі. Розглянемо більш докладно процеси, що відбуваються в

трансформаторі з точки зору можливості діагностики технічного стану і ефективного управління режимами розподільчих електричних мереж. Для аналізу і розрахунку режимів реальні розрахункові схеми як правило представляють в більш компактному вигляді (рис. 1) [8].

Для чіткого розуміння функціонального призначення силового трансформатора фахівці, як правило, виділяють чотири основні елементи: обмотку, магнітопровід, систему охолодження і систему регулювання напруги. Це визначає дві

основні функції, які виконує силовий трансформатор, як елемент електричної мережі:

- силовий трансформатор здійснює перетворення одного класу напруги в інший, здійснюючи передачу електроенергії на великі відстані від джерела до кінцевого споживача;
- силовий трансформатор пов'язує мережі різного класу напруги, здійснюючи автоматичне управління їх режимами (за рахунок автоматичного управління поточкорозподілом в електричних мережах).

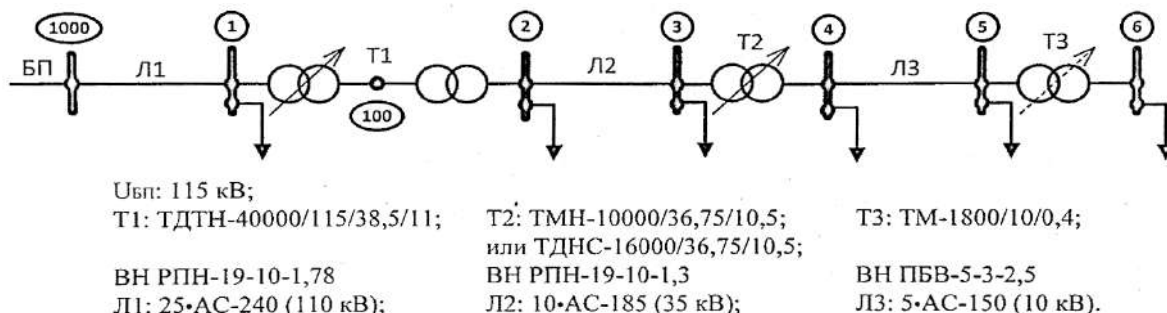


Рис. 1 - Розрахункова схема електричної мережі

Крім того, фахівці часом не звертають уваги на ще одну унікальну функцію (або можливість) силового трансформатора: силовий трансформатор є унікальною експериментальною установкою для дослідження процесів взаємодії електромагнітного поля і речовини. Заради справедливості слід зазначити, що це відноситься до будь-якого елемента електроенергетичної системи окремо, так і в цілому до всієї електроенергетичної системи. В останні роки в зв'язку з широким впровадженням сучасних вимірювальних та інформаційних технологій у фахівців з'явилися хороші можливості по широкому

використанню статистичного матеріалу для аналізу процесів, що відбуваються в елементах ЕЕС і ефективного управління режимами електричних мереж [15]. Це сприяло тому, що останнім часом з'явилося ряд цікавих публікацій про дослідження нормальних, перехідних і аварійних режимів в силових трансформаторах [23,24].

Розглянемо спрощено процес включення трансформатора під навантаження. Для простоти розглянемо випадок приведення двох обмоткового трансформатора (рис.2).

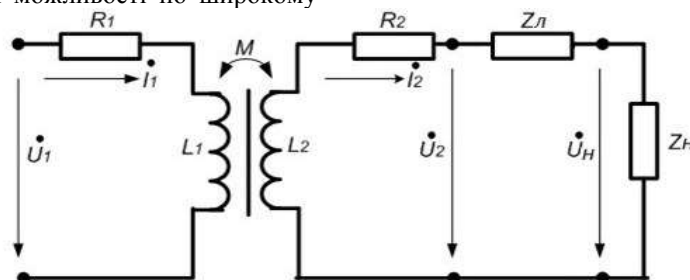


Рис. 2 - Схема роботи трансформатора під навантаженням:

$Z_{л}$ – сумарний комплексний опір ЛЕП, $Z_{н}$ – сумарний комплексний опір навантаження, U_1 – напруга на вході трансформатора, U_2 – напруга на виході трансформатора, $U_{н}$ – напруга у споживачів

Під впливом прикладеної напруги U_1 , по первинній обмотці трансформатора починає протікати струм I_1 , рівний току холостого ходу: $I_1 = I_0 = I_{хх}$. Цей струм створює основний магнітний потік в сердечнику трансформатора Φ_1 . Величина струму I_1 при цьому незначна (близько 1% від $I_{ном}$), що обумовлено великою величиною магнітної проникності магнітопроводу μ_1 (близько 10000) і

отже великою величиною індуктивності L_1 . Під впливом основного магнітного потоку Φ_1 , в первинній обмотці наводиться ЕРС самоіндукції $\dot{E}_{11}$, а у вторинній ЕРС взаємоіндукції $\dot{E}_{12}$. Під впливом $\dot{E}_{12}$ у вторинній обмотці (при включенні її під навантаження) починає протікати струм I_2 . Цей струм створює свій магнітний потік Φ_2 , спрямований

зустрічно Φ_1 , і отже він розмагнічує магнітопровід. При цьому $\mu_2 \ll \mu_1$, а отже і власна індуктивність L_{22} має незначну величину $L_{22} \ll L_{11}$. Взаємодія потоків Φ_1 і Φ_2 призводить до того, що магнітна проникність μ_1 зменшується, L_1 також зменшується, а струм I_1 збільшується і приймає нове значення, що відповідає значенню струму навантаження I_2 . Це і визначає фізичну основу регулюючого і керуючого ефекту роботи силового трансформатора.

Таким чином, керуючий (або регулюючий) принцип дії трансформатора заснований на зміні магнітної проникності магнітопроводу трансформатора, що є результатом взаємодії магнітних потоків обмоток трансформатора. Магнітна проникність силового трансформатора μ_1 (а отже і індуктивність L_1) змінюється відповідно до закону зміни навантаження, який можна отримати експериментальним або розрахунковим шляхом [25].

Синусоїдальний закон зміни струмів в обмотках трансформатора призводить до появи петлі гістерезису сталевих магнітопроводів. Закон зміни навантаження трансформатора модулює величину цих струмів, що призводить до зміни площі петлі гістерезису. При збільшенні навантаження вона зменшується, а при зменшенні – збільшується. А це в свою чергу визначає закономірності зміни втрат на намагнічування в магнітопроводах трансформаторів.

Експериментальні дослідження, проведені за допомогою інформаційно-керуючого комплексу «Спектр», повністю підтверджують теоретичні положення. На рис.3 приведена принципова схема експериментальної установки, а на рис.4 – результати добових вимірювань струмів і напруг в первинних і вторинних обмотках силового трансформатора ТМ-10000/35. Проведені вимірювання можуть бути проведені з використанням технології векторних вимірювань.

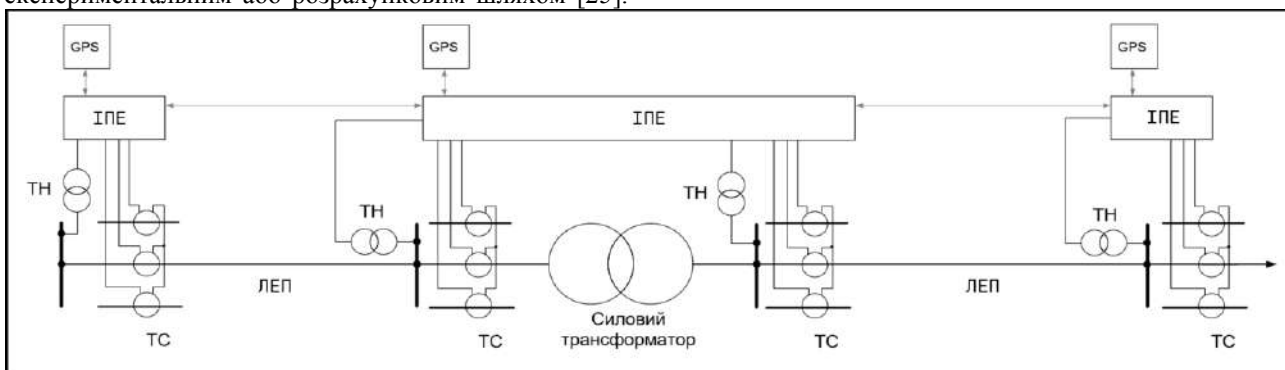


Рис.3 - Схема експериментальної установки:

ТН – трансформатор напруги, ТС – трансформатор струму, ЛЕП – лінія електропередачі, GPS – канали зв'язку, ІПЕ – індикатор параметрів енергоспоживання

Практичний аналіз експериментальних даних показує:

- потік енергії надходить з обмотки високої напруги в обмотку низької за відніманням втрат ХХ і навантажувальних втрат трансформатора. Інформація про характер споживання передається з обмотки низької напруги в обмотку високої. При цьому в первинних обмотках спостерігається більш рівномірний характер зміни струмових навантажень, ніж у вторинних (ефект вирівнювання навантаження);
- добові коливання струмових навантажень і на стороні високої і на стороні низької напруги складають 50-100%, при цьому коливання рівнів напруги складають до 10%. Коливання рівнів напруги обумовлені падіннями напруги на трансформаторі і ЛЕП розподільної мережі в зв'язку зі змінами навантаження;
- струмові навантаження на стороні високої напруги більш симетричні, ніж на стороні низької напруги, в той же час рівні напруги на стороні низької напруги більш симетричні, ніж

на стороні високої напруги (ефект симетрування навантаження);

- зміна навантаження, як на ділянках зростання, так і на ділянках її зниження, супроводжуються симетруючим ефектом навантаження. На ділянках рівномірного споживання воно більш несиметричне;
- зростання навантаження призводить до зниження рівнів напруги, як з боку високої, так і з боку низької напруги;
- характер зміни струмових навантажень і рівнів напруги ідентичний, як на стороні високої, так і на стороні низької напруги і пов'язані коефіцієнтами трансформації;
- рівні споживання активної потужності, як правило, в декілька разів перевищують споживання реактивної потужності;
- характер споживання активної потужності ідентичний характеру зміни струмових навантажень, характер споживання реактивної потужності неоднозначний - на деяких ділянках він ідентичний характеру зміни активної потужності, на інших збігається з характером зміни рівнів напруги.

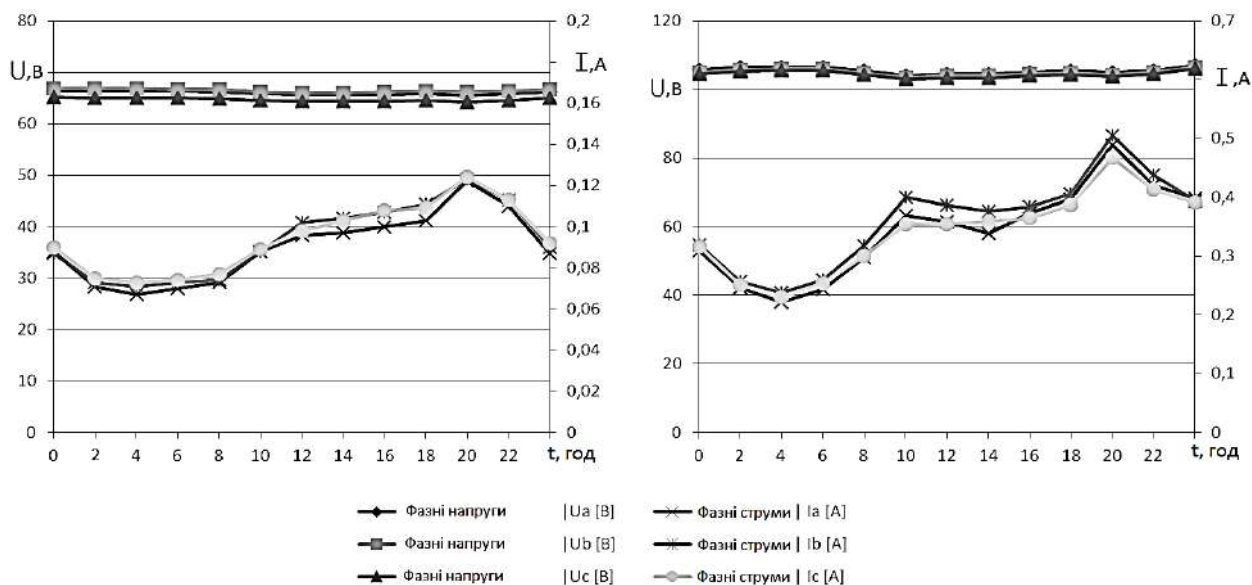


Рис.4 - Добові графіки навантажень трансформатора на стороні 35 і 6 кВ

Таким чином, узагальнений аналіз експериментальних результатів показує, що силовий трансформатор є ефективним керуючим пристроєм електричної мережі. Він автоматично керує споживанням і поточкорозподілом електроенергетичних потоків електричних мереж. Крім того, він перешкоджає поширенню вищих гармонік в електричних мережах [26], а також надає симетруючий і згладжуючий вплив на фазні струми і напруги, що безумовно є важливим фактором у забезпеченні параметрів якості електроенергії. Причиною симетруючого ефекту є створення загального магнітного потоку всередині трансформатора. Режим роботи первинної обмотки трансформатора узагальнює електромагнітні процеси, що характеризують режими роботи навантажень, ЛЕП і силових трансформаторів електричної мережі. Режими роботи вторинної обмотки трансформатора характеризують можливості енергосистеми забезпечувати електроенергією кінцевих споживачів. Синтезовану математичну і фізичну модель нормальних режимів роботи трансформатора можна представити на базі матеріалів розроблених у [27, 23].

Нелінійна математична модель, що відображає фізичні процеси нормальних режимів роботи трансформатора може бути отримана при використанні теорії векторного і скалярного потенціалів і умови Лоренца [28]. При розповсюдженні електромагнітного поля в матеріальному середовищі, що характеризується параметрами абсолютних діелектричної та магнітної проникності $\epsilon_a = \epsilon_r \epsilon_0$ і $\mu_a = \mu_r \mu_0$, умові Лоренца відповідає вираз:

$$\nabla \mathbf{A} + \frac{\partial(\mu_a \epsilon_a \varphi)}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

де $\mathbf{A}$, φ – векторний і скалярні потенціали, t – час, тобто:

$$\nabla \mathbf{A} + \frac{\partial(\mu_r \epsilon_r \mu_0 \epsilon_0 \varphi)}{\partial t} = 0$$

і:

$$\nabla \mathbf{A} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mu_r \epsilon_r \varphi}{c^2} \right) = 0$$

де c – швидкість світла.

В тому разі якщо проникності ϵ_a і μ_a не постійні величини, наприклад μ_a , є функція часу, то відповідно до виразу (3) умова Лоренца набуває інший вигляд:

$$\nabla \mathbf{A} + \epsilon_a \mu_a \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \epsilon_a \varphi \frac{\partial \mu_a}{\partial t} = 0$$

звідси:

$$\nabla \mathbf{A} = -\epsilon_a \mu_a \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \epsilon_a \varphi \frac{\partial \mu_a}{\partial t} \quad (4)$$

Перше рівняння Максвела при цьому описується співвідношенням:

$$[\nabla \mathbf{B}] = \epsilon_a \mu_a \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \epsilon_a \frac{\partial \mu_a}{\partial t} \mathbf{E} + \frac{\partial \mu_a}{\partial t} \boldsymbol{\delta} \quad (5)$$

де $\mathbf{B}$ – вектор індукції магнітного поля, $\mathbf{E}$ – вектор напруженості електричного поля, $\boldsymbol{\delta}$ – вектор щільності струму.

Оскільки $\mathbf{B} = [\nabla \mathbf{A}]$, $\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$, тому:

$$[\nabla [\nabla \mathbf{A}]] = \epsilon_a \mu_a \frac{\partial}{\partial t} \left(-\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) + \epsilon_a \frac{\partial \mu_a}{\partial t} \left(-\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) + \frac{\partial \mu_a}{\partial t} \boldsymbol{\delta}$$

Але $[\nabla [\nabla \mathbf{A}]] = \nabla(\nabla \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, таким чином:

$$\nabla(\nabla\mathbf{A}) - \nabla^2\mathbf{A} = -\nabla\epsilon_a\mu_a\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \epsilon_a\mu_a\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} - \\ -\nabla\epsilon_a\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\varphi - \epsilon_a\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \frac{\partial\mu_a}{\partial t}\delta,$$

або:

$$\nabla(\nabla\mathbf{A}) - \nabla^2\mathbf{A} = -\nabla\left(\epsilon_a\mu_a\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \epsilon_a\varphi\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\right) - \\ -\epsilon_a\mu_a\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} - \epsilon_a\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \frac{\partial\mu_a}{\partial t}\delta.$$

Враховуючи співвідношення (4):

$$\nabla(\nabla\mathbf{A}) - \nabla^2\mathbf{A} = \nabla(\nabla\mathbf{A}) - \epsilon_a\mu_a\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} - \\ -\epsilon_a\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \frac{\partial\mu_a}{\partial t}\delta,$$

отже:

$$\nabla^2\mathbf{A} - \epsilon_a\mu_a\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} - \epsilon_a\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\delta \quad (6)$$

Четверте рівняння Максвелла $\nabla\mathbf{E} = \rho/\epsilon_a$, тобто диференціальна форма теореми Гауса, в тому разі якщо μ_a є функція часу, записується за допомогою потенціалів таким чином:

$$\nabla\left(-\nabla\varphi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}\right) = \frac{\rho}{\epsilon_a},$$

точніше:

$$-\nabla^2\varphi - \frac{\partial}{\partial t}\nabla\mathbf{A} = \frac{\rho}{\epsilon_a}.$$

В останньому рівнянні слід використовувати значення величини, визначене у виразі (4), тоді:

$$-\nabla^2\varphi - \frac{\partial}{\partial t}\left(-\epsilon_a\mu_a\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \epsilon_a\varphi\frac{\partial\mu_a}{\partial t}\right) = \frac{\rho}{\epsilon_a},$$

або:

$$\nabla^2\varphi - \epsilon_a\mu_a\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} - \epsilon_a\varphi\frac{\partial^2\mu_a}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_a} \quad (7)$$

Таким чином, рівняння (6) і (7) в сукупності з рівняннями (4) утворюють систему рівнянь, повністю еквівалентну рівнянням Максвелла. Ці рівняння враховують зміни в часі магнітної проникності, тобто складової активних втрат в магнітному середовищі. Ці необоротні магнітні втрати обумовлені рухом зв'язаних магнітних доменів. Отримані результати повинні забезпечити підвищення точності розрахунку електромагнітного поля і ефективності функціонування електротехнічних систем з феромагнітними елементами. У нашому випадку приведені математичні моделі описують електромагнітні перетворення силових трансформаторів в різноманітних режимах роботи розподільчих електричних мереж.

Висновки

Таким чином, наведена математична модель нормальних режимів електричної мережі у вигляді вузлових рівнянь. За допомогою технології векторних вимірювань такі моделі дозволяють контролювати режими в реальному часі і оцінювати реальний стан електричної мережі. Теоретично і експериментально досліджений зв'язок між нормальними режимами електричної мережі і електромагнітними процесами силового трансформатора. Встановлений керуючий і регулюючий ефект роботи силового трансформатора. Розроблена математична модель нелінійних процесів трансформатора у вигляді системи рівнянь електромагнітних потенціалів, що еквівалентна рівнянням Максвелла. Встановлена залежність цієї системи від зміни магнітної проникності середовища. Показано, що необоротні магнітні втрати обумовлені рухом зв'язаних магнітних доменів, тобто зміною магнітної проникності середовища. Отримані результати доповнюють картину електромагнітних перетворень в трансформаторі та електричних мережах і можуть бути використані при розробці нових smart grid технологій для підвищення надійності, ефективності і керованості нормальних режимів в системі оперативно-технологічного керування.

Список літератури

- 1 **Кириленко, О. В.** Smart Grid та організація інформаційного обміну в електроенергетичних системах / **О. В. Кириленко, І. В. Білов, С. Є. Танкевич** // *Технічна електродинаміка*. – 2012. – № 3. – С. 47–49.
- 2 **Chakraborty, A.** Control and Optimization Methods for Electric Smart Grids / **A. Chakraborty, M. D. Ilic**. – Springer, N.Y., 2012. – 363. – 13. – doi: 10.1007/978-1-4614-1605-0.
- 3 **Varela, J.** Покажи мне / **J. Varela, L. Puglisi et al.** // *IEEE Power & Energy*. – 2015. – № 1. – Р. 84-91.
- 4 **Caldeira, E.** Characterizing and evaluating fraud in electronic transactions / **E. Caldeira, G. Brandão, H. Campos** // *Proceedings of the 2012 Eighth Latin American Web Congress*. – 2012. – Р. 115-122. – doi: 10.1109/LA-WEB.2012.16.
- 5 **Ghansah, I.** Smart grid cyber security potential threats, vulnerabilities and risks / **I. Ghansah** // *Public Interest Energy Research, Prepared for: California Energy Commission*. – 2012. – Р. 8.
- 6 **Rylatt, R. M.** Exploring Smart Grid Possibilities: A Complex Systems Modelling Approach / **R. M. Rylatt** // *Smart Grid*. – 2015. – Vol. 1, No. 1. – Р. 1-15. – doi: 1515/sgrid-2015-0001.
- 7 **Кириленко, О. В.** Енергетика сталого розвитку: виклики та шляхи побудови / **О. В. Кириленко, Д. В. Праховник** // *Збірник наукових праць Інституту електродинаміки НАН України : спеціальний випуск*. – 2010. – С 10-16.
- 8 **Банин, Д. Б.** Практические вопросы комплексной системной компенсации реактивной мощности / **Банин Д. Б., Банин М. Д. и др.** // *Электрические сети и системы*. – 2013. – №3. – с.20-36.

- 9 Philip, D. Развитие сети поднимает их технический уровень / D. Philip // *Modern Power Systems*. – 2012. – №11. – p.30-31.
- 10 Федоров, Г. П. Определение сопротивлений КЗ трансформаторов, автотрансформаторов 110-220 кВ при различных положениях РПН / Г. П. Федоров // *Электрические станции*. – 1999. – № 2. – С. 52-55.
- 11 Bengtsson, T. Непрерывный контроль работы устройств РПН. Monitoring tap-changer operations / T. Bengtsson, H. Kois, M. Foata, F. Leonard // *Доклад СИГРЭ 12-209*, 1998.
- 12 Kramer, A. On-Load Top-Changers for Transformers / A. Kramer // *Operations Principels, Applications and Selection. MR-Publication*. – 2000. – P.172-230.
- 13 Хоменко, І. В. Підвищення надійності пристроїв рпн силових трансформаторів // І. В. Хоменко, О. М. Федосенко, І. В. Стасюк // *Збірка наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. – 2017. – Вип.170. – С.60-71.
- 14 Авраменко, А. В. Методики і програмні засоби для забезпечення автоматичного та диспетчерського керування електроенергетичними системами / В. А. Авраменко, В. О. Крилов, В. Л. Прихно // *Праці Інституту електродинаміки НАНУ*. – 2010. – Вип. 26. – С. 31-37.
- 15 Тарасов, В. И. Теоретические основы анализа установившихся режимов электроэнергетических систем / В. И. Тарасов. – Новосибирск: Наука, 2002, 344 с.
- 16 Кириленко, О. В. Ієрархічний оперативно-керуючий комплекс автоматизованої системи диспетчерського керування / О. В. Кириленко, Б. С. Стогній, В. Л. Прихно // *Збірник наукових праць Інституту електродинаміки НАН України*. – 2008. – Вип. 20. – № 2.
- 17 Кононов, Ю. Г. Разработка методов моделирования режимов распределительных электрических сетей на базе современных информационных технологий: автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра техн. наук : спец. 05.14.02– Электрические станции и электроэнергетические системы / Ю. Г. Кононов. – Ставрополь, 2001. – 36 с.
- 18 Лежнюк, П. Д. Взаємовплив електричних мереж і систем в процесі оптимального керування їх режимами: моногр. / П. Д. Лежнюк, В. В. Кулик, О. Б. Бурикін – Вінниця: УНІВЕРСУМ–Вінниця, 2008. – 123 с.
- 19 Лежнюк, П. Д. Натурно-імітаційне моделювання з використанням критеріального методу в оптимальному керуванні електроенергетичними системами / П. Д. Лежнюк, В. М. Гайдамака // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. – 2003. – № 1. – 37—41.
- 20 Веприк, Ю. Н. Математическое моделирование и диагностика режимов электрических систем / Ю. Н. Веприк, В. Е. Бондаренко, Е. М. Олейник. – Харьков: 1997.-194с
- 21 Китаев, А. В. Математическое описание электромагнитных процессов трансформаторов на основе теории четырехполюсников / А. В. Китаев // *Электричество*. – 2000. – №4. – С. 64.
- 22 Веников, В. А. Электрические системы. Электрические сети / В. А. Веников, А. А. Глазунов, Л. А. Жуков и др. Под ред. В.А. Веникова и В.А. Строева. М. : Высш. шк., 1998. 511 с.
- 23 Хоменко, І. В. Аналіз електромагнітних процесів різних режимів роботи силових трансформаторів / І. В. Хоменко // *Енергосбереження. Енергетика. Енергоаудит*. – 2014. – №5.
- 24 Александров, Г. Н. Особенности магнитного поля трансформатора под нагрузкой / Г. Н. Александров // *Электричество*. – 2003. – № 5. – С. 19–26.
- 25 Вороновский, Г. К. Синтез эталонных суточных профилей потребления электрической энергии крупным жилым массивом города / Г. К. Вороновский, А. М. Ольшевский, С. А. Сергеев // *Новини енергетики*. –К., 2000. –№10. – С.28–38.
- 26 Гармоники в электрических системах: Пер.с англ./ Дж.Аррилага, Д. Бредли, П. Боджер. М.:Энергоатомиздат,1990.-320 с.
- 27 Веприк, Ю. Н. Представление силовых трансформаторов в математических моделях установившихся несимметричных режимов электрических систем / Ю. Н. Веприк // *Вісник НТУ«ХПІ»*. Серія: Проблеми удосконалення електричних машин і апаратів. Теорія і практика. – Х.: НТУ«ХПІ», 2012. – №28. – С. 3-11.
- 28 Тамм, И. Е. Основы теории электричества / И. Е. Тамм. – М.: Издательство Физико-Математической литературы. – 2003. – 616 с.

Bibliography (transliterated)

- 1 Kirilenko, O. V., Blinov, I. V., Tankevich, S. Є. Smart Grid is the organisation of the information exchange in power systems. *Tekhnichna elektrodinamika*, 2012, **3**, P. 47-49.
- 2 Chakraborty, A., Hic, M. D. Control and Optimization Methods for Electric Smart Grids. Springer, N.Y., 2012, **363** p. 13. – doi: 10.1007/978-1-4614-1605-0.
- 3 Varela, J., Puglisi, L. Show me. *IEEE Power & Energy*, 2015, **1**, p. 84-91.
- 4 Caldeira, E., Brandão, G., Campos, H. Characterizing and evaluating fraud in electronic transactions. *Proceedings of the 2012 Eighth Latin American Web Congress*, 2012, P. 115-122. – doi: 10.1109/LA-WEB.2012.16.
- 5 Ghansah, I. Smart grid cyber security potential threats, vulnerabilities and risks. *Public Interest Energy Research, Prepared for: California Energy Commission*, 2012, P. 8.
- 6 Rylatt, R. M. Exploring Smart Grid Possibilities: A Complex Systems Modeling Approach. *Smart Grid*, 2015, Vol. 1, No. 1, P. 1-15. – doi: 1515/sgrid-2015-0001.
- 7 Kirilenko, O. V., Prahovnik, D. V. Energetics of the steel rozvitku: wiklikta ta shahi pochvodvi. *Zbirnik nauko prih Institute of Electrodynamics of NAS of Ukraine: special issue*, 2010, 10-16.
- 8 Banin, D. B., Banin, M. D. Practical issues of complex system compensation of reactive power. *Electrical networks and systems*. 2013, **3**, p.20-36.
- 9 Philip, D. The development of the network raises their technical level. *Modern Power Systems*, 2012, No. **11**, p.30-31.
- 10 Fedorov, G. P. Determination of the resistance of short-circuit transformers, autotransformers 110-220 kV at different RPN positions. *Power plants*, 1999, № **2**, P. 52-55.
- 11 Bengtsson, T., Kois, H., Foata, M., Leonard, F. Continuous monitoring of the operation of on-load tap-changers. Monitoring tap-changer operations. *Report of CIGRE 12-209*, 1998.
- 12 Kramer, A. On-Load Top-Changers for Transformers / *Operations Principals, Applications and Selection.. MR-Publication, Regensburg*, 2000, 172-230.
- 13 Khomenko, I. V., Fedoseenko, O. M., Stasyuk, I. V. Increase of reliability of devices of rop of power

- transformers. *Collection of scientific works of the Ukrainian State University of Railway Transport*, 2017, **170**, 60-71.
- 14 **Avramenko, V. A., Krylov, V. O., Prihno, V. L.** Methods and software for providing automatic and dispatcher control of electric power systems. *Proceedings of the Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2010, **26**, P. 31-37.
 - 15 **Tarasov, V. I.** Theoretical bases of the analysis of the established regimes of electric power systems.. Novosibirsk: Nauka, 2002.-344 p.
 - 16 **Kirilenko, O. V., Stogniy, B. S., Prihno, V., L.** Hierarchical Operative-Control Complex of Automated System of Dispatcher Control. *Collection of scientific works of the Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2008, **20**, No. 2.
 - 17 **Kononov, Yu. G.** Development of methods for modeling the modes of distributive electrical networks on the basis of modern information technologies: author's abstract. dis for obtaining a doctoral degree. tech Sciences: special 05.14.02- Electric power stations and power systems. Stavropol, 2001.- 36 p.
 - 18 **Lezhnyuk, P. D., Kulik, V. V., Burikin, O. B.** Mutual influence of electric networks and systems in the process optimal control of their modes: monogr. Vinnytsya: UNIVERSUM-Vinnytsia, 2008, 123 p.
 - 19 **Lezhniuk, P. D.** Natural-simulation modeling using the criterion method in optimal control of electric power systems. *Bulletin of the Vinnytsia Polytechnic Institute*, 2003, No. **1**, 37-41.
 - 20 **Veprik, Yu. N., Bondarenko, V. E., Oleinik, E. M.** Mathematical modeling and diagnostics of modes of electric systems.. Kharkiv: 1997.-194s
 - 21 **Kitaev, A. V.** Mathematical description of electromagnetic processes of transformers on the basis of the theory of four poles. *Electricity*, 2000, **4**, P. 64.
 - 22 **Venikov, V. A., Glazunov, A. A., Zhukov, L. A. and others** Electrical systems. Electric Networks. ed. VA Venikova and VA Stroyeva M.: Ext. Shk., 1998. 511 p.
 - 23 **Khomenko, I. V.** Analysis of electromagnetic processes of various modes of operation of power transformers. *Energy saving. Power engineering. Energy audit*, 2014.- №5.
 - 24 **Alexandrov, G. N.** Features of the magnetic field of a transformer under load. *Electricity*, 2003, No. **5**, P. 19-26.
 - 25 **Voronovsky, G. K., Olshevsky, A. M., Sergeev, S. A.** Synthesis of reference daily profiles of consumption of electric energy by a large residential area of the city. *Energy News*, 2000, No. **10**, p. 28-38.
 - 26 **Arrilag, J., Bradley, D., Bohder, P. M.** Harmonics in electrical systems: Per.sEng.// Energoatomizdat, 1990.-320p.
 - 27 **Veprik, Yu. N.** Representation of power transformers in mathematical models of established asymmetric regimes of electric systems.. *Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Problems of Improvement of Electric Machines and Apparatus. Theory and practice*, – NTU "KhPI", 2012, №28, P. 3-11.
 - 28 **Tamm, I. E.** The basics of the theory of electricity. Moscow: The Publishing House of Physical and Mathematical Literature, 2003, 616 p.

Сведения об авторах (About authors)

Хоменко Ігор Васильович – канд. техн. наук, доцент, кафедра «Передача електричної енергії», НТУ "Харківський політехнічний інститут", м. Харків, Україна; e-mail: igor.v.khomenko@gmail.com.

Igor Khomenko – candidate of technical sciences, associate professor, Department "electricity transmission", NTU "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; e-mail: igor.v.khomenko@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Хоменко, І. В. Про взаємозв'язок електромагнітних процесів силового трансформатора і нормальних режимів роботи електричних мереж / **І. В. Хоменко** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 19-26. – doi: 10.20998/2413-4295.2017.53.03.

Please cite this article as:

Khomenko, I. On the interconnection of electromagnetic processes of a power transformer and normal modes of operation of electric networks. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkov: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 19–26, doi: 10.20998/2413-4295.2017.53.03.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом

Хоменко, И. В. О взаимосвязи электромагнитных процессов силового трансформатора и нормальных режимов работы электрических сетей / **И. В. Хоменко** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 19-26. – doi: 10.20998/2413-4295.2017.53.03.

АНОТАЦІЯ Приведена математическая модель нормальных режимов электрической сети в виде узловых уравнений. С помощью технологии векторных измерений такие модели позволяют контролировать режимы в реальном времени и оценивать реальное состояние электрической сети. Установлена взаимосвязь между электромагнитными процессами силового трансформатора и режимами распределительной электрической сети. С помощью системы синхронных измерений получены точные графики нагрузки силового трансформатора. Проведен обобщенный анализ экспериментальных исследований, установлен регулирующий и управляющий эффект работы трансформатора. При использовании теории векторного и скалярного потенциалов и условия Лоренца получена нелинейная математическая модель электромагнитных процессов силового трансформатора. Установлена зависимость этой системы уравнений от изменения магнитной проницаемости среды. Установлено, что необратимые магнитные потери обусловлены движением связанных магнитных доменов, то есть изменением магнитной проницаемости среды. Проведен обобщенный анализ теоретических и экспериментальных исследований.

Ключевые слова: электрические сети; нормальный режим; силовой трансформатор; векторные измерения; электромагнитные преобразования; нелинейная математическая модель.

Поступила (received) 07.12.2017

УДК 615.417:616-053.2:006.063

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.04

ВПЛИВ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ НА ОЦІНКУ ВІДПОВІДНОСТІ МЕДИЧНИХ ВИРОБІВ

Л. О. КОШЕВА¹, Ю. Ю. ОНИКІЄНКО^{1*}, Є. О. ПАВЛОВ²

¹ кафедра біокібернетики та аерокосмічної медицини, Національний авіаційний університет, Київ, УКРАЇНА

² факультет новітніх технологій у електротехніці, Люблінський технічний університет, Люблін, ПОЛЬЩА,

*email: yurii.onykienko@gmail.com

АНОТАЦІЯ Розглянуто вимоги міжнародних документів до оцінювання відповідності виробів встановленим вимогам до них з урахуванням невизначеності результатів, оцінюваної при випробуваннях. Розроблено методику оцінювання невизначеності результату при проведенні випробування на прикладі дитячого інкубатора для новонароджених. Показано, що для більшої вірогідності ухвалення рішення про відповідність необхідно аналізувати фактори впливу на невизначеність результату. Показані підходи для врахування оціненої невизначеності результатів вимірювань при оцінці відповідності. Показано, що для забезпечення встановлених ймовірностей ризиків та підвищення вірогідності прийняття рішення застосовують захисні смуги, довжина яких пов'язана із стандартною невизначеністю, а місце розташування – із характером помилкового рішення.

Ключові слова: невизначеність вимірювання; оцінка відповідності; випробування; вірогідність ухвалення рішення, вирішальне правило, поле допуску, приймальні границі, захисна смуга.

INFLUENCE OF UNCERTAINTY MEASUREMENTS ON EVALUATION OF CONFORMITY FOR MEDICAL DEVICES

L. KOSHEVA¹, Y. ONYKIENKO¹, Ye. PAVLOV²

¹ Department of Biocybernetics and Aerospace Medicine, National Aviation University, Kyiv, UKRAINE

² Faculty of Advanced Technology in Electrical Engineering, University of Technology «Politechnika Lubelska», Lublin, POLAND

ABSTRACT The requirements of international documents for assessing the conformity of products to their established requirements are considered, taking into account the uncertainty of the results evaluated during the tests. The method of estimating the uncertainty of the result during the test on the example of a child incubator for newborns is developed. It has been shown that in order to be more likely to decide on conformity, it is necessary to analyze the factors of influence on the uncertainty of the result and to consider only those that do not provide normal testing conditions and can significantly distort the real results. Approaches to take into account the estimated uncertainty of measurement results in the assessment of conformity are shown. For products of a regulated field, that includes medical products, the recommendations for the decision rule applying are based on the calculation of the probability of compliance and the probability of two types of false decisions based on the density of the probability distribution of values of the measured value, the limits of the tolerance interval and the acceptance interval. It is shown that in order to ensure the established risk probabilities and increase the probability of decision-making use guard band, the length of which is associated with standard uncertainty, and the location - with the nature of the false decision.

Keywords: uncertainty of measurement; conformity assessment; test; probability of decision making; decisive rule; tolerance interval; acceptance interval; guard band.

Вступ

Оцінка відповідності – це будь-яка діяльність, що здійснюється для визначення прямими або непрямыми методами того, що продукція, процес, система, людина або організація задовольняє вимогам відповідних стандартів і виконує задані вимоги [13]. Встановлення того, що продукція відповідає заданим вимогам, ґрунтується на вимірюванні, як основному джерелі інформації. Міжнародний стандарт [14] надає настанови з перевірки відповідності заданим нормам в разі, коли отриманий інтервал невизначеності (охоплення) [8] результату вимірювання величини порівнюють з полем допуску. Однак, вірогідність прийняття рішення тільки на цій підставі недостатня, необхідно проводити оцінювання ризиків,

враховуючи розподіл ймовірностей результатів вимірювань досліджуваних параметрів.

Отже, оцінка відповідності об'єктів заданим вимогам є ймовірнісним завданням, заснованим на вимірювальній інформації. Через невизначеність вимірювання завжди існує ризик помилкового прийняття рішення щодо відповідності або невідповідності об'єкта встановленим вимогам. Ухвалення рішення залежить від встановленого правила, яке визначає роль невизначеності вимірювань при формулюванні приймального критерію. В даній роботі можливість прийняття рішення про відповідність об'єкта на основі розрахунку невизначеності вимірювань показана на прикладі сертифікаційних випробувань дитячого інкубатора.

У теперішній час використовують два підходи до вироблення вирішального правила про відповідність

(невідповідність) встановленим вимогам: на основі так званого розділеного ризику та на основі встановлення обмежень на помилки 1-го і 2-го роду при перевірці гіпотези про відповідність [7].

Для розглядуваного випадку перший підхід не можна застосовувати, оскільки перевищення встановленої межі температури для інкубаторів неприпустимо. Виходом в такій ситуації є встановлення «зони безпеки» поблизу граничного значення (при потрапленні вимірюваної величини в «зону безпеки», вважають, що відповідність вимозі не підтверджена).

Якщо вирішальне правило вибирають, виходячи з вимог до рівня допустимих ризиків (1-го та 2-го роду), то при цьому завжди може бути обчислена ймовірність відповідності з оцінкою ступеня ризику.

Ризики прийняття помилкових рішень про приймання / бракування, пов'язаних з невизначеністю вимірювання, можна збалансувати таким чином, щоб мінімізувати витрати, пов'язані з помилковими рішеннями. Це завдання можна вирішити обчисленням ймовірності відповідності та ймовірностей двох типів помилкових рішень на підставі щільності розподілу ймовірностей значень вимірюваної величини, границь поля допуску і приймального інтервалу.

Мета роботи

Підвищити достовірність оцінки відповідності медичних виробів вимогам безпеки на основі оціненої невизначеності.

Виклад основного матеріалу

Враховуючи особливості догляду за дитиною у інкубаторі та вплив на життєздатність дитини факторів внутрішнього середовища, що створюється у інкубаторі, а також особливості устрою інкубаторів для новонароджених, найважливішою з характеристик вважається температура середовища у інкубаторі [2, 12]. Тому при сертифікаційних випробуваннях найважливішою з показників безпеки, яка підлягає дослідженню та визначенню є температура.

У відповідності до вимог стандарту [2] нормується стабільність та рівномірність температурного поля усередині інкубатора. Для визначення стабільності та рівномірності температури повітря у дитячому відсіку інкубаторів на висоті 10 см від поверхні матраца встановлюють п'ять датчиків температури у різних точках інкубатора, як показано на рис. 1.



Рис. 1 – Розташування датчиків усередині інкубатора

Еквівалентна схема розміщення датчиків наведена на рис. 2. Контрольна точка А повинна перебувати над центром матраца, а інші точки В, С, D, Е – над центром чотирьох площин, утворених лініями, які ділять матрац навпіл по ширині та по довжині.

За умови сталого температурного режиму температура інкубатора T_A не повинна відрізнятися від середньої температури інкубатора $\bar{T}_A$ більш ніж на $0,5^\circ\text{C}$, тобто $\Delta T_{A\max} (\pm 0,5^\circ\text{C})$.

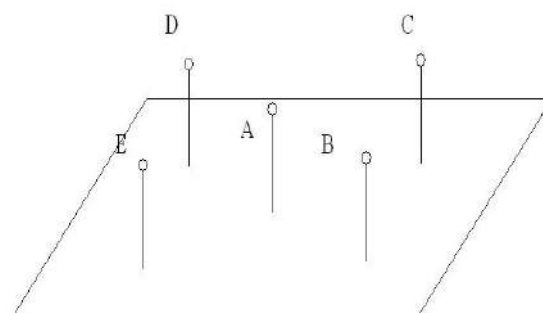


Рис. 2 – Еквівалентна схема розміщення датчиків

Коли інкубатор працює з регулюванням за повітрям, а температура регулювання встановлена при будь-якому значенні в межах свого діапазону, середня температура в кожній із контрольованих точок (А, В, С, D і Е) не повинна відрізнятися від середньої температури $\bar{T}_{B,C,D,E}$ інкубатору більш ніж на $\pm 0,8^\circ\text{C}$ при горизонтальному положенні матраца та $\pm 1,0^\circ\text{C}$ при нахиленому положенні матраца [9] та максимальне відхилення середньої температури від заданої температури регулювання за повітрям $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

Вибір засобів вимірювальної техніки ґрунтується на вимогах до умов навколишнього середовища, якості джерела живлення при проведенні випробувань відповідно до вимог стандартів [2,3]. Для моніторингу вологості і температури повітря застосовано термогігрометр типу Testo 608. Вимірювання атмосферного тиску виконано за допомогою барометра-анероїда М-110. Для перевірки

встановлених вимог застосовано аналізатор електричної енергії Metrel Power Monitor MI 4100. Для визначення умов сталого температурного режиму та точності робочих характеристик інкубаторів використано систему збирання даних Agilent 34970A та набір термісторів T10K.

Проведення експериментального дослідження. Температура повітря в дитячому відсіку інкубатора для новонароджених вимірюється у п'яти контрольних точках впродовж однієї години з частотою сканування 1/30 с (рис.3).

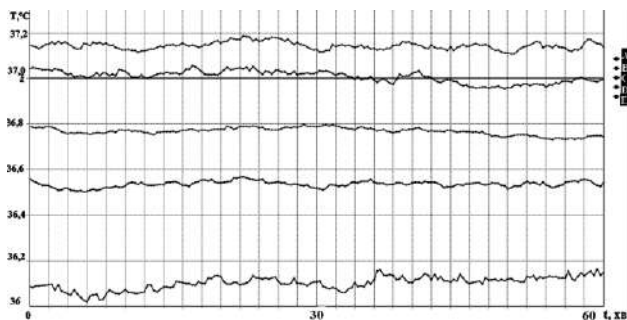


Рис. 3 – Фрагмент запису значень температури повітря з встановлених датчиків

Під час випробувань отримано 120 значень температури повітря для кожної з п'яти контрольних точок при дотриманні умов проведення випробувань стосовно напруги мережі живлення 220 В, частоти напруги живлення 50 Гц, вологості $(50 \pm 5) \%$, температури навколишнього середовища $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, атмосферного тиску (745 ± 5) мм.рт.ст.

У процесі дослідження були визначені наступні характеристики:

- середнє значення температури в контрольних точках А, В, С, D, Е, максимальне відхилення вимірюваної за період спостереження температури в точці А від середнього значення температури для цієї точки;

- максимальне відхилення середніх значень температури повітря в контрольних точках В, С, D, Е від середнього значення в точці А.

При проведенні сертифікаційних випробувань відповідно до стандарту [2] отримані значення не перевищують встановлених допустимих значень. Тобто, при горизонтальному положенні матраца при значеннях в контрольних точках: В $(0,45^\circ\text{C})$, С $(0,25^\circ\text{C})$, D $(0,75^\circ\text{C})$, Е $(0,45^\circ\text{C})$, не перевищує максимально встановлене значення $0,8^\circ\text{C}$, а в точці А $(0,4^\circ\text{C})$ відповідно не перевищує $0,5^\circ\text{C}$. Аналогічно для нахиленого положення матрацу.

За таких результатів відповідно до [2] параметри температурного режиму сертифікованого інкубатора вважаються відповідними вимогам до них і досліджувану продукцію можна визнати сертифікованою. Але згідно з вимогами стандарту [4] результати випробувань необхідно подати з оціненою невизначеністю [8, 11, 5].

Оцінювання невизначеності результату сертифікаційних випробувань. Випробувальні лабораторії повинні мати й застосовувати процедури оцінювання невизначеності випробувань [4]. Як правило, при випробуваннях неможливо одночасно відтворити всі діючі на інкубатор в процесі експлуатації фактори, а також їхній спільний вплив на точність результатів ні за складом, ні за характеристиками їх зміни в часі, тим більше, що певна частина експлуатаційних факторів підкоряється законам нестационарних випадкових процесів, що вимагає для їхньої реалізації у процесі випробувань значних витрат [10]. Ретельність оцінювання невизначеності результатів у значній мірі визначається вибором моделі й вимірюваних параметрів, вибором методу/методики проведення вимірювань при випробуваннях, станом засобів вимірювальної техніки, кваліфікацією персоналу, а також умовами проведення випробувань (недостатня точність завдання й підтримання умов випробувань є джерелом розсіювання результатів, що призводить до їхньої невизначеності).

Визначення результату прямого багаторазового вимірювання температури в дитячому відсіку для новонароджених за допомогою системи збору даних Agilent 34970A та набору термісторів T10K ґрунтується на взаємозалежності між температурою повітря в дитячому відсіку та опором терморезисторів T10K, які знаходяться у термодинамічній рівновазі з температурою повітря в дитячому відсіку. Після накопичень даних за температурою повітря в дитячому відсіку впродовж заданого часу і з установленою частотою сканування проведено розрахунок значення температури. За результат вимірювання приймають середнє арифметичне результатів вимірювань температури при горизонтальному положенні матраца:

$$\bar{x}_e = 37,14^\circ\text{C};$$

при нахиленому положенні матраца:

$$\bar{x}_n = 34,38^\circ\text{C}.$$

Специфікація джерел невизначеності складається з аналізу технічних характеристик приладів, умов та задачі вимірювання.

Технічні характеристики (вихідні дані взяті з сертифіката про калібрування відповідного засобу вимірювання):

- допустима відносна похибка вимірювання температури для системи збору даних Agilent 34970A, $\delta_{ag} = 0,3 \%$;

- допустима відносна похибка вимірювання коефіцієнта гармонійних спотворень мережі живлення для аналізатора електричної енергії MI4100, $\delta_{к.г.с.} = 0,05 \%$;

- допустима відносна похибка вимірювання напруги для аналізатора електричної енергії Metrel Power Monitor MI 4100, $\delta_n = 1 \%$;

- допустима відносна похибка вимірювання вологості для термогігрометра Testo 608 H1, $\delta_{т.в.} = 2\%$;
- допустима відносна похибка вимірювання температури для термогігрометра Testo 608 H1, $\delta_{т.т} = 1\%$;
- допустима відносна похибка вимірювання атмосферного тиску для барометра-анероїда М-110, $\delta_6 = 0,2\%$.

Умови виконання вимірювання: напруга мережі живлення, В (220 ± 10); частота напруги живлення, Гц (50); вологість, % (50 ± 5); температура навколишнього середовища, °C (23 ± 2); атмосферний тиск, мм.рт.ст. (745 ± 5); коефіцієнт гармонійних спотворень, % (2).

Модельне метрологічне рівняння:

$$T = T_x + \delta_U + \delta_H + \delta_A + \delta_T + \delta_C + \delta_{к.з.с} + \delta_{ag} + \delta_n + \delta_{m.в} + \delta_{m.т} + \delta_6, \quad (1)$$

де T_x - вихідна величина; δ_U - похибка, обумовлена нестабільністю напруги мережі живлення; δ_H - похибка, обумовлена нестабільністю вологості навколишнього середовища; δ_A - похибка, обумовлена нестабільністю атмосферного тиску; δ_T - похибка, обумовлена нестабільністю температури навколишнього середовища.

Стандартна невизначеність за типом А визначається як:

$$u(x) = \sqrt{\frac{1}{n_i(n_i - 1)} \sum_{i=1}^{n_i} (x_i - \bar{x})^2};$$

тоді при горизонтальному положенні матраца:

$$u_A(x_c) = 0,002\%;$$

при нахиленому положенні матраца:

$$u_A(x_n) = 0,03\%.$$

Обчислення стандартної невизначеності за типом В (за умови рівномірного розподілу) [5]:

- стандартна невизначеність, обумовлена нестабільністю напруги мережі живлення

$$u(\delta_U) = 2,60\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена нестабільністю вологості довкілля:

$$u(\delta_H) = 2,90\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена нестабільністю атмосферного тиску повітря:

$$u(\delta_A) = 0,38\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена нестабільністю температури довкілля:

$$u(\delta_T) = 5,03\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена гармонійними спотвореннями:

$$u(\delta_C) = 1,15\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена похибкою вимірювання температури системи збору даних Agilent 34970A та набору термісторів T10K:

$$u(\delta_{ag}) = 0,17\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена допустимою відносною похибкою вимірювання коефіцієнта гармонійних спотворень мережі живлення аналізатора електричної енергії M14100:

$$u(\delta_{к.з.с.}) = 0,03\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена допустимою відносною похибкою вимірювання напруги аналізатора електричної енергії Metrel Power Monitor MI 4100:

$$u(\delta_n) = 0,57\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена допустимою відносною похибкою вимірювання вологості термогігрометра Testo 608 H1:

$$u(\delta_{m.в}) = 1,15\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена допустимою відносною похибкою вимірювання температури термогігрометра Testo 608 H1:

$$u(\delta_{m.т}) = 0,57\%;$$

- стандартна невизначеність, обумовлена допустимою відносною похибкою вимірювання атмосферного тиску барометра-анероїда М-110:

$$u(\delta_6) = 0,12\%.$$

Обчислення сумарної стандартної невизначеності температури:

$$u_c(T_c)^2 = u(\delta_{U_{смаб.}})^2 + u(\delta_{H_{смаб.}})^2 + u(\delta_{A_{смаб.}})^2 + u(\delta_{T_{смаб.}})^2 + u(\delta_C)^2 + u(\delta_{ag})^2 + u(\delta_{к.з.с.})^2 + u(\delta_n)^2 + u(\delta_{m.в})^2 + u(\delta_{m.т})^2 + u(\delta_6)^2;$$

При горизонтальному положенні матраца:

$$u_c(T_c) = 6,61\%;$$

При нахиленому положенні матраца:

$$u_c(T_H) = 6,63\%.$$

Розширена невизначеність визначається за формулою:

$$U_c = k(P)u_c,$$

де $k(P)$ - коефіцієнт охоплення, який відповідає значенню коефіцієнта Стюдента для нескінченного ефективного числа степенів вільності та згідно з [5] при рівні довіри $p = 0,95$ дорівнює 2.

Розширена невизначеність при горизонтальному положенні матраца:

$$U_c = 2u_c(T_c) = 13,2\%, \quad p = 0,95;$$

при нахиленому положенні:

$$U_H = 2u_c(T_H) = 13,3\%, \quad p = 0,95.$$

Подання результату. При горизонтальному положенні матраца:

$T_c = (37,14 \pm 4,90) ^\circ\text{C}$, $p = 0,95$;
при нахиленому положенні матраца:
 $T_H = (34,38 \pm 4,57) ^\circ\text{C}$, $p = 0,95$;

Обговорення результатів вимірювання

Розглядаючи структуру бюджету невизначеності встановлено, що невизначеність від нестабільності умов випробувань не перевищує 10%, що є допустимим за стандартом [3], тому вважається що випробування виконано у належних умовах, а прилади, що використовувалися для контролю умов випробувань калібровані, тому згідно з Настановою ІЕС 115 [6] їх внесок у сумарну невизначеність не суттєвий. Основний внесок у сумарну невизначеність оцінювання характеристик інкубатора дає розсіювання результатів та неточність вимірювання температури. Тоді сумарна стандартна невизначеність середньої температури інкубатора

$$u_c(\bar{T}_A) = \sqrt{u_A(\bar{T}_A)^2 + u_B(\Delta_{ag})^2} = 0,15 ^\circ\text{C}.$$

Для цього випадку при розрахунку розширеної невизначеності слід обрати коефіцієнт покриття $k = 3$, оскільки, по-перше, медичний виріб належить до законодавчо регульованої сфери, тому вимоги для нього більш жорсткі, по-друге, допустимі похибки у нормативних документах для інкубаторів встановлені у вигляді інтервалу з ймовірністю $P = 1$. Отже за результат випробування приймається значення з розширеною невизначеністю $U = (\bar{T}_A \pm 0,45) ^\circ\text{C}$, $P = 1$, що відповідає вимогам стандарту [2].

При перевірці рівномірності температурного поля сумарна стандартна невизначеність результату складає $u_c(\bar{T}_{B,C,D,E}) = 0,32 ^\circ\text{C}$, а розширена невизначеність – $U = (\bar{T}_{B,C,D,E} \pm 0,96) ^\circ\text{C}$, $P = 1$, що перевищує допустиме відхилення, встановлене стандартом [2].

Максимальне відхилення середньої температури від заданої температури регулювання за повітрям має перебувати у межах від $34,5^\circ\text{C}$ до $37,5^\circ\text{C}$, у той час як за результатами вимірювання ці межі складають від $36,7^\circ\text{C}$ до $37,6^\circ\text{C}$. Як бачимо зазначені межі не співпадають.

Отже, наявна вимога виконання трьох умов для визнання інкубатора придатним. Виріб буде придатним, якщо він визнаний придатним за всіма контрольованим параметрам. Слід зазначити, що за другою та третьою умовами розрахункова верхня границя у незначній мірі виходить за верхню границю поля допуску, тоді ймовірність того, що виріб приймається відповідним за цими параметрами, може виявитися досить значною. У разі, коли не виконуються дві з трьох вимог, вирішальне правило має забезпечити найгірший з отриманих результатів.

Ухвалення рішення про відповідність

Заключним етапом при оцінюванні відповідності об'єкта є ухвалення рішення щодо його відповідності/невідповідності нормам. Зменшити ризики прийняття помилкових рішень можна за допомогою встановлення приймального інтервалу допустимих вимірних значень величини, обчислення ймовірності відповідності та ймовірностей двох типів помилкових рішень на підставі щільності розподілу ймовірностей для вимірюваної величини, границь поля допуску і границь приймального інтервалу. При цьому вважається, що істинне значення вимірюваної величини об'єкта має лежати в межах поля допуску, що задається межами (T_L, T_U) , як показано на рис.4. Об'єкт визнається придатним, якщо вимірне значення величини лежить в інтервалі, обмеженому приймальними границями (A_L, A_U) , в іншому випадку він бракується.



Рис.4. Розташування поля допуску та приймального інтервалу всередині нього

Для підвищення вірогідності прийняття рішення вводять захисні смуги, довжина яких пропорційна стандартній невизначеності (рис. 5).

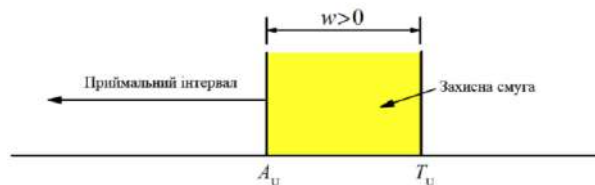


Рис.5. Розташування захисної смуги

Верхня приймальна границя A_U , розташована з внутрішнього боку по відношенню до верхньої границі поля допуску T_U й визначає приймальний інтервал, який зменшує ймовірність помилкового прийняття невідповідного об'єкта.

Параметр довжини w для захисної смуги визначається різницею між межею поля допуску і відповідною приймальною межею:

$$w = T_U - A_U$$

Вибір довжини цієї полоси і місце її розташування по відношенню до границь допускового

інтервалу забезпечує ймовірність та характер помилкових рішень. Такий вибір особливо важливий, коли значення вимірюваної величини знаходиться поряд з границею поля допуску – ймовірність прийняття неправильного рішення може сягати 50%.

У випадку з двостороннім полем допуску верхня і нижня приймальні границі, як правило, зміщені за допомогою захисних смуг з параметром довжини $w = U = 2u$ від відповідних границь поля допуску. У такому разі для будь-якого вимірюваного значення, що лежить всередині приймального інтервалу, ймовірність приймання невідповідного об'єкта становить щонайбільше 2,3%, припускаючи нормальний закон розподілу для вимірюваної величини.

У загальному випадку для розрахунку ймовірності відповідності користуються відомим правилом [15]:

$$p = \Phi(z), \quad (2)$$

де $z = (y - T_L)/u$ для нижньої границі та $z = (T_U - y)/u$ – для верхньої.

В обох випадках p більше або дорівнює 1/2 для оцінки y , що лежить всередині поля допуску ($z \geq 0$), і менше 1/2 в іншому випадку.

Тоді за нормального закону розподілу ймовірність того, що Y лежить в інтервалі $[a, b]$:

$$\Pr(a \leq Y \leq b | \eta_m) = \Phi\left(\frac{b-y}{u}\right) - \Phi\left(\frac{a-y}{u}\right), \quad (3)$$

де $y = y(\eta_m)$; $\Phi(*)$ – функція стандартного нормального розподілу.

Для границь допускового інтервалу вираз (3), набуде вигляду:

$$p = \Phi\left(\frac{T_U - y}{u}\right) - \Phi\left(\frac{T_L - y}{u}\right).$$

У такий спосіб може бути розрахована ймовірність відповідності об'єкта при знаходженні вимірюваного значення y будь-якій точці допускового інтервалу з урахуванням невизначеності вимірювання u .

Оскільки оцінювана ймовірність залежить від якості виробничого процесу та якості вимірювань досліджуваної характеристики об'єкту, то зменшення їх невизначеності підвищить вірогідність прийняття рішення.

Висновки

За результатами випробуванням медичних виробів на прикладі дитячого інкубатору встановлено, що результат з оцінюваною невизначеністю значно перевищує встановлену норму. З цього випливає, що для прийняття вірогідного рішення при оцінці відповідності необхідно аналізувати фактори впливу на невизначеність результату та враховувати лише ті, що не забезпечують нормальні умови проведення випробувань та можуть значно спотворити реальне значення температури у інкубаторі з відповідними наслідками.

Підхід до оцінювання відповідності об'єктів, що відносяться до законодавчо регульованої сфери,

на основі розділеного ризику є недоцільним. У такому разі слід застосовувати підхід, заснований на оцінюванні ймовірності ризиків та розрахунку захисних смуг, побудованих на основі оціненої невизначеності.

Список літератури

1. Романенко, В. А. Основы оптимального ухода за недоношенными детьми в условиях отделения реанимации и интенсивной терапии: [підр.]: / [В. А. Романенко, А. П. Аверин, А. И. Гаева]; под ред. В.А. Романенко. - Челябинск: Фотохудожник, 2008. - 154 с.
2. Изделия медицинские электрические. Часть 2. Частные требования безопасности к детским инкубаторам [Текст] : ГОСТ 50267.19-96. - Введ. 17.07.96. - М. : Изд-во стандартов, 1996. - 88 с. - (Міждержавний стандарт).
3. Вироби медичні електричні. Частина 1. Загальні вимоги безпеки: ІЕС 60601-1:1988, (ІДТ) [Текст] : ДСТУ 3798-98-98. - Чинний 2000-01-01. - К.: Держспоживстандарт України, 2000. - 178 с. - (Національний стандарт України).
4. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. (ISO/IEC 17025:2001, ІДТ) [Текст] : ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. - Чинний 2006-01-01. - К.: Держспоживстандарт України, 2006. - 32 с. - (Національний стандарт України).
5. Метрологія. Застосування «Руководства по выражению неопределенности измерений» [Текст] : ДСТУ-Н РМГ 43:2006. - Чинний 2007-01-01. - К.: Держспоживстандарт України, 2006. - 20 с. - (Національний стандарт України).
6. Application of uncertainty of measurement to conformity assessment activities in the electrotechnical sector (Застосування невизначеності вимірювання до оцінювання відповідності при діях у електротехнічному секторі) [Текст] : IEC GUIDE 115:2007. - Geneva (Switzerland), 2007. - 54 p. - (Міждержавний стандарт).
7. Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment (Оцінювання даних вимірювання - Роль невизначеності вимірювань в підтвердженні відповідності) [Текст] : JCGM 106:2012. - (Міждержавний стандарт).
8. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms. VIM, 3rd edition, ISO/IEC Guide 99-12:2007 [Текст] : JCGM 200:2008. - (Міждержавний стандарт).
9. Volodarsky, E. Upgrading reliability of the measurement inspection. Problems and progress in metrology / E. Volodarsky, L. Kosheva, Z. Warsza, A. Idzkowski. // Conference series no 20. Proceedings of ppm'15. Polish academy of science, Katowice branch. - 2015. - pp. 79 -85.
10. Minkina, W. Infrared Thermography – Errors and Uncertainties / W. Minkina, S. Dudzik. - Chichester // John Wiley & Sons Ltd. - 2009. - 200 p.
11. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) [Текст] : ISO/IEC Guide 98-3:2008 – Geneva: ISO/IEC, 2008. - 120 p. - (Міждержавний стандарт).
12. Knobel, R. B. Thermoregulation and thermography in neonatal physiology and disease / R. B. Knobel, B. D. Gunther, H. E. Rice // Biological research for nursing. - 2011. - Vol. 13. - № 3. - P. 274-282. - doi: 10.1177/1099800411403467.

13. Оцінювання відповідності. Словник термінів і загальні принципи (ISO/IEC 17000:2004, IDT) [Текст] : ДСТУ ISO/IEC 17000:2007. – (Національний стандарт України).
14. Statistical methods-guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements [Текст] : ISO 10576-1:2003. – 2003, Geneva. – (Міждержавний стандарт).
15. **Кремер, Н. Ш.** Теория вероятностей и математическая статистика / **Н. Ш. Кремер.** – М.: Физматлит, 2007. – 551с.

Bibliography (transliterated)

1. **Romanenko, V. A., Averyn, A. P., Haeva, A. Y.** Osnovu optymalnogo ukhoda za nedonoshennymy detmy v usloviakh otdeleniya reanymatsyy u yntensyvnoi terapii: [pidr.] : / **[V. A. Romanenko,];** pod red. V.A. Romanenko. – Cheliabynsk: Fotokhudozhnyk, 2008, 154 s.
2. Yzdeliya medytynske elektricheskoye. Chast 2. Chastnye trebovaniya bezopasnosti k detskim inkubatoram [Текст] : HOST 50267.19-96. – Vved. 17.07.96. – М. : Yzd-vo standartov, 1996. – 88 s. - (Mizhderzhavnyi standart).
3. Vyroby medychni elektrichni. Chastyna 1. Zahalni vymohy bezpeky: IEC 60601-1:1988, (IDT) [Текст] : DSTU 3798-98-98. – Chynnyi 2000-01-01. – К.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2000. – 178 s. – (Natsionalnyi standart Ukrainy).
4. Zahalni vymohy do kompetentnosti vyprobuvalnykh ta kalibruvalnykh laboratorii. (ISO/IEC 17025:2001, IDT) [Текст] : DSTU ISO/IEC 17025:2006. – Chynnyi 2006-01-01. – К.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006. – 32 s. – (Natsionalnyi standart Ukrainy).
5. Metrolohiia. Zastosuvannya «Rukovodstva po vuzazheniyu neopredelennosti izmereniy» [Текст] : DSTU-N RMH 43:2006. – Chynnyi 2007-01-01. – К.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006. – 20 s. – (Natsionalnyi standart Ukrainy).
6. Application of uncertainty of measurement to conformity assessment activities in the electrotechnical sector (Zastosuvannya nevyznachenosti vymiryuvannya do otsiniuvannya vidpovidnosti pry diiakh u elektrotekhnichnomu sektori) [Текст] : IEC GUIDE 115:2007. – Geneva (Switzerland), 2007. – 54 p. – (Mizhderzhavnyi standart).
7. Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment (Otsiniuvannya danykh vymiryuvannya - Rol nevyznachenosti vymiryuvan v pidtverdzheni vidpovidnosti) [Текст] : JCGM 106:2012. – (Mizhderzhavnyi standart).
8. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and. Associated Terms. VIM, 3rd edition, ISO/IEC Guide 99-12:2007 [Текст] : JCGM 200:2008. – (Mizhderzhavnyi standart).
9. **Volodarsky, E., Kosheva, L., Warsza, Z., Idzkowski, A.** Upgrading reliability of the measurement inspection. Problems and progress in metrology. *Conference series no 20. Proceedings of ppm15.* Polish academy of science, Katowice branch 2015, pp. 79 -85.
10. **Minkina, W., Dudzik S., Chichester.** Infrared Thermography – Errors and Uncertainties. *John Wiley & Sons Ltd*, 2009, 200 p.
11. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) [Текст] : ISO/IEC Guide 98-3:2008 – Geneva: ISO/IEC, 2008. – 120 r. – (Mizhderzhavnyi standart).
12. **Knobel, R. B., Guenther, B. D., Rice, H. E.** Thermoregulation and thermography in neonatal physiology and disease. *Biological research for nursing*, 2011, **13**, 3, 274-282. – doi: 10.1177/1099800411403467.
13. Otsiniuvannya vidpovidnosti. Slovyk terminiv i zahalni pryntsy (ISO/IES 17000:2004, IDT) [Текст] : DSTU ISO/IES 17000:2007. – (Natsionalnyi standart Ukrainy).
14. Statistical methods-guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements [Текст] : ISO 10576-1:2003. – 2003, Geneva. – (Mizhderzhavnyi standart).
15. **Kremer, N. Sh.** Teoriya veroiatnostei y matematycheskaia statystyka. – М.: Fyzmatlyt, 2007. – 551 s.

Сведения об авторах (About authors)

Кошева Лариса Олександрівна – доктор технічних наук, професор, Національний авіаційний університет, професор кафедри Біокибернетики та аерокосмічної медицини; м. Київ, Україна; e-mail: l.kosh@ukr.net.

Larysa Kosheva – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, Department of Biocybernetics and Aerospace Medicine, National Aviation University, Kyiv, Ukraine; e-mail: l.kosh@ukr.net.

Оникієнко Юрій Юрійович – кандидат технічних наук, Національний авіаційний університет, доцент кафедри Біокибернетики та аерокосмічної медицини; м. Київ, Україна; e-mail: yurii.onykienko@gmail.com.

Yurii Onykienko – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Department of Biocybernetics and Aerospace Medicine, National Aviation University, Kyiv, Ukraine; e-mail: yurii.onykienko@gmail.com.

Павлов Євген Олександрович – Люблінський технічний університет, магістрант факультету новітніх технологій у електротехніці; м. Люблін, Польща; e-mail: apbahob@gmail.com.

Yevhen Pavlov – undergraduate, Faculty of Advanced Technology in Electrical Engineering, University of Technology «Politechnika Lubelska», Lublin, Poland; e-mail: apbahob@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Кошева, Л. О. Вплив невизначеності вимірювань на оцінку відповідності медичних виробів / **Л. О. Кошева, Ю. Ю. Оникієнко, Є. О. Павлов** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017 – № 53 (1274). – С. 27-34. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.04.

Please cite this article as:

Kosheva, L., Onykiienko, Y., Pavlov, Ye. Influence of uncertainty measurements on evaluation of conformity for medical devices. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 27–34, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.04.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кошевая, Л. А. Влияние неопределенности измерений на оценку соответствия медицинских изделий / **Л. А. Кошевая, Ю. Ю. Оникиенко, Е. А. Павлов** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 27-34. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.04.

АННОТАЦИЯ Рассмотрены требования международных документов к оценке соответствия изделий установленным требованиям к ним с учетом неопределенности результатов, оцениваемой при испытаниях. Разработана методика оценивания неопределенности результатов при проведении испытаний на примере детского инкубатора для новорожденных. Показано, что для большей достоверности принятия решения о соответствии необходимо анализировать факторы влияния на неопределенность результата. Показаны подходы для учета оцененной неопределенности результатов измерений при оценке соответствия. Показано, что для обеспечения установленных вероятностей рисков и повышения вероятности принятия решения применяют защитные полосы, длина которых связана со стандартной неопределенностью, а местоположение - с характером ошибочного решения.

Ключевые слова: неопределенность измерения; оценка соответствия; испытание; вероятность принятия решения, решающее правило, поле допуска, приемные границы, защитная полоса.

Поступила (received) 20.12.2017

УДК 004.942+574.51

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.05

РОЗРОБКА ЕКСПЕРТНОЇ СИСТЕМИ АНАЛІЗУ РЕЗУЛЬТАТІВ ВСТУПНИХ КОМПАНІЙ ДО ВНЗ

А. Т. ПАЗИЛОВА*, О. Г. КАПІТОНОВ, Т. М. ДУБОВИК

кафедра спеціалізованих комп'ютерних систем ДВНЗ УДХТУ, м. Дніпро, УКРАЇНА
*anna.empress@gmail.com

АНОТАЦІЯ Аналіз мережі Інтернет на наявність великих обсягів даних про студентів спеціальності "комп'ютерна інженерія". Синтаксичний аналіз (парсинг) сайтів <https://abit-poisk.org.ua> і <https://vk.com>, з використанням мови програмування Python, за допомогою фреймворка Scrapy і vk API. Статистичний аналіз отриманих даних за методом найменших квадратів. Побудова моделей машинного навчання за методами KNN і Random Forest.

Ключові слова: big data; python; scrapy; machine learning; парсинг; аналіз великих обсягів даних.

DEVELOPMENT OF EXPERT SYSTEM OF ANALYSIS OF RESULTS OF ENTERED CAMPAIGNS TO HIGH SCHOOLS

A. PAZYLOVA*, O. KAPITONOV, T. DUBOVYK

Department of specialized computer systems of the SHEI USUCT, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT Analysis of the Internet for the availability of large volumes of data on students specialty "computer engineering". Parsing (parsing) sites <https://abit-poisk.org.ua> and <https://vk.com>, using the Python programming language, using the Scrapy framework and the vk API. Statistical and intellectual analysis of collected data to improve the work of the UDCTU receiving commission, using the least squares method. Construction of models of machine learning using KNN and Random Forest methods.

Obtained results: the largest mean values of the passing ball before joining is shown by the Department of DNU them. O. Gonchar, this can be explained by more budget places; regarding the maximum and minimum average scores, then the approximate picture for all departments of the city is approximately the same; the left bank of the city of Dnipro is an area that provided the minimum number of students who have passed the competitive selection on a specialty; unlike the previous point, the city center produces a large number of potential specialists.

During the study, the means of collecting information on the Internet, methods for analyzing big data and ways of constructing data models with the help of machine learning and neural networks are analyzed and studied.

On the basis of the collected information, an expert system was created that provides information gathering for entrants on the basis of which statistical and intellectual analysis was conducted.

In the future, you can develop an expert system in several directions: a more detailed analysis of each prospective student, with a psychological portrait on behavior in the Internet; tracking the success of students; drawing up a list of persons for targeting advertising in social networks.

Keywords: big data; python; scrapy; machine learning; парсинг; parsing; analysis of big data.

Вступ

Робота полягає в відповіді на питання: як відібрати саме тих абітурієнтів, які дійсно будуть навчатися якісно і в майбутньому стануть вмілими фахівцями? Чи достатньо, для такого важливого вибору, спиратися тільки на результати зовнішнього незалежного тестування і загальний бал атестата середньої освіти? Можливо варто розширити діапазон оціночних критеріїв, спираючись на досвід попередніх років? Завдяки сучасним технологіям, можна спробувати знайти рішення цієї проблеми.

Для більшої наочності, робота конкретизується на дослідженні студентів напряму «комп'ютерна інженерія» всіх вузів міста Дніпро 2012–2016 років прийому.

Мета роботи

Статистичний і інтелектуальний аналіз великого обсягу даних, зібраних за допомогою парсера в мережі Інтернет, для поліпшення роботи приймальної комісії УДХТУ.

Викладення основного матеріалу

Робота починається зі створення парсера [2]. Постановки задачі:

1. Перейти на сторінку з рейтинговими списками абітурієнтів Дніпра, що знаходиться за адресою <https://abit-poisk.org.ua/rate-review/>.

2. Переглянути усі сторінки, які мають в адресі текст «univer».

3. Переглянути усі сторінки, які мають в адресі текст «direction».

4. Якщо сторінка містить у хедері сторінки текст «комп'ютерна інженерія» спарсити дані про усіх студентів, що пройшли.

5. Зберегти отримані дані в CSV-файлі.

Розробка моделі збору даних [1].

Моделю являє собою окремий клас, який містить перелік атрибутивних полів даних, що збираються. Об'єктом парсинга буде перелік абітурієнтів, які пройшли на бюджетне фінансування з напрямку «комп'ютерна інженерія», а набором атрибутів – їх характеристики. Після попереднього аналізу наповненості сторінок абітурієнтів сайту <https://abit-poisk.org.ua/> робимо висновок по потрібним характеристикам; це – ПІБ, результат ЗНО та середній бал атестата. Далі необхідно відобразити їх у спеціальному класі. Для цього відкриваємо файл `items.py` і описуємо клас. Як можна побачити представлений клас містить записи виду: `ім'я атрибута = Field ()`, де в якості ім'я атрибута використовується його англійський варіант.

Отримані дані були доповненні, з використанням соціальної мережі "Вконтакті". Для цього ми скористалися модулем Python'а для роботи з VK API – це інтерфейс, який дозволяє отримувати інформацію з бази даних `vk.com` за допомогою `http`-запитів до спеціального серверу.

Для того, щоб знайти лише студентів вищеназаних університетів, потрібно знайти їх ідентифікатори. Для цього достатньо на сайті виконати пошук за приналежністю до ВУЗа, а потім проаналізувати запит, який знаходиться в посиланні, власне потрібна частина такого виду:

`university%5D=16620 // для студентів ДНУ`

Далі будемо працювати з методами класу `Users` VK API, а саме з `users.search`, який повертає список користувачів відповідно до заданого критерію пошуку. Після отримання інформації про всіх студентів, дані будуть записані в файл `data.csv`.

По завершенні отримані дані були об'єднанні [9]. (рис. 1).

Рис. 1 – Результат об'єднання двох файлів

Як можна побачити, після парсинга залишилося багато не заповнених позицій. Рішення полягає в автоматичному заповненні пропусків [6]. Тому, використовуючи функцію `pandas.DataFrame.fillna`, з атрибутом `method='bfill'`, пропуски були заповнені значеннями рівними найближчим заповненим даними (рис. 2).

Рис. 2 – Результат після автоматичного заповнення відсутніх даних

Наступний етап передбачає отримання з них загальних характеристик, закономірностей, і їх подальшу інтерпретацію [5].

Розглядалася лінійна модель множинної регресії. Класичний підхід до оцінювання параметрів лінійної моделі множинної регресії заснований на методі найменших квадратів (МНК), який дозволяє отримати такі оцінки параметрів, при яких сума квадратів відхилень фактичних значень результативної ознаки у від розрахункових $\hat{y}$ мінімальна [8].

$$\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \rightarrow \min$$

Перевірка наявності лінійної кореляції між стовбцями виконувалася за допомогою функції `corr()`, що розраховує коефіцієнт кореляції Пірсона для усіх пар DataFrame (рис. 3).

Рис. 3 – Кореляційні коефіцієнти Пірсона

Також, оскільки усі дані були приведені до числового вигляду, ми використали функцію `scatter_matrix` з модуля `pandas.tools.plotting`, яка дозволила побудувати для кожної кількісної змінної гістограму, а для кожної пари таких змінних – діаграму розсіювання (рис. 4) [7].

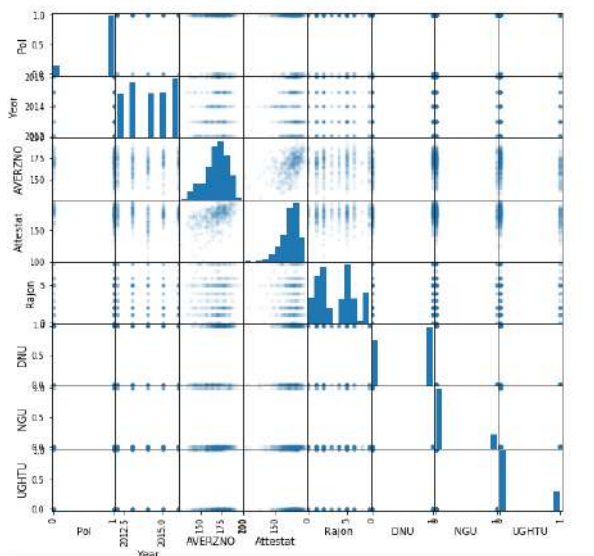


Рис. 4 – Гістограми та діаграми розсіювання

Після проведення аналізу, було вирішено залишити три фактори: середній бал ЗНО, район та стать [3]. Для розрахунку коефіцієнтів по МНК використовували бібліотеку Python – `statsmodels`, а саме метод OLS (рис. 5).

	coef	std err	t	P> t	[95.0% Conf. Int.]	
Pol	0.4343	0.123	3.541	0.000	0.193	0.675
AVERZNO	0.0075	0.001	9.775	0.000	0.006	0.009
Rajon	0.0068	0.018	0.380	0.704	-0.029	0.042
Omnibus:		260.825	Durbin-Watson:		0.087	
Prob(Omnibus):		0.000	Jarque-Bera (JB):		49.346	
Skew:		0.614	Prob(JB):		1.93e-11	
Kurtosis:		1.800	Cond. No.		468.	

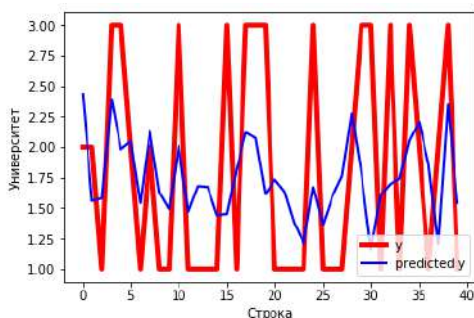


Рис. 5 – Результат праці моделі

Машинне навчання [10].

Для подальшого аналізу даних була використана нейрона мережа, яка мала два схованих

нейронних шару, та пройшла навчання за допомогою тестової виборки [4].

Щоб було наочно, моделі було реалізовано за двома алгоритмами: методом К-найближчих сусідів і Random Forest.

Метод найближчих сусідів – метричний класифікатор, заснований на оцінюванні подібності об'єктів. Класифікований об'єкт відноситься до того класу, якому належать найближчі до нього об'єкти навчальної вибірки (рис. 6).

```

Ошибка в методе ближайших соседей:
DNU      0.163701
NGU      0.138790
UGHTU    0.160142
dtype: float64
DNU      0.371901
NGU      0.214876
UGHTU    0.223140
dtype: float64

```

Рис. 6 – Відсоток помилки за методом найближчих сусідів

Random forest, який полягає у використанні комітету (ансамблю) вирішальних дерев, застосовується для задач класифікації, регресії і кластеризації (рис. 7).

```

Ошибка в методе случайный лес:
DNU      0.0
NGU      0.0
UGHTU    0.0
dtype: float64
DNU      0.297521
NGU      0.198347
UGHTU    0.165289
dtype: float64

```

Рис. 7 – Відсоток помилки за методом Random Forest

Обговорення результатів

В ході дослідження були проведені два типи аналізу даних. Отже, статистичний аналіз дає змогу детально розібратися в даних. У випадку з ВНЗ та абітурієнтами, що пройшли за конкурсом по спеціальності «комп'ютерна інженерія», було зроблено наступні висновки:

- найбільші середні значення прохідного балу до вступу показує кафедра ДНУ ім. О. Гончара, це можна пояснити більшою кількістю бюджетних місць;

- щодо максимальних та мінімальних середніх балів, то тут приблизно однакова картина для усіх кафедр міста;

- лівобережжя міста Дніпро є районом, який надав мінімальну кількість студентів, які пройшли конкурсний відбір за фахом;

– на відміну від попереднього пункту, центр міста випускає велику кількість потенційних фахівців.

Проте, у теперішній час недостатньо тільки цього. Для прогнозування поведінки математичних моделей використовують штучний інтелект, конкретніше – машинне навчання.

Проаналізувавши результати методу найближчих сусідів, можемо зробити висновок, що для такої задачі метод не дуже адекватний. У другому варіанті – методі Random Forest – відсоток помилок нижчий ніж у попередньому методі, але теж не показує бажаний результат. Із цього можна зробити висновок, що фактори, які навчають модель або занадто щільно розміщені, або їх недостатньо і потрібно їх більш детально вивчити, проте все рівно сучасні програмні засоби дозволяють проводити машинне навчання з досить високим рівнем вірогідності отримання очікуваних результатів.

Висновки

В ході дослідження проаналізовано і вивчено засоби збору інформації в мережі Інтернет, методи аналізу великих обсягів даних і способи побудови моделей даних за допомогою машинного навчання і нейронних мереж.

На основі зібраної інформації створена експертна система, що забезпечує збір інформації про абітурієнтів, на підставі якої проведено статистичний і інтелектуальний аналіз.

У перспективі можна розвивати експертну систему в декількох напрямках:

- більш детальний аналіз кожного перспективного абітурієнта, зі складанням психологічного портрета за поведінкою в мережі Інтернет;
- відстежування успішності студентів;
- складання списку осіб для таргетингової реклами в соціальних мережах.

Список літератури

1. Examples of Big Data Projects. URL: <http://www.acquia.com/examples-big-data-projects>.
2. Feed exports — Scrapy 1.4.0 documentation. URL: <https://scrapy.readthedocs.io/en/latest/topics/feed-exports.html/>.
3. Habrahabr // Analysis of Big Data URL: <http://habrahabr.ru/company/moex/blog/256747/>.
4. Habrahabr // Big Data from A to Z. URL: <https://habrahabr.ru/company/dca/blog/267361/>.

5. **Hulianytskyi, L. F.** Automatic Classification Method Based on a Fuzzy Similarity Relation / **L. F. Hulianytskyi, I. I. Riasna** // *Cybernetics and Systems Analysis*. – 2016. – № 1. – P.32-38. – doi:10.1007/s110559-016-9796-3.
6. **Madaan, A.** Hadoop: Solution to Unstructured Data Handling / **A. Madaan, V. Sharma, P. Pahwa** // *Big Data Analytics. Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2017. – № 1. – P.47-54. – doi: 10.1007/978-981-10-6620-7-6.
7. **Nadich, A.** BigData: problem, technology, market. URL: <http://www.compress.ru/artide.aspx?id=22725&iid=1044>
8. **Skobelev, V. V.** Analysis of the structure of attributed transition systems without hidden transitions / **V. V. Skobelev** // *Cybernetics and Systems Analysis*. – 2017. – № 2. – P. 165-170. – doi:10.1007/s110559-017-9916-8.
9. **Артемов, С.** Big Data: новые возможности для растущего бизнеса. // URL: <http://www.pcweek.ru/upload/iblock/d05/jet-big-data.pdf>
10. **Барсегян, А.** Методы и модели анализа данных: OLAP и Data Mining/, **Барсегян А., М. Куприянов, И. Холод, Е. Степаненко.** - БХВ — Петербург, БХВ — Петербург, 2004. - с. 90.

Bibliography

1. Examples of Big Data Projects. URL: <http://www.acquia.com/examples-big-data-projects>.
2. Feed exports — Scrapy 1.4.0 documentation. URL: <https://scrapy.readthedocs.io/en/latest/topics/feed-exports.html/>.
3. Habrahabr // Analysis of Big Data URL: <http://habrahabr.ru/company/moex/blog/256747/>.
4. Habrahabr // Big Data from A to Z. URL: <https://habrahabr.ru/company/dca/blog/267361/>.
5. **Hulianytskyi, L. F., Riasna I. I** Automatic Classification Method Based on a Fuzzy Similarity Relation. *Cybernetics and Systems Analysis*, 2016, № 1, P. 32-38. – doi:10.1007/s110559-016-9796-3.
6. **Madaan, A., Sharma, V., Pahwa, P.** Hadoop: Solution to Unstructured Data Handling. *Big Data Analytics. Advances in Intelligent Systems and Computing*, 2017, № 1, P. 47-54. – doi: 10.1007/978-981-10-6620-7-6.
7. **Nadich, A.** BigData: problem, technology, market. URL: <http://www.compress.ru/artide.aspx?id=22725&iid=1044>
8. **Skobelev, V. V.** Analysis of the structure of attributed transition systems without hidden transitions. *Cybernetics and Systems Analysis*, 2017, № 2, P. 165-170. – doi:10.1007/s110559-017-9916-8.
9. **Artemov, C.** Big Data: new updates for business. // URL: <http://www.pcweek.ru/upload/iblock/d05/jet-big-data.pdf>
10. **Barsegan, A., Kyprinov M., Holod I., Stepanenko E.** Methods and models of data analysis: OLAP and Data Mining. - BHV - Petersburg, BHV - Petersburg, 2004. - P. 90.

Відомості про авторів (About authors)

Пазилова Анна Таалайбеківна – студентка магістратури кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, Україна; e-mail: anna.empress@gmail.com.

Anna Pazylova – Master's degree student in the department of specialized computer systems of the SHEI USUCT, m. Dnipro, Ukraine; e-mail: anna.empress@gmail.com.

Капітонов Олександр Георгійович – доцент кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем ДВНЗ УДХТУ, к.х.н., доцент, м. Дніпро, Україна.

Oleksandr Kapitonov – Associate Professor of the Department of Special Computer Systems, SHEI USUCT, Ph.D.(Chemistry), Associate Professor, Dnipro, Ukraine.

Дубовик Тетяна Миколаївна – старший викладач кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем ДВНЗ УДХТУ, м. Дніпро, Україна.

Tatyana Dubovyk – senior lecturer in the department of specialized computer systems of the SHEI USUCT, Dnipro, Ukraine.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Пазилова, А. Т. Розробка експертної системи аналізу результатів вступних компаній до ВНЗ / **А. Т. Пазилова, О. Г. Капітонов, Т. М. Дубовик** // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 35-39. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.05.

Please cite this article as:

Pazylova, A., Kapitonov, O., Dubovyk, T. Development of expert system of analysis of results of entered campaigns to high schools. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 35–39 doi:10.20998/2413-4295.2017.53.05.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Пазилова, А. Т. Разработка экспертной системы анализа результатов вступительных компаний в вузы / **А. Т. Пазилова, А. Г. Капитонов, Т. Н. Дубовик** // Вестник НТУ «ХПИ», Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 35-39. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.05.

АННОТАЦИЯ Анализ сети Интернет на наличие больших объемов данных о студентах специальности "компьютерная инженерия". Синтаксический анализ (парсинг) сайтов <https://abit-poisk.org.ua> и <https://vk.com>, с использованием языка программирования Python, с помощью фреймворка Scrapy и vk API. Статистический анализ полученных данных по методу наименьших квадратов. Построение моделей машинного обучения по методам KNN и Random Forest.

Ключевые слова: big data; python; scrapy; machine learning; парсинг; анализ больших объемов данных.

Поступила (received) 08.12.2017

УДК 004.4

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.06

РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ
МІКРОСТРУКТУРИ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ КЛІТКОВИХ АВТОМАТІВ

О. Д. ПАНАРИНА*, О. О. ВОДКА

кафедра ДММ, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

* email: alessyapanarina1@gmail.com

АНОТАЦІЯ Мікроструктура металів є дуже складною, це спричинено тим, що вони кристалізуються одразу із декількох центрів. З огляду на це необхідно вміти моделювати мікроструктуру металів, що може дати можливість передбачити поведінку металів при прикладенні до них різного роду зовнішнього навантаження. Метою роботи є розробка програмного забезпечення для штучного моделювання мікроструктури методом кліткових автоматів та порівняння результатів із уже відомими. У процесі роботи були розглянуті методи штучного відтворення мікроструктури металів, вивчено метод кліткових автоматів, розроблено програмне забезпечення, що дозволяє моделювати мікроструктури металів по заданим випадковим чином центрам зерен. Програмне забезпечення було протестовано та порівняно результати, отримані методом кліткових автоматів та методом Воронного. В результаті було розроблено програмне забезпечення для моделювання форми кристалів методом кліткових автоматів, отримані результати були перевірені на достовірність.

Ключові слова: мікроструктура металів; штучне відтворення мікроструктури; метод кліткових автоматів; програмне забезпечення; моделювання мікроструктури.

SOFTWARE DEVELOPMENT FOR SIMULATION OF THE MICROSTRUCTURE OF
MATERIALS BY MEANS OF CELLULAR AUTOMATA

O. D. PANARINA, O. O. VODKA

Department of DPM, NTU "KHPI", Kharkov, UKRAINE

ABSTRACT Microstructure of metals is very complex, this is because they kristallizuetsya from several centers. Given this, you should be able to simulate the microstructure of metals that can give the possibility to predict the behavior of metals when under different kinds of external loads. The aim of this work is to develop software for artificial simulation of the microstructure by the method of cellular automata and comparing the results with known ones. In the process, were considered methods of artificial reproduction of the microstructure of metals, studied by the method of cellular automata, developed software for simulating microstructure of metals according to given randomly to the centers of the grains. The software has been tested and compared results obtained by the method of cellular automata and the method Voronogo. The result was the software developed for modelling the shape of the crystals by the method of cellular automata, the obtained results were checked for accuracy.

Keywords: microstructure of metals; an artificial reconstruction of a microstructure; the method of cellular automata; software; modeling of microstructure.

Вступ

Реальні метали, що використовуються у техніці, зазвичай не являються чистими, а є сплавами, вони складаються з великої кількості зерен, орієнтація яких є випадковою, а самі зерна містять атоми різних компонент. Причиною зернистої будови металів і сплавів є те, що вони кристалізуються відразу з декількох центрів, що призводить до їх складної мікроструктури[1].

Беручи до уваги те, що мікроструктура є достатньо складною, необхідно моделювати форми кристалів, що може дати можливість передбачити поведінку металів при прикладенні до них різного роду зовнішнього навантаження[2].

Для моделювання виділяється декілька методів штучного відтворення мікроструктури металів: тесцеляція Вороного, принцип клітинних автоматів, метод Монте-Карло.

Найбільш простим методом моделювання є метод кліткових автоматів. Саме цей метод було розглянуто в роботі.

Мета роботи

Метою роботи є розробка програмного забезпечення для штучного моделювання мікроструктури методом кліткових автоматів. Для досягнення поставленої мети у роботі ставилися такі завдання:

- Розглянути методи штучного відтворення мікроструктури металів;
- Вивчити метод кліткових автоматів моделювання мікроструктур;
- Розробити програмне забезпечення (ПЗ) що дозволяє моделювати мікроструктури металів по заданим випадковим чином центрам зерен;
- Протестувати роботу ПЗ, та порівняти результати із уже відомими результатами, отриманими іншими методами моделювання мікроструктур.

Виклад основного матеріалу

Термін «кліткові автомати» почав використовуватись у середині ХХ ст. для позначення

сукупності залежних елементів з заданими станами і правил, згідно з якими стани цих елементів і залежності між ними змінюються в часі. Час і стани при цьому дискретні. Використання описаних моделей для формального моделювання самовідтворюваних організмів вперше запропоновано в роботі Фон Неймана[3]. Елементи кліткових автоматів запропоновано представити одновимірними або двовимірними нескінченними прямокутними таблицями. Стан елемента змінюється в залежності від його стану і від стану двох (або чотирьох - для двовимірного випадку) найближчих сусідів.

Клітковий автомат - дискретна модель, що вивчається в математиці, теорії обчислюваності, фізики, теоретичної біології і мікромеханіці. Включає регулярну сітку клітинок, кожна з яких може перебувати в одному з станів скінченної множини, таких як 1 і 0. Решітка може бути будь-якої розмірності. Для кожної клітинки визначено безліч клітинок, які називаються околицею. Приміром, околиця може бути визначена як всі клітинки на відстані не більше 2 від поточної (околиця фон Неймана рангу 2). Для роботи клітинного автомата потрібно задання початкового стану всіх клітинок, і правил переходу клітинок з одного стану в інший. На кожній ітерації, використовуючи правила переходу і стану сусідніх комірок, визначається новий стан кожної клітинки. Зазвичай правила переходу однакові для всіх клітинок і застосовуються відразу до всієї решітки.

Існує декілька методів штучного створення мікроструктур. Серед таких методів виділяються такі:

тесцеляція Воронного, метод кліткових автоматів, метод Монте-Карло[4].

Тесцеляція Воронного є одним із перших підходів, привчених генерації мікроструктур для подальшого чисельного моделювання. Ідея методу основана на дослідження області багатокутників $P=\{p_1, \dots, p_n\}$, які генеруються навкруги множини початкових точок $S=\{s_1, \dots, s_n\}$. Кожен багатокутник зв'язаний тільки з одною точкою. При генерації цифрової мікроструктури, реалізованої за допомогою методу Воронного, передбачається, що всі точки з S представляють собою ядро зерен, у той час, коли усі багатокутники з P є площею зерен.

Метод кліткових автоматів буде описано далі в розділі 2.

Ідея методу Монте-Карло полягає у тому, що на першому кроці відбувається генерація вхідних даних, що описують початковий стан матеріалу у виді дво- або трьохмірної матриці клітинок Монте-Карло. Кожна клітинка представлена випадковим станом Q . На другому етапі дискретизується обчислювальний простір для обчислення енергії сусідніх клітинок. Далі досліджувані клітинки зазнають зміни стану Q . Після зміни стану, енергія клітинки у теперішній час перераховується. Якщо енергія клітинки зменшилася, новий стан приймається. Якщо не зменшилася, то новий стан відкидається.

Приклади мікроструктур, отриманими всіма трьома методами можна побачити на рис. 1, рис. 2, рис. 3 [4].

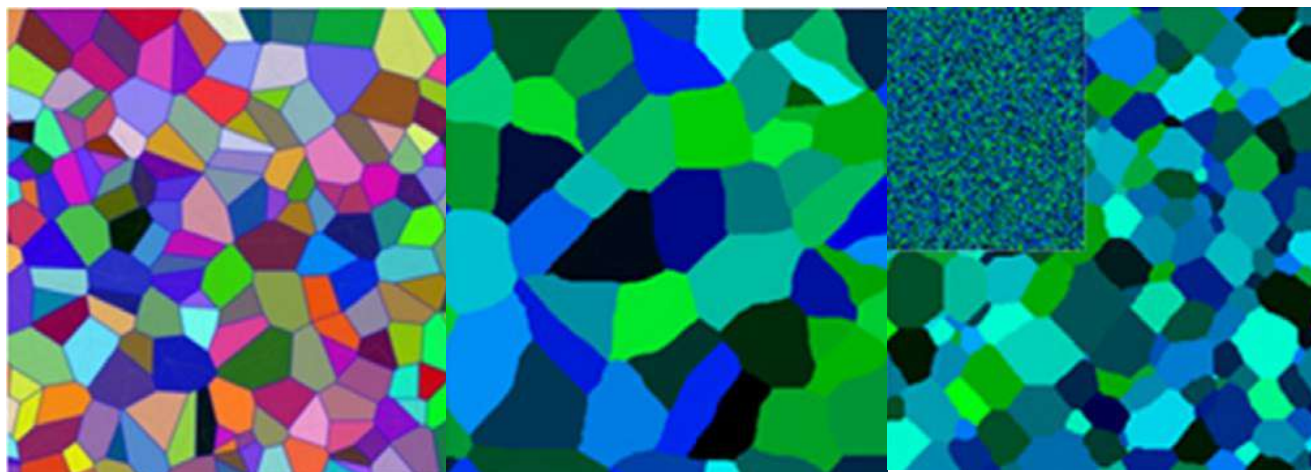


Рис.1- Метод тесцеляції Воронного[4]

Рис.2 – Метод кліткових автоматів[4]

Рис.3 – Метод Монте-Карло[4]

Існує два типи околів точки: Мура та фон Неймана [5]. В околі Мура клітинки вражаються сусідами коли вони мають спільну сторону або вершину. Тобто кожна клітинка має 8 сусідів. В околі фон Неймана сусідами клітинки є тільки ті клітинки, які мають із цією клітинкою спільну сторону, тобто в локальному околі цієї клітинки є чотири клітинки.

Розробка програмного забезпечення

Виходячи з поставленої мети, було розроблено програмне забезпечення, яке дозволяє моделювати мікроструктури металів по заданим випадковим чином центрам зерен.

Метод кліткових автоматів широко використовується в моделюванні мікроструктури

металів. На першому кроці алгоритму росту зерна формується деякий дискретний простір кліткового автомату, який складається з клітинок кліткових автоматів (рис. 4).

На наступному етапі випадковим чином обирається набір початкових клітинок, а далі змінна стану, що описує стан клітинок, встановлюється в «вже виросли». Ці клітинки представляють собою ядро зерна (рис. 5).

Другий крок алгоритму оснований на рості зерна. Правило переходу на цьому етапі визначається

так: коли сусід конкретної клітинки на попередньому кроці знаходився у стані «вже виросли», то ця клітинка може також змінити свій стан в «вже виросли» (рис.6).

Зерна можуть рости в усіх напрямках до тих пір, поки він не зустріне з іншим зерном. Після цього ріст продовжується тільки у тих напрямках, де ще немає зерен. Цей процес виконується до тих пір, поки досліджуваний простір не заповнюється зернами (рис. 7) [3].

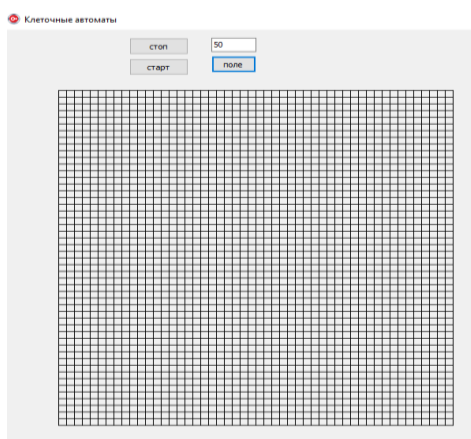


Рис. 4 – Дискретний простір кліткового автомату

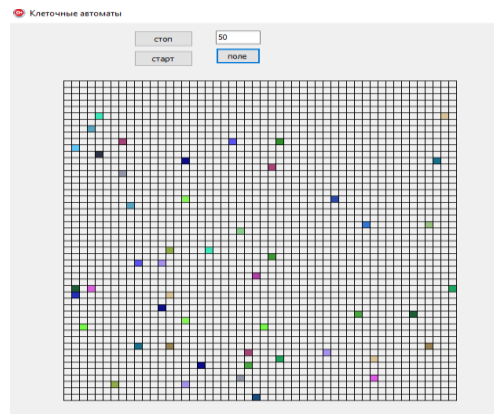


Рис.5 – Набір початкових клітинок

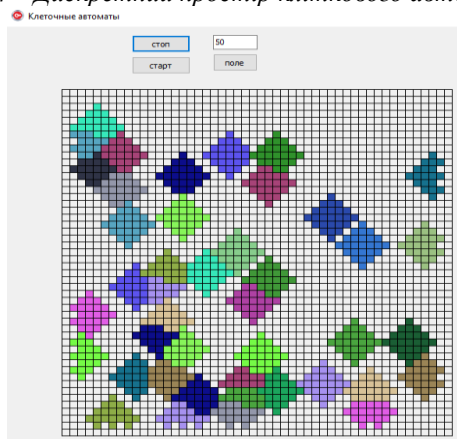


Рис.6 – Процес росту зерна

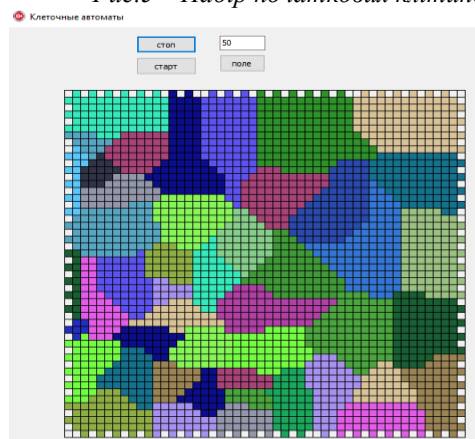


Рис.7 – Результат розростання зерен

Обговорення результатів

У ході розробки програмного забезпечення було розглянуто декілька правил переходу. Зокрема розглядалися два види околів точки: окол фон Неймана (рис.8) та окол Мура (рис.9) першого рангів.

Також були розглянуті такі ситуації, коли зерна ростуть з різною швидкістю у різних напрямках: вдвічі швидше по x ніж по y (рис.10) та вдвічі швидше по y ніж по x(рис.11) при цьому точки мають окол фон Неймана, а також вдвічі швидше по x ніж по y (рис.12) та вдвічі швидше по y ніж по x(рис.13) при цьому точки мають окол Мура.

На рис.14 можемо спостерігати ситуацію, коли усі точки мають різні правила переходу.

Усі результати представлені при однакових центрах зерен.

Тестування розробленого програмного забезпечення проводилося методом порівняння результатів, отриманих методом кліткових автоматів, де точка мала окол фон Неймана (рис.15), та уже відомих результатів, отриманих методом Воронного (рис.16).

Як можна побачити на рисунках, результати, отримані за допомогою розробленого програмного забезпечення методом кліткових автоматів, та результати, отримані методом Воронного є дуже подібними, що може свідчити про те, що результати розробленого ПЗ можна вважати істинними.

Похибка в результатах може бути спричинена тим, що в методі кліткових автоматів границі клітинок є дискретними.

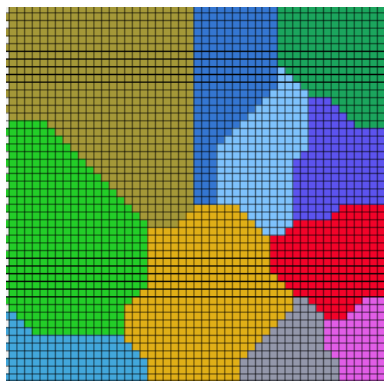


Рис. 8 – окіл фон Неймана

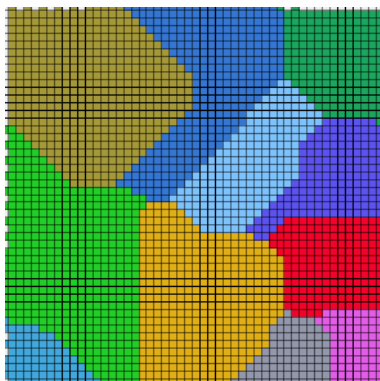


Рис.9 – окіл Мура

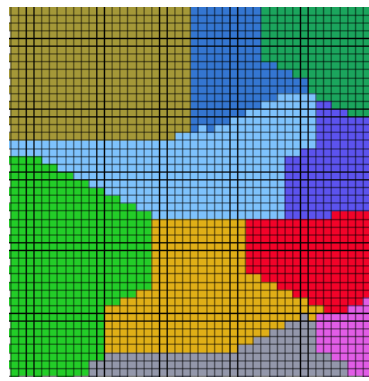


Рис.10 – Швидше по x ніж по y , окіл фон Неймана

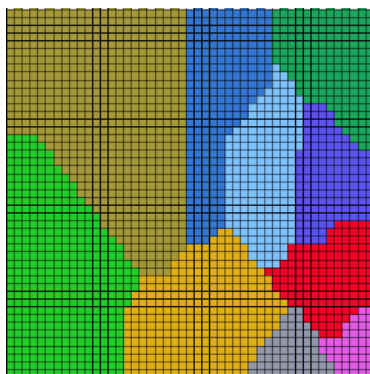


Рис.11 – Швидше по y ніж по x окіл фон Неймана

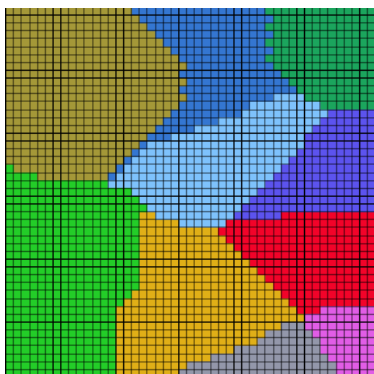


Рис.12 – Швидше по x ніж по y окіл Мура

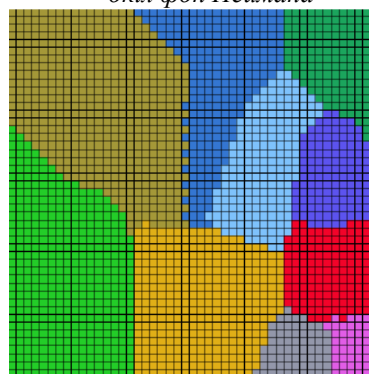


Рис.13 – Швидше по y ніж по x окіл Мура

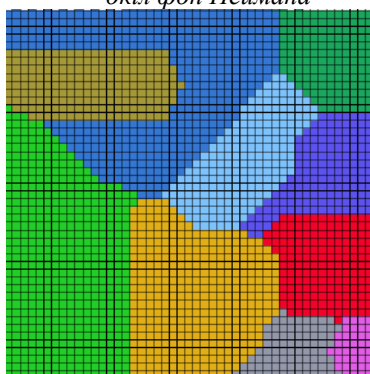


Рис.14 – Околи випадкові

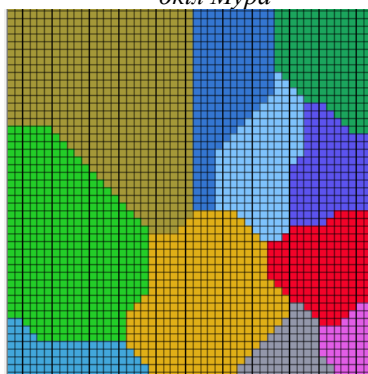


Рис.15 – Результат, отриманий методом кліткових автоматів

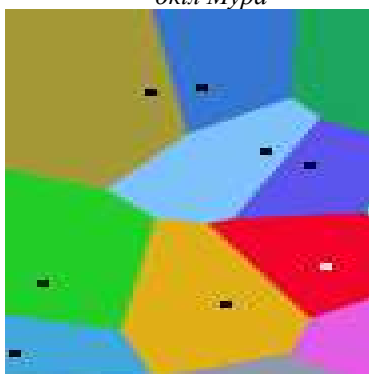


Рис.16 – Результат, отриманий методом Воронного

Висновки

Для розробки програмного забезпечення було вивчена література з методами штучного відтворення мікроструктур металів. Виходячи з вивченої літератури був обраний метод кліткових автоматів.

В результаті, виходячи з поставленої мети, було розроблено програмне забезпечення для штучного відтворення мікроструктури металу методом кліткових автоматів. Отримані результати були порівняні із уже відомими результатами, отриманими методом Воронного.

Виходячи з поставленої задачі було виконано:

- Розглянуто методи штучного відтворення мікроструктури металів;

- Вивчено метод кліткових автоматів моделювання мікроструктур;

- Розроблено програмне забезпечення (ПЗ) що дозволяє моделювати мікроструктури металів по заданим випадковим чином центрам зерен;

- Протестувано роботу ПЗ, та порівняно результати із уже відомими результатами, отриманими іншими методами моделювання мікроструктур.

Список літератури

1. Захарчук, И. И. О сложности одномерных универсальных клеточных автоматов – Дискретный анализ и исследование операций, 2002. – серия 1. том 9, № 4, 50-56.

2. **Svyetlichnyy, D. S.** Modeling of grain refinement by cellular automata / **D. S. Svyetlichnyy.** - Krakow, Poland, 2013.
3. **Дж. фон Нейман.** Теория самовоспроизводящихся автоматов / **Дж. фон Нейман.** — М.: Мир, 1971.
4. **Madej, L.** Digital/virtual microstructures in application to metals engineering / **L. Madej.** — Krakow, Poland, 2017.
5. **Тоффоли, Т.** Машины клеточных автоматов / **Т. Тоффоли, Н. Марголюс.** — М.: Мир, 1991.
6. **Наумов, Л.** «Клеточные автоматы. Реализация и эксперименты» / **Л. Наумов, А. Шалыто.**
7. **Rauch, L.** Development of the cellular automata framework dedicated for metallic materials microstructure evolution models / **L. Rauch, L. Madej, P. Spythowski, R. Golab.** — Krakow, Poland, 2015.
8. **Wolfram, S.** A New Kind of Science. - Wolfram Media, 2002 (<http://www.wolframscience.com/nksonline/toc.html>).
9. **Kühbach, M.,** A statistical ensemble cellular automaton microstructure model for primary recrystallization / **M. Kühbach, G. Gottstein, L. A. Barrales-Mora.** — Aachen, Germany, 2016.
10. **Svetlichnyy, D. S.** Modelling of the microstructure: From classical cellular automata approach to the frontal one / **D. S. Svetlichnyy.** - Krakow, Poland, 2015.

Bibliography (transliterated)

1. **Zaharchuk, I. I.** O slozhnosti odnomernykh universal'nykh kletochnykh avtomatov — Diskretnyj analiz i issledovanie operacij, 2002. seriya 1, 9, № 4, 50-56.
2. **Svyetlichnyy, D. S.** Modeling of grain refinement by cellular automata. - Krakow, Poland, 2013.
3. **Dzh. fon Nejman.** Teoriya samovosproizvodyashchih avtomatov. - M.: Mir, 1971.
4. **Madej L.** Digital/virtual microstructures in application to metals engineering. — Krakow, Poland, 2017.
5. **Toffoli, T., Margolus, N.** Mashiny kletochnykh avtomatov — M.:Mir, 1991.
6. **Naumov, L., Shalyto, A.** «Kletochnye avtomaty. Realizatsiya i ehksperimenty».
7. **Rauch L., Madej, L., Spythowski, P., Golab, R.** Development of the cellular automata framework dedicated for metallic materials microstructure evolution models. — Krakow, Poland, 2015.
8. **Wolfram, S.** A New Kind of Science — Wolfram Media, 2002 (<http://www.wolframscience.com/nksonline/toc.html>).
9. **Kühbach, M., Gottstein, G., Barrales-Mora, L. A.** A statistical ensemble cellular automaton microstructure model for primary recrystallization. — Aachen, Germany, 2016.
10. **Svetlichnyy, D. S.** Modelling of the microstructure: From classical cellular automata approach to the frontal one. - Krakow, Poland, 2015.

Відомості про авторів (About authors)

Панаріна Олеся Дмитрівна – студент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент кафедри динаміки та міцності машин; м. Харків, Україна; e-mail: alesyapanarina@mail.ru.

Olesya Panarina – student, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", student of the Department of dynamics and strength of machines; Kharkiv, Ukraine; e-mail: alesyapanarina@mail.ru.

Водка Олексій Олександрович – доцент кафедри Динаміки та міцності машин, кандидат технічних наук Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; e-mail: oleksii.vodka@gmail.com.

Alexey Vodka – associate Professor of the Department of Dynamics and strength of machines, candidate of technical Sciences national technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"; PhD Kharkov, Ukraine; e-mail: oleksii.vodka@gmail.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Панаріна, О. Д. Розробка програмного забезпечення для моделювання мікроструктури металів методом кліткових автоматів / **О. Д. Панаріна, О. О. Водка.** – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 40-44. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.06

Please cite this article as:

Panarina, O. D., Vodka, A. A. Software Development for simulation of the microstructure of metals by the method of cellular automata. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 40–44, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.06.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Панарина, О. Д. Разработка программного обеспечения для моделирования микроструктуры металлов методом клеточных автоматов / **О. Д. Панарина, А. А. Водка,** – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 40-44. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.06.

АНОТАЦІЯ Микроструктура металів є дуже складною, це викликане тим, що вони кристалізуються зразу з декількох центрів. Ураховуючи це, необхідно вміти моделювати микроструктуру металів, що може дати можливість передбачити поведінку металів при прикладенні до них різного роду зовнішньої навантаження. Метою роботи є розробка програмного забезпечення для штучного моделювання микроструктури методом кліткових автоматів і порівняння результатів з уже відомими. В процесі роботи були розглянуті методи штучного виробництва микроструктури металів, вивчений метод кліткових автоматів, розроблено програмне забезпечення, що дозволяє моделювати микроструктуру металів за заданим випадковим образом центрів зерен. Програмне забезпечення було протестировано і порівняні результати, отримані методом кліткових автоматів і методом Воронного. В результаті було розроблено програмне забезпечення для моделювання форми кристалів методом кліткових автоматів, отримані результати були перевірені на достовірність.
Ключові слова: микроструктура металів; штучне відтворення микроструктури; метод кліткових автоматів; програмне забезпечення; моделювання микроструктури.

Поступила (received) 19.12.2017

УДК 389.14

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.07

ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ПЛАНИРОВАНИЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ КОНТРОЛЕ ДИСКРЕТНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ УРОВНЕЙ ВЛИЯЮЩЕГО ФАКТОРА

Р. С. ТОМАШЕВСКИЙ

кафедра промышленной и биомедицинской электроники, НТУ «ХПИ», Харьков, УКРАИНА
*email: romiocat.khpi@gmail.com

АННОТАЦИЯ В статье рассмотрены две базовые статистические модели для обозначения эффектов уровня влияющего фактора, а именно параметрическая модель и модель компонент дисперсий. Проведен сравнительный анализ эффективности двух моделей однофакторного медицинского эксперимента с односторонней классификацией результатов по получаемой информации, учитывающей априорную неопределенность модели. Получены аналитические выражения для определения информационного содержания рассматриваемых моделей исходя из параметров плана медицинского эксперимента. Проведен анализ рассмотренных статистических моделей в результате, которого определены эффекты влияния каждого из параметров на эффективность использования модели и приведены соответствующие рекомендации по их использованию.

Ключевые слова: дисперсионный анализ; биомедицинский эксперимент; параметрическая модель; модель компонент дисперсий; параметр нецентральности; медицинские измерения; критериальная статистика.

INFORMATION ANALYSIS OF MODELS OF PLANNING OF THE MEDICAL-BIOLOGICAL EXPERIMENT AT CONTROL OF DISCRETE CHANGES OF LEVELS OF THE IMPACTANT FACTOR

R. S. TOMASHEVSKY

Department of Industrial and Biomedical Electronics, NTU "KhPI", Kharkov, UKRAINE

ABSTRACT The paper considers the main approaches of modern evidence-based medicine and the role of the medical-biological experiment in it. It is established that one of the most used method in medical practice is the method of single-factor variance analysis (ANOVA). Two basic statistical models for designating effects of the level of the influencing factor (parametric model and the model of the variance components) are considered.

Objective: A comparative analysis of the effectiveness of two models of a single-factor medical experiment with a one-stage classification of the results from the received information, taking into account the a priori uncertainty of the model.

Solution methods: The positions of the information theory of measurements and the model of representation of the experimental results, taking into account the influence of the factor, were used for information analysis. In the analysis, two variants of the results of the biomedical experiment were considered: the factor influence takes place or does not take place in the groups under consideration.

Expressions for variance are obtained in case of confirmation of the main or alternative hypothesis. On the basis of the analysis, expressions were obtained to determine the information content of the models under consideration based on the parameters of the medical experiment plan. The analysis of expressions for estimating the amount of information contained allowed us to compare two basic statistical models for describing effects of the level of the influencing factor in the analysis of variance: parametric and random.

Results: For all other things being equal, the random model has a higher information content, since a priori it takes into account the presence of probabilistic properties in the levels of the influencing factor. Positive dependence of the information content of models on the number of groups of measurements is obtained. The model of the dispersion components is more sensitive to a change in this parameter of the experimental plan than the parametric one.

Conclusions: The obtained analytical expressions allow estimating the effect of the parameters of the experimental plan, namely the number of groups, the volume of samples, the level of significance, on the informational content of models, and use this parameter as the criteria of the choice of that one or another model.

Keywords: variance analysis; biomedical experiment; parametric model; model of variance components; noncentral parameter; medical measurements; criterial statistics.

Введение

Современная медицинская наука, как и биология, использует научный эксперимент как основной показатель эффективности того или иного технологического инструмента, будь то терапевтический метод (агент) или диагностический тест [1-3]. Экспериментальная проверка и

подтверждение медицинского решения лежит в основе сравнительно нового направления в медицинской науке – доказательной медицины. При массовом использовании и внедрении в практику данного подхода чрезвычайно важными становятся показатели эффективности медико-биологического эксперимента, то есть отношение количества полученной информации к количеству затраченных ресурсов

(лабораторные образцы, реактивы, рабочее время и т.д.) [4-6]. При этом одной из важнейших задач будет количественная оценка информационной составляющей эксперимента в условиях высокой степени сложности и разнообразия биологических образцов и ограниченности размера выборки результатов измерений. Также немаловажным становится вопрос планирования медико-биологического эксперимента и выбор статистической модели факторной нагрузки.

Сфера использования научного эксперимента в медико-биологических науках неимоверно широка [1-3, 7-9] и может быть оценена по количеству задач, решаемых с помощью этого инструмента познания, а это:

- 1) Получение новых данных, для исследования новых явлений и свойств живых организмов.
- 2) Определение факта и степени влияния физического (химического, биологического) фактора на конкретный показатель состояния или функционирования живого организма, или его частей;
- 3) Определение диагностической ценности и эффективности информационного показателя биологического объекта, разработка диагностических протоколов;
- 4) Оценка степени негативного влияния на биологический объект определенного фактора (агента), прогнозирование последствий такого влияния.

В большинстве случаев при лабораторной постановке таких экспериментов исследователь оперирует ограниченным нормированным набором факторов воздействия. В простейшем случае это двухуровневая шкала со значениями «Наличие фактора/отсутствие фактора»; в более сложном набор уровней фактора, значение которых изменяется от минимума до максимума по равномерной или неравномерной, но детерминированной шкале; и наиболее сложном, где фактор изменяется по определенному закону и его значения в определенные моменты времени, могут быть сгруппированы по уровням.

Выбор определенной модели существенно зависит от начальных предположений и желаемых результатов и выводов исследования. Однако в ряде случаев исследователь становится перед сложным выбором статистической модели, от правильности которого будет зависеть эффективность диагностики и оценка динамики того или иного заболевания [9-12].

Цель работы

Целью данной работы является сравнительный анализ эффективности двух моделей однофакторного медицинского эксперимента с односторонней классификацией результатов по получаемой информации, учитывающей априорную неопределенность модели.

Анализ информационных моделей

Стандартные статистические методы однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) результатов медико-биологических экспериментов выделяют две базовых статистические модели для обозначения эффектов уровня влияющего фактора:

- параметрическая модель,
- случайная (модель компонент дисперсий).

Обе модели используют общее условие дискретности (скачкообразного изменения) уровней влияющего фактора (например, k способов лечения).

Однако, если в параметрической модели эти k уровней фиксированы в форме параметров и могут однозначно воспроизводиться (k конкретных способов лечения), то в случайной модели эти уровни характеризуются неопределенностью (k выборок, взятых сгруппированных по подмножествам, способов лечения).

Пусть X – измеряемая в ходе эксперимента физическая (биологическая) величина, представляемая, по окончании эксперимента, набором сгруппированных (по номерам $j = \overline{1, k}$ уровней фактора)

$$X = \{x_{1n_1}, \dots, x_{jn_j}, \dots, x_{kn_k}\} \quad (1)$$

где $n_1, \dots, n_j, \dots, n_k$ количество измерений в каждой из групп. Обозначим индексом i – номер отдельного измерения в j –й группе ($i = \overline{1, n_j}$). Введем верхний индекс (1) или (2) для результата измерений, соответственно, для параметрической или случайной моделей ($x_{ji}^{(1)}$ или $x_{ji}^{(2)}$).

Тогда модели результатов измерений для планов параметрического представления уровней влияющего фактора будут иметь вид:

$$x_{ji}^{(1)} = \bar{X} + \gamma_j + z_{ji}, \quad (2)$$

$$x_{ji}^{(2)} = \bar{X} + u_j + z_{ji}, \quad (3)$$

где γ_j и u_j отклонения значений $x_{ji}^{(1)}$ или $x_{ji}^{(2)}$ от общего среднего $\bar{X}$; z_{ji} – случайное остаточное отклонение.

Вероятностные свойства моделей (2) и (3), включая свойства составляющих γ_j , u_j , z_{ji} детально описаны в доступной литературе [13].

Поскольку, для проверки основной гипотезы (H_0 : «факторное влияние отсутствует») используют критериальную F – статистику в форме отношения среднего квадрата отклонений $\bar{Q}_1$ между группами к среднему квадрату внутри групп $\bar{Q}_2$,

$$F = \frac{\bar{Q}_1}{Q_2}, \quad (4)$$

то имеет смысл оценить количество измерительной (и логической, т.е. диагностической или контрольной) информации, содержащейся в F – статистике (4).

Причем, такую оценку можно получить отдельно для параметрической и случайной моделей медико-биологического эксперимента (при справедливости или несправедливости основной гипотезы H_0).

Хотя формально, обе модели планирования эксперимента реализуют тест на значимость [14], т.е. оперируют только вероятностью ошибки первого рода (уровнем значимости) и проверяют только единственную основную гипотезу H_0 , введем дополнительно и альтернативную гипотезу (H_1 : «имеет место факторное влияние»).

Вероятностные модели информационной теории измерений [15-17] позволяют получить уравнение для оценки количества I ожидаемой измерительной информации для любых вариантов законов распределения случайных результатов измерения

$$I = H_1 - H_2, \quad (5)$$

где H_1 и H_2 – исходная (до измерения) и остаточная (после измерения) энтропии случайной величины, неслучайный параметр которого содержит ожидаемую информацию.

Если, в общем случае, X – случайная измеримая величина, Δx – погрешность ее различения, $f(x)$ – закон распределения величины X , а x_N – реализация результата измерения, то получим [16].

$$\begin{cases} H_1 = - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \log(x) dx - \log \Delta x \\ H_2 = - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, x_N) \log \frac{f(x, x_N)}{f(x_N)} dx dx_N - \log \Delta x \end{cases}, \quad (6)$$

где $f(x, x_N)$ – двумерная плотность распределения величин X и X_N .

Если $f(x)$ и $f(x, x_N)$ – одномерный и двумерный нормальные законы распределения, то

$$I = \frac{1}{2} \log \left[1 + \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_{\Delta x}} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где σ_x^2 и $\sigma_{\Delta x}^2$ – дисперсии величины X до и после измерения. Выражение (7) удобно для получения оценок количества информации для любых, даже несимметричных законов распределения, особенно для оценки энтропии H_1 [18, 19]. Более того, [18, 16],

что при одинаковой дисперсии $\sigma_{\Delta x}^2$, погрешность, распределенная по нормальному закону, вносит большее дезинформационное влияние, чем погрешность, распределенная по закону, который отличается от нормального.

Случайная F – статистика (4) имеет плотность либо центрального (справедлива гипотеза H_0), либо нецентрального (справедлива гипотеза H_1) F – распределения Фишера [14], причем повышение числа степеней свободы и параметра нецентральности только приближают это распределение к нормальному.

Используем информационную модель (7) для оценки количества получаемой, в ходе эксперимента, информации по измеряемым величинам $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$ вычисляемым по отношению (4) для параметрического ($x_{ji}^{(1)}$) и случайного ($x_{ji}^{(2)}$) вариантов использования измеряемой величины $X(1)$.

Введем обозначения для дисперсий F – статистики, с учетом модели плана эксперимента и гипотез H_0 и H_1 , табл. 1

Таблица 1 – Обозначения для дисперсии критерияльной – статистики

Модель эксперимента	Справедливость гипотезы	
	H_0	H_1
Параметрическая	$D_0^{(1)}$	$D_1^{(1)}$
Случайная	$D_0^{(2)}$	$D_1^{(2)}$

Обозначим символами q_0 и q_1 априорные вероятности гипотез H_0 и H_1 . Зададим план эксперимента в виде набора условий:

$$(N, k, n, \alpha), \quad (8)$$

где N – общее число всех результатов измерения величины $X(1)$, k – число уровней влияющего фактора (число групп), n – число измерений в группе ($n_1 = n_2 = \dots = n_j = \dots = n_k = n$), α – уровень значимости.

Учтем, что F – статистика, при справедливости основной гипотезы H_0 , имеет плотность центрального F – распределения (F_{v_1, v_2}) с $v_1 = k - 1$ и $v_2 = N - k$ степенями свободы [20].

$$F \sim F_{v_1, v_2} \quad (9)$$

Тогда дисперсии $D_0^{(1)}$ и $D_0^{(2)}$ одинаковы и определяются выражениями [17, 19].

$$D_0 = D_0^{(1)} = D_0^{(2)} = \frac{2v_2^2}{(v_2 - 2) \cdot (v_2 - 4)} \cdot \left[1 + \frac{2}{v_1} \right]. \quad (10)$$

Введем обозначения σ_γ^2 , σ_u^2 и σ^2 для отклонений γ_j , u_j и z_{ji} моделей (2), (3).

Если справедлива альтернативная гипотеза H_1 , то F – статистика будет иметь уже плотность нецентрального F – распределения с v_1 , v_2 степенями свободы и соответствующим (для параметрической или случайной модели плана эксперимента) параметром нецентральности $\lambda^{(1)}$ или $\lambda^{(2)}$.

$$\begin{cases} F \sim F_{v_1, v_2, \lambda^{(1)}}, \\ F \sim F_{v_1, v_2, \lambda^{(2)}}. \end{cases} \quad (11)$$

Можно показать [13, 14], что при одинаковом (n) числе измерений в группах, параметры нецентральности имеют, с учетом выражений (5), (3), вид

$$\begin{cases} \lambda^{(1)} = (k-1) \cdot n \frac{\sigma_\gamma^2}{\sigma^2}, \\ \lambda^{(2)} = (k-1) \cdot n \frac{\sigma_u^2}{\sigma^2}. \end{cases} \quad (12)$$

Для случайной модели факторного влияния существует удобный вариант вероятностного представления нецентрального F – распределения, как линейной комбинации [15, 17]

$$F_{v_1, v_2} \cdot (1 + n \frac{\sigma_u^2}{\sigma^2}), \quad (13)$$

что позволяет определить $D_1^{(2)}$ в форме выражения

$$D_1^{(2)} = D_0 (1 + \frac{\lambda^{(2)}}{v_1})^2. \quad (14)$$

Общее выражение для дисперсии $D_1^{(1)}$ и $D_1^{(2)}$ будут представлены уравнениями [19]

$$D_1^{(1)} = \frac{2v_2^2}{(v_2-2) \cdot (v_2-4)} \cdot \left[\left(\frac{1+\lambda^{(1)}}{(v_2-2)} \right)^2 + \left(\frac{1+2\lambda^{(1)}}{v_2} \right) \right], \quad (15)$$

$$D_1^{(2)} = \frac{2v_2^2 \cdot (v_1 + v_2 - 2)}{v_1(v_2-2)^2 \cdot (v_2-4)} \cdot \left[1 + \frac{\lambda^{(2)}}{v_1} \right]^2. \quad (16)$$

Оценка количества информации

При оценке количества информации результатов медико-биологического эксперимента (7) учтем, что:

а) для параметрической модели факторного влияния

$$\sigma_x^2 = q_0 D_0 + q_1 D_1^{(1)}, \quad (17)$$

б) для случайной модели

$$\sigma_z^2 = q_0 D_0 + q_1 D_1^{(2)}, \quad (18)$$

Дисперсия $\sigma_{\Delta x}^2$ определяется дисперсией критериальной F – статистики, которая, для параметрической модели, должна учитывать риск (уровень значимости) α и, задаваемую, по этому риску с степенями свободы v_1 , v_2 критическую статистику

$$F_{кр} = F_{v_1, v_2, \alpha}. \quad (19)$$

Для случайной модели, дисперсия $\sigma_{\Delta x}^2$ должна учитывать не только риск первого рода α , но и риск второго рода β . Эти риски обуславливают априори заданные соотношения дисперсий $\sigma_{u_j}^2$ и $\sigma_{z_{ji}}^2$ для отклонений u_j и z_{ji} модели результата измерения (3) [13].

Дисперсия $\sigma_{\Delta x}^2$ может быть определена, как дисперсия дискретной случайной величины, имеющей только два возможных значения:

а) среднее m_{F_0} статистики F_{v_1, v_2} и значение, задаваемое величиной выражение (19) – для параметрической модели;

б) среднее m_{F_0} статистики F_{v_1, v_2} и среднее m_{F_1} статистики $F_{v_1, v_2, \lambda^{(2)}}$ – для случайной модели.

Выражения для определения m_{F_0} , m_{F_1} и $F_{кр}$ имеют вид [13]

$$m_{F_0} = \frac{v_2}{v_2 - 2}; \quad (20)$$

$$m_{F_1} = \frac{v_2}{v_2 - 2} \left(1 + \frac{\lambda}{v_1} \right), \quad (21)$$

где $\lambda = \lambda^{(1)}$ или $\lambda = \lambda^{(2)}$, $F_{кр} - \alpha$ – процентная точка центрального F – распределения $f(F)$ Фишера – Снедекора, имеющего v_1 и v_2 степеней свободы, обеспечивающих выполнение условия [19]

$$\int_{F_{кр}}^{\infty} f(F) dF = \alpha. \quad (22)$$

Общие выражения для дисперсии $\sigma_{\Delta x}^2$ по вариантам а) и б) имеют следующий вид:

$$а) \sigma_{\Delta x}^2 = \sigma_{0\Delta x}^2 = m_{F_0}^2 (1 - \alpha) + F_{кр}^2 \cdot \alpha - [m_{F_0} \cdot (1 - \alpha) + F_{кр} \cdot \alpha]^2; \quad (23)$$

$$б) \sigma_{\Delta x}^2 = \sigma_{1\Delta x}^2 = q_0 \left\{ (m_{F_0} - \bar{F}_0)(1-\alpha) + (m_{F_1} - \bar{F}_0)^2 \cdot \beta \right\} + q_1 \left\{ (m_{F_1} - \bar{F}_1)^2 (1-\beta) + (m_{F_0} - \bar{F}_1)^2 \cdot \beta \right\} \quad (24)$$

$$\begin{cases} \bar{F}_0 = m_{F_0} \cdot (1-\alpha) + m_{F_1} \cdot \alpha; \\ \bar{F}_1 = m_{F_0} \cdot \beta + m_{F_1} \cdot (1-\beta). \end{cases} \quad (25)$$

С учетом выражений (20) – (24), дисперсии $\sigma_{0\Delta x}^2$ (для параметрической модели) и $\sigma_{1\Delta x}^2$ (для случайной модели факторного влияния) будут иметь вид:

$$\begin{cases} \sigma_{0\Delta x}^2 = \alpha \cdot (1-\alpha) \left[F_{\lambda p} - \frac{v_2}{v_2-2} \right]^2; \\ \sigma_{1\Delta x}^2 = [\alpha \cdot (1-\alpha) + q_1 \beta (1-\beta)] \left(\frac{v_2}{v_2-2} \right)^2 \left(\frac{\lambda}{v_1} \right)^2. \end{cases} \quad (26)$$

Используя выражения (9), (13), (14), (26) получим следующие выражения для определения информационного содержания моделей $I^{(1)}$ (параметрическая модель) и $I^{(2)}$ (случайная модель), учитывая, что $v_1=k-1$, $v_2=N-k$, а $q_0=q_1=0,5$:

$$I^{(1)} = \frac{1}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{1 + (1+\lambda)^2 + (1+\lambda) \left[\frac{k}{k-1} (n-1) - \frac{2}{k-1} \right]}{(N-k-4) \cdot \alpha \cdot (1-\alpha) \left[F_{\lambda p} \left(\frac{N-k-2}{N-k} \right) - 1 \right]^2} \right\}; \quad (27)$$

$$I^{(2)} = \frac{1}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{2(N-3)(N-k-2)^2(k-1) \left[\frac{2}{\lambda^2} + \frac{2}{\lambda(k-1)} + \frac{1}{(k-2)^2} \right]}{(N-k-4) \cdot (N-k)^2 [\alpha(1-\alpha) + \beta(1-\beta)]} \right\} \quad (28)$$

Анализ полученных результатов

Анализ выражений (27-28) для оценки количества содержащейся информации позволяет сравнить две базовых статистические модели для обозначения эффектов уровня влияющего фактора при дисперсионном анализе – параметрическую и случайную. Особенно интересны случаи типичные для медико-биологического эксперимента, а именно сравнительно небольшое количество общих и внутригрупповых измерений.

В работе был проведен расчет ожидаемого количества информации для наиболее типичного случая (количество групп $k = 3$: контрольная, под воздействием фактора, «плацебо»; вероятность ошибки $\alpha = 0,05$). На рисунке 1 представлена зависимость количества информации I от количества измерений n в каждой группе при двух значениях параметра нецентральности $\lambda=1$ и $\lambda=5$.

Из рисунка 1 следует, что увеличение числа измерений в группах уменьшает информационное

содержание модели, поскольку уменьшается их априорная энтропия.

Однако, при прочих равных условиях, случайная модель имеет более высокое информационное содержание, так как априори учитывает наличие вероятностных свойств в уровнях влияющего фактора.

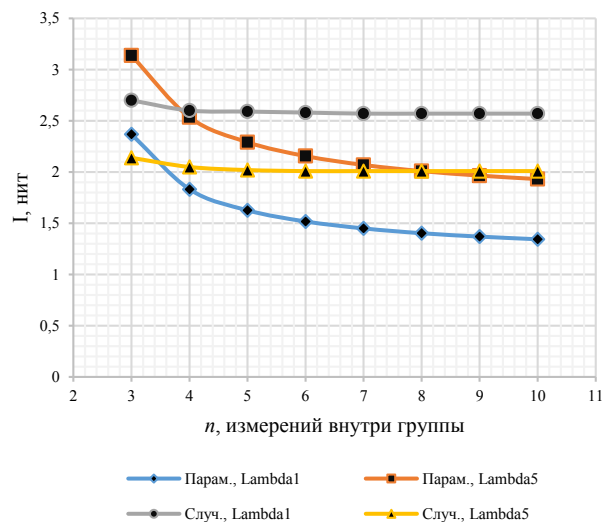


Рис. 1 – Результаты расчета количества ожидаемой информации для трех ($k = 3$) групп измерений при использовании параметрической и случайной моделей

Увеличив количество групп измерений до пяти ($k = 5$) можно наблюдать существенное сближение характеристик, описывающих информационное содержание моделей при значительных значениях параметра нецентральности (см. рис. 2).

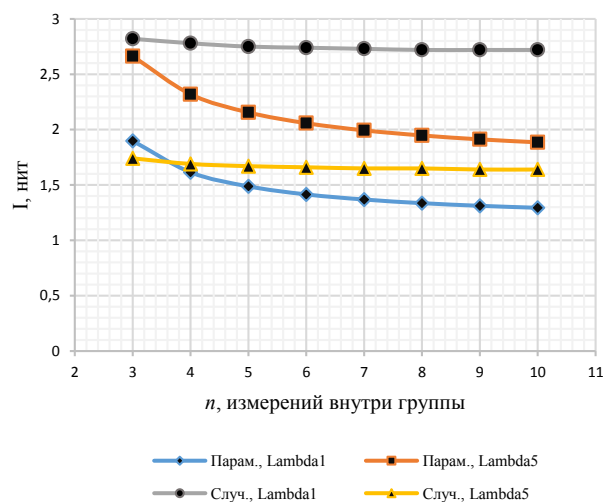


Рис. 2 – Результаты расчета количества ожидаемой информации для пяти ($k = 5$) групп измерений при использовании параметрической и случайной моделей

Выражения (27-28) позволяют исследовать влияние количества групп измерения на информационное содержание моделей (см. рис. 3) при условии равенства общего количества измерений для каждого эксперимента $N = n \cdot k$. Исследования проводились для двух значений уровня значимости ($\alpha=0,05$ и $\alpha=0,01$).

Анализ результатов, представленных на рисунке 3 показывает положительную зависимость информационного содержания моделей от количества групп измерений, при этом модель компонент дисперсий более чувствительна к изменению этого параметра плана эксперимента, чем параметрическая.

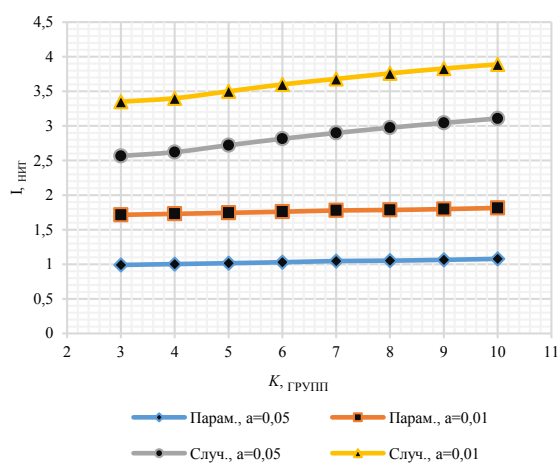


Рис. 3 – Результаты исследования влияния количества групп измерений k на информационное содержание моделей

Также в работе было проведено влияние параметра нецентральности λ на информационное содержание моделей ($N = 50$; $k = 5$; $\alpha = 0,05$), результаты которого представлены на рис. 4.

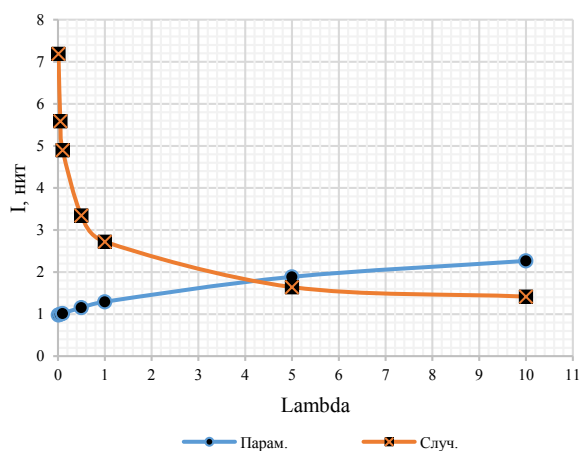


Рис. 4 – Результаты исследования влияния параметра нецентральности λ на информационное содержание моделей

Анализ полученных результатов показывает, что параметр нецентральности λ существенно влияет на информационное содержание статистических моделей для обозначения эффектов уровня влияющего фактора, причем для каждой комбинации параметров плана эксперимента (N , k , α) может выбрана та или иная модель, исходя из критерия информативности.

Выводы

В результате работы проведен качественный и количественный анализ информационного содержания двух базовых (для результатов медико-биологических экспериментов) статистических моделей однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) – параметрической и случайной (модель компонент дисперсий).

Полученные аналитические выражения позволяют оценить влияние параметров плана эксперимента, а именно количества групп, объема выборок, уровня значимости, на информационное содержание моделей, а, следовательно, использовать этот параметр как критерий выбора той или иной модели.

Список литературы

1. Tsanas, A. A methodology for the analysis of medical data / A. Tsanas, M. A. Little, P. E. McSharry. – Handbook of Systems and Complexity in Health, Springer, New York, 2013. – pp. 113-125.
2. Gandhi, P. Clinical Research Methodology / P. Gandhi B. S. Patel – Pharmacy College, Indian Journal of Pharmaceutical Research and Education, Mehsana, India, 2011. – pp. 199-209.
3. Health Research Methodology: A guide for training in research methods. / WHO Regional Office for the Western Pacific. – Second Edition. – Manila, 2001 – 246 p.
4. Royal, P. W. Dishonesty in Medical Research/ Peter Wilmshurst Royal // Article in The Medico-legal journal. – 2007. – 75(Part 1). – pp. 3-12.
5. Amar-Sing, H. S. S. The medical research handbook. Planning a Research project. / H. S. S. Amar-Sing, A. Abu Bakar, S. Sararaks. – Kuala Lumpur, 2008.
6. Rockville, R. Methods Guide for Medical Test Reviews. / R. Rockville. – Agency for Healthcare Research and Quality. – 2010. – 168 p.
7. Taroni, F. Statistical hypothesis testing and common misinterpretations: Should we abandon p-value in forensic science applications? / F. Taroni, A. Biedermann, S. Bozza. // Forensic Science International. – 2016. – 259. – pp. 32-36.
8. Yusuff, H. Breast Cancer Analysis Using Logistic Regression / H. Yusuff, N. Mohamad, U. K. Ngah, A. S. Yahaya. – IJRRAS. – 2012. – 10 (1). – pp. 14-22.
9. Guy, B. Faguet. Regression Analysis in Medical Research / Guy B. Faguet, Harry C. Davis // Southern Medical Journal. – 1984. – pp. 722-729.
10. Мун, С. А. Регрессионный анализ в медико-биологических исследованиях: методические

- рекомендации / С. А. Мун, А. Н. Глушков, Т. А. Штернис, С. А. Ларин, С. А. Максимов. - ГБОУ ВПО КемГМА Минздрав-соцразвития России. - Кемерово: КемГМА, 2012. - 115 с.
11. **Перова, И. Г.** Нечеткая классификация данных медико-биологических исследований в условиях дефицита информации / **И. Г. Перова, Е. В. Бодянский** // *Харьковский национальный университет радиоэлектроники*. - Харьков, 2015. -11 (136). - с. 161-163.
12. **Hopkins, W. G.** Progressive Statistics for Studies in Sports Medicine and Exercise Science / **W. G. Hopkins, S. W. Marshall, A. M. Batterham, J. Hanin** // *Med. Sci. Sports Exerc.* - 2009, 41(1). - pp. 3-13. - doi:10.1249/MSS.0b013e31818cb278.
13. **Джонсон, Н.** Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента / **Н. Джонсон, Ф. Лион**; пер. с англ. под ред. Э.К. Лецкого. - М.: Мир, 1981. - 520 с.
14. **Королюк, В. С.** Справочник по теории вероятностей и математической статистике / **В. С. Королюк, Н. И. Портенко**; под ред. **В. С. Королюка**. - К.: Наукова думка, 1978. - 584 с.
15. **Орнатский, П. П.** Теоретические основы информационно-измерительной техники / **П. П. Орнатский** - К.: Вища школа, 1983. - 455 с.
16. **Кисіль, І. С.** Метрологія, точність і надійність засобів вимірювань: [навч. посібник] / **І. С. Кисіль** - Івано-Франковськ: Видавництво „Факел”, 2000. - 400 с.
17. **Щапов, П. Ф.** Повышение достоверности контроля и диагностики объектов в условиях неопределённости: монография / **П. Ф. Щапов, О. Г. Аврунин**. - Х.: ХНАДУ, 2011. - 191 с.
18. **Маркова, Е. В.** Планирование эксперимента в условиях неоднородностей / **Е. В. Маркова, А. В. Лисенков**. - М.: Наука, 1973. - 220 с.
19. **Patnaik, P. B.** The noncentral χ^2 and F-distributions and their approximations / **P. B. Patnaik** // *Biometrika*. - 1949. - vol. 36. - №2. - P. 202-232.
20. **Вентцель, Е. С.** Теория вероятностей и её инженерные приложения: [учеб. пособие для вузов] / **Е. С. Вентцель, Л. А. Овчаров** - М.: Высш. шк., 2000. - 480 с.
3. **Health Research Methodology: A guide for training in research methods.** WHO Regional Office for the Western Pacific. - Second Edition, Manila, 2001, 246 p.
4. **Royal, P. W.** Dishonesty in Medical Research. *Article in The Medico-legal journal*, 2007, 75(Part 1), pp. 3-12.
5. **Amar-Sing, H. S. S., Azman Abu, Bakar, Sondi, Sararaks** The medical research handbook. Planning a Research project. Kuala Lumpur, 2008.
6. **Rockville, R.** Methods Guide for Medical Test Reviews. Agency for Healthcare Research and Quality, 2010, 168 p.
7. **Taroni, F., A. Biedermann, S. Bozza.** Statistical hypothesis testing and common misinterpretations: Should we abandon p-value in forensic science applications? *Forensic Science International*, 2016, 259, 32-36.
8. **Yusuff, H., Mohamad, N., Ngah, U. K., Yahaya, A. S.** Breast Cancer Analysis Using Logistic Regression. *IJRRAS* 10 (1), 2012, 14-22.
9. **Guy, B. Faguet, Harry, C. Davis.** Regression Analysis in Medical Research. *Southern Medical Journal*, 1984, 722-729.
10. **Mun, S. A., Glushkov, A. N., Shternis, T. A., Larin, S. A., Maksimov, S. A.** Regressionnyiy analiz v mediko-biologicheskikh issledovaniyakh: metodicheskie rekomendatsii. GBOU VPO KemGMA Minzdravsotsrazvitiya Rossii. - Kemerovo: KemGMA, 2012. - 115 s.
11. **Perova, I. G., Bodyanskiy, E. V.** Nechetkaya klassifikatsiya dannykh mediko-biologicheskikh issledovaniy v usloviyakh defitsita informatsii. *Harkovskiy natsionalniy universitet radioelektroniki*, 2015, 11 (136), 161-163.
12. **Hopkins, W. G., Marshall, S. W., Batterham, A. M., Hanin, J.** Progressive Statistics for Studies in Sports Medicine and Exercise Science. *Med. Sci. Sports Exerc.* 2009, 41(1), 3-13. - doi:10.1249/MSS.0b013e31818cb278.
13. **Dzhonson, N., Lion, F.** Statistika i planirovanie eksperimenta v tehnikе i nauke: Metodyi planirovaniya eksperimenta. per. s angl. pod red. E.K. Letskogo. - M.: Mir, 1981. - 520 s.
14. **Korolyuk, V. S., Portenko, N. I.; pod red. V. S. Korolyuka** Spravochnik po teorii veroyatnostey i matematicheskoy statistike. - K.: Naukova dumka, 1978. - 584 s.
15. **Ornatkiy, P. P.** Teoreticheskie osnovyi informatsionno-izmeritelnoy tehniky / K.: Vischa shkola, 1983. - 455 s.
16. **Kisil, I. S.** Metrologiya, tochnist i nadlynist zasoblv vimiryuvan: [navch. poslbnyk] / Ivano-Frankovsk: Vidavnistvo „Fakel”, 2000. - 400 s.
17. **Schapov, P. F., Avrunin, O. G.** Povyishenie dostovernosti kontrolya i diagnostiki ob'ektov v usloviyakh neopredelYonnosti: monografiya, H.: HNADU, 2011, 191 s.
18. **Markova, E. V., Lisenkov, A. V.** Planirovanie eksperimenta v usloviyakh neodnorodnostey. M.: Nauka, 1973. - 220 s.
19. **Patnaik, P. B.** The noncentral χ^2 and F-distributions and their approximations. *Biometrika*, 1949, 36, 2, 202-232.
20. **Venttsel, E. S., Ovcharov, L. A.** Teoriya veroyatnostey i eYo inzhenernyie prilozheniya: [ucheb. posobie dlya vuzov]. M.: Vyissh. shk., 2000. - 480 s.

Bibliography (transliterated)

Сведения об авторах (About authors)

Томашевский Роман Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры промышленной и биомедицинской электроники; г. Харьков, Украина; e-mail: romiocat.khpi@gmail.com.

Roman Tomashevsky – candidate of technical sciences, associate professor, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", associate professor of the Department of Industrial and Biomedical Electronics; Kharkov, Ukraine; e-mail: romiocat.khpi@gmail.com .

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Томашевский, Р. С. Информационный анализ моделей планирования медико-биологического эксперимента при контроле дискретных изменений уровней влияющего фактора / **Р. С. Томашевский** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 45-52. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.07.

Please cite this article as:

Tomashevsky, R. S. Information analysis of planning models of medical-biological experiment at control of discrete changes in the levels of the influencing factor. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 45–52, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.07.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Томашевський, Р. С. Інформаційний аналіз моделей планування медико-біологічного експерименту при контролі дискретних змін рівнів впливаючого фактора / **Р. С. Томашевський** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 45-52. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.07.

АНОТАЦІЯ У статті розглянуті дві базові статистичні моделі для позначення ефектів рівня впливаючого фактора, а саме параметрична модель і модель компонент дисперсій. Проведено порівняльний аналіз ефективності двох моделей однофакторного медичного експерименту з односторонньою класифікацією результатів по одержуваній інформації, яка враховує апіорну невизначеність моделі. Отримано аналітичні вирази для визначення інформаційного змісту розглянутих моделей виходячи з параметрів плану медичного експерименту. Проведено аналіз розглянутих статистичних моделей в результаті якого визначено ефекти впливу кожного з параметрів на ефективність використання моделі та наведено відповідні рекомендації по їх використанню.

Ключові слова: дисперсійний аналіз; біомедичний експеримент; параметрична модель; модель компонент дисперсій; параметр нецентральності; медичні вимірювання; критеріальна статистика.

Поступила (received) 31.11.2017

УДК 664.68

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.08

ТЕХНОЛОГІЯ БОРОШНЯНИХ КОНДИТЕРСЬКИХ ВИРОБІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ ДЛЯ ЛЮДЕЙ, ЯКІ ЗАЙМАЮТЬСЯ РОЗУМОВОЮ ПРАЦЕЮ

М. В. БИКАНОВА¹, К. В. КУНИЦЯ¹, О. В. ЛЕОНОВ²

¹ кафедра харчових технологій та готельно-ресторанної справи, Харківський торговельно-економічний інститут Київського національного торговельно-економічного університету, м. Харків, УКРАЇНА

² Лабораторія селекції та фізіології пшениці озимої, Інститут рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН, м. Харків, УКРАЇНА
*e-mail: m_bykanova@ukr.net, ekaterina.kunitsia@gmail.com

АНОТАЦІЯ В статті представлено результати досліджень щодо використання нових рецептурних компонентів в технології борошняних кондитерських виробів. На підставі одержаних результатів встановлено доцільність використання обраних рецептурних компонентів (журавлина, корінь імбиру, волоський горіх) при виробництві випечених кондитерських виробів – кейк попсів. Для одержаних зразків кондитерських виробів досліджено органолептичні показники, визначено вміст глютену, розрахунковим методом встановлено харчову і енергетичну цінність, вміст вітамінів і мінералів. Визначено, що використання запропонованих інгредієнтів дозволяє створити продукт підвищеної харчової цінності з одночасним зниженням енергетичної, та розширити асортимент борошняних кондитерських виробів.

Ключові слова: борошняні кондитерські вироби; технологія приготування; журавлина; корінь імбиру; волоський горіх.

THE TECHNOLOGY OF FLOUR CONFECTIONERY PRODUCTS SPECIAL RECOGNITION FOR PEOPLE, WHO ARE ENGAGED IN MENTAL LABOR

М. V. BYKANOVA¹, E. V. KUNITSIA¹, O.V. LEONOV²

¹ Department of Technology and Restaurant Management, Kharkiv Institute of Trade and Economics of Kiev National University of Trade and Economics, Kharkiv, UKRAINE

² Laboratory of breeding and physiology of winter wheat, Institute of Crop Science. V.Y. Yuryeva NAAS, Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The purpose of the research is to develop the technology of flour confectionery products using new prescription components of health improvement purposes and to determine its quality indices. As a research object, a variety of flour confectionery products is chosen - cake pop. The control sample was selected cake «Kartoshka». The following organoleptic parameters such as: shape, surface, color, kind of fault, taste and smell are investigated for the samples of confectionery products. The study showed that the cake pop has higher grades. In addition to the organoleptic evaluation, the content of gluten in wheat flour and processed flour confectionery product (sponge cake) was determined using the Ridascreen Gliadin test system. The conducted research has shown that the amount of gluten does not change during heat treatment, therefore this flour confectionery product can not be used by people with celiac disease. The calculation method has established the nutritional and energy value, the content of vitamins and minerals. Determined that calorie cake pop decreased by 16% carbohydrate and 2.4 g Comparing the content of minerals and vitamins found that fluorine content increased 10 times, vitamin B4 7.1 times to 7 times selenium, vitamin B9 in 5.6 times, copper increased 5.5 times, 4.3 times in manganese, vitamin B6 4.1 times B12 4 times the vitamin B5 3.9 times, 3.8 times the magnesium, zinc in 3.3 times, and the content of vitamin C increased 75 times, due to the introduction of fruit and berry raw materials. Experimental studies indicate the expediency of using new prescription components (cranberry, ginger and walnut) in the production of flour confectionery products - a cake of popcorns. It is determined that the use of the proposed ingredients allows the creation of a product of high nutritional value with a simultaneous reduction in energy value, as well as to expand the range of flour confectionery products.

Keywords: pastry; cooking technique; cranberry; ginger root; walnut.

Вступ

Харчування істотно впливає на стан захисних сил організму людини та має важливе значення для здоров'я імунної системи, захисту від застуди, профілактики загострень хронічних захворювань та розвитку нових, а неадекватна забезпеченість організму макро- і мікронутрієнтами може призводити до зниження адаптаційних резервів і зростання різних захворювань. Нераціональне харчування сприяє появі і різкому зростанню хронічних захворювань серцево-судинної системи,

хвороб обміну, шлунково-кишкового тракту, онкологічних та інших систем організму людини.

Останнім часом окреслилася стійка тенденція підвищення споживчого попиту на борошняні кондитерські вироби, які займають значне місце у структурі харчування населення. Але в той же час, вироби з тіста, висококалорійні завдяки вмісту великої кількості вуглеводів та жирів. Тому висувається нагальна необхідність в удосконаленні існуючих і створенні нових технологій виробництва борошняних кондитерських виробів з використанням нових видів сировини оздоровчого призначення.

Мета роботи

Метою досліджень, результати яких викладені у представленій праці, є розроблення технології борошняної кондитерської продукції з використанням нових рецептурних компонентів оздоровчого призначення та визначення її показників якості.

Методи досліджень: відбір сировини та оцінку показників якості готової продукції здійснювали відповідно до державних стандартів. Технологічний процес виробництва напівфабрикатів здійснювали шляхом механічної кулінарної обробки, теплову обробку проводили використовуючи теплове обладнання при встановлених режимах і параметрах. У роботі був використаний розрахунковий (розрахунок харчової цінності виробу) метод дослідження. Для визначення особливостей нового борошняного кондитерського виробу проведені дослідження органолептичних властивостей готового виробу. Дослідження проводились на базі Харківського торговельно-економічного інституту КНТЕУ на кафедрі харчових технологій та готельно-ресторанної справи та кафедри жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ».

Для визначення змісту глютену в пшеничному борошні та обробленому борошняному кондитерському виробі (бісквіт) застосовувалася тест-система Ridascreen® Gliadin, рекомендована до використання в офіційному методі AOAC Official Method 991.19. Робота тест-системи заснована на принципі неконкурентного ІФА ("сендвіч-метод") з використанням антитіл R5. Межа детектування (LOD, limit of detection) глютену становить 3 мг/кг, межа кількісного визначення - 5 мг/кг, що відповідає вимогам стандарту CODEX STAN 118-1979.

Масову частку глютену в дослідних зразках визначали за допомогою тест-системи Ridascreen® Gliadin competitive, розробленої спеціально для аналізу продуктів, що піддавалися процесам ферментації і гідролізу. В основі роботи тест-системи лежить конкурентний ІФА.

В лунки планшета, які містять гліадин, вносять стандартні розчини, розчини зразків і кон'югат (моноклональні антитіла проти гліадину, пов'язані з пероксидазою). Вільний і пов'язаний гліадин конкурують за зв'язування зі специфічними антитілами. Не зв'язаний в процесі реакції кон'югат видаляється під час промивання. Подальші стадії реакції включають додавання субстрату і хромогену та вимір оптичної щільності розчину. При цьому оптична щільність обернено пропорційна концентрації гліадину в зразку.

Межа детектування гліадин становить 1,36 мг / кг, межа кількісного визначення - 5 мг / кг.

Контроль якості тест-систем проводився на підставі порівняння оптичної щільності розчинів в лунках до стандартів специфікацій виробника.

Екстракція гліадину зі зразків проводилася відповідно до інструкцій виробника тест-систем.

Для реєстрації результатів аналізу використовували імуоферментний аналізатор SunriseTM (TecanTM) з програмним забезпеченням Magellan, оптичну щільність розчинів вимірювали при довжині хвилі 450 нм. Масова частка глютену в зразках визначалася за допомогою калібрувальних кривих, побудованих за результатами вимірювань оптичної щільності в лунках із стандартними розчинами.

Результати дослідження наведено на рис. 1.

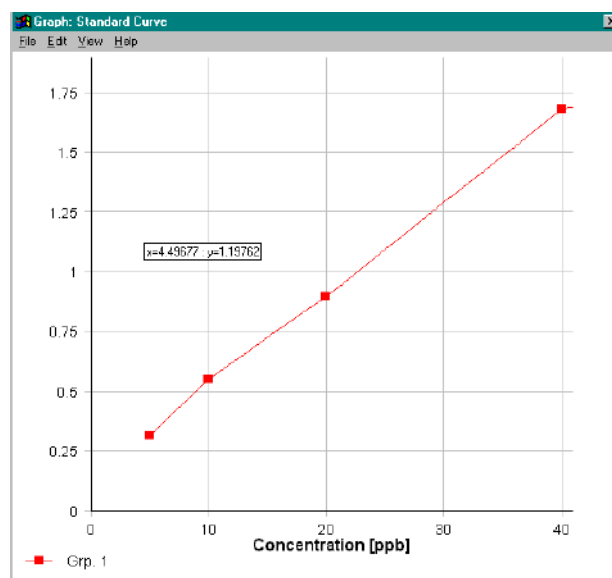


Рис. 1 - Градувальна характеристика залежності оптичної щільності від концентрації гліадину, отримана за допомогою програмного забезпечення Magellan v.4.xx

Виклад основного матеріалу

Науково-технічний прогрес і ринкові умови змінили характер трудової діяльності значної частини населення і призвели до збільшення числа людей, які займаються розумовою працею. Розумова праця характеризується малою руховою активністю, що призводить до м'язової ненавантаженості - гіподинамії (гіпокінезії). Відомо, що активно працююча м'язова система є фактором, забезпечуючим безперебійну роботу всіх органів і систем організму, головним чином роботу серцево-судинної і нервової системи. Крім того, недостатнє м'язове навантаження в умовах відносно висококалорійного харчування призводить до збільшення маси тіла, а внаслідок до ожиріння та інших захворювань.

Розумова праця супроводжується високим рівнем нервово-психічної напруги, великим навантаженням на центральну нервову систему, серцево-судинну систему, посиленням виділенням адреналіну, кортикостероїдів, підвищенням вмісту в крові холестерину, тригліцеридів, глюкози і т.д.

У цих умовах створюється пряма небезпека переїдання, надмірної ваги, розвитку ранніх атеросклеротичних змін в організмі, формування нервово-психічних захворювань, головних боїв, гіпертонічної хвороби, закріпів, геморою та ін.

Борошняні кондитерські вироби добре підгрунтя для вирішення проблеми мінералізації та вітамінізації, адже вони є досить популярними кондитерськими виробами серед населення України за рахунок широкого асортименту, різноманіття смакових якостей та економічної доступності [1]. Проте характеризуються низьким вмістом мінеральних речовин, вітамінів, харчових волокон і великою енергетичною цінністю. Рецептурний склад борошняних кондитерських виробів піддається регулюванню, що дозволяє створити у цій галузі функціональний продукт для людей, які займаються розумовою працею.

Відомо, що борошно найбільш суттєво впливає на властивість тіста і якість виробів. Для виробництва борошняних виробів використано розроблене в Інституті рослинництва ім. Юр'єва НААН борошно з пшениці озимої сорту універсального типу Приваблива. Цей сорт має генетично обумовлений високий нижній поріг урожайності, що забезпечує ефективне використання природної родючості ґрунтів, не потребує великої кількості мінеральних добрив і, за звичайних умов, заходів боротьби з поширеними хворобами (внаслідок підвищеної стійкості) для формування високих і стабільних за роками урожаїв. Борошно пшеничне сорту Приваблива порівняно з борошном пшеничним вищого гатунку має кращі хлібопекарські властивості, а також споживчі властивості – питомий об'єм, пористість, формостійкість, органолептичні показники.

У 50-х роках минулого століття було встановлено зв'язок між вмістом глютену в харчових продуктах і целиацією - захворюванням тонкого кишечника, що проявляється атрофією ворсинок. Завдяки кишковим ворсинкам відбувається засвоєння поживних речовин, тому їх пошкодження з часом може призводити до затримки розвитку або дефіцитним станам. Розвиток целиації пов'язано з генетично обумовленим аутоімунним розладом, при якому спостерігається неадекватна реакція імунної системи на харчовий глютен [2].

Глютен є сумішшю рослинних білків, що містяться в насінні злакових рослин - пшениці, жита, вівса, ячменю. Найбільшим вмістом глютену характеризується зерно пшениці. Вимірювання вмісту глютену (клейковини) в борошні використовується для оцінки її якості і служить фактором, що визначає текстуру і форму хлібобулочних виробів [3].

Єдиним ефективним методом лікування целиації є суворе безглютенова дієта, дотримання якої дозволяє домогтися зменшення клінічних проявів і відновлення слизової оболонки кишечника.

Порушення дієти призводить до загострення хвороби та появи важких ускладнень [4].

Як об'єкт дослідження було обрано різновид борошняного кондитерського виробу – кейк попс. Контрольним зразком було обрано тістечко «Картошка», яке виготовлено відповідно до традиційної рецептури [5].

Кейк попс (з англ. «Cake pops», дослівно «торт на паличці») – один з видів борошняних кондитерських виробів, міні-тортик на паличці. Кейк попс являє собою невелике бісквітне тістечко в шоколадній глазурі на паличці. За своєю суттю, даний кондитерський виріб являє собою крихітний торт, стилізований під льодяник. Основою для кейк попсу може послужити практично будь-який вид випічки. Найчастіше використовується бісквітна крихта або обрізки від шоколадних коржів. Стандартною формою кейк попсу є куля, роблячи кондитерський виріб дуже схожим на чупа-чупс. Також популярно створювати бісквітні фігурки тварин або мультиплікаційних персонажів для дитячих свят, нареченого і нареченої – для весіль, серця – для подарунків закоханим. Таким чином, кейк попс може бути використаний у вигляді солодкої страви на будь-якому святі, вечірці, виставці чи корпоративі.

З метою зміни харчової цінності борошняних кондитерських виробів шляхом використання нових рецептурних компонентів було змінено рецептуру тістечка «Картошка». Рецептурний склад Кейк попсу аналогічний тістечку «Картошка», але відсутній крохмаль картопляний, масло вершкове, пудра ванільна та рафінована, коньяк, згущене молоко, какао-порошок та внесено нові інгредієнти: шоколад, журавлина, імбир та волоський горіх, як джерело вітамінів, мінералів, клітковини, білкових речовин, повільно засвоюваних вуглеводів [6]. Рецептурний склад борошняних кондитерських виробів – контрольного та дослідного зразка наведено в табл. 1.

При високій нервово-емоційній напрузі, великому навантаженні на аналітичні функції мислення в зв'язку з великим потоком інформації, дефіциті часу, відповідальності за прийняті рішення потреба у вітамінах, що стимулюють окислювально-відновні реакції, збільшується. Цією властивістю володіють майже всі вітаміни, але особливо вітаміни В₂, В₆, С, Р, РР [7].

Не менше значення для людей розумової праці мають вітаміни, що володіють ліпотропною та антисклеротичною дією. До них відносяться вітаміни В₄, В₈, В₉, В₁₂, Е, F.

Цінною збагачувальною добавкою до борошняних виробів є ягоди журавлини в яких міститься повний комплекс корисних речовин. Журавлина багата цукрами, органічними кислотами, пектинами і вітамінами. У ягодах зустрічається лимонна, бензойна, хінна, хлорогенова, яблучна, олеандрова, бурштинова і щавлева кислоти. Також до складу журавлини входить урсолова кислота, яка нормалізує обмін речовин, стимулюючи вироблення

інсуліну підшлунковою залозою. Вітамінна частина журавлини представлена вітамінами групи В (В1, В2, В5, В6), РР, К1 (филлохинон) і великим вмістом вітаміну С. У журавлині дуже багато калію, трохи менше фосфору і кальцію. Досить заліза, марганцю, міді і молібдену. Журавлина має тонізуючий та освіжаючий ефект, підвищує розумові та фізичні здібності людини. Вона також є гарним бактеріцидним засобом [8].

Таблиця 1 - Рецептурний склад борошняних кондитерських виробів

Сировина	Масова частка компоненту в рецептурі, %	
	Контрольний зразок (тістечко «Картошка»)	Дослідний зразок (кейк попс)
Борошно пшеничне вищого гатунку	12,11	-
Борошно пшеничне сорту Приваблива	-	14,77
Крохмаль картопляний	3,00	-
Цукор	14,94	17,05
Яйця	24,96	18,18
Масло вершкове	20,17	-
Пудра ванільна	0,19	-
Пудра рафінадна	13,46	-
Коньяк	2,16	-
Згущене молоко	8,06	-
Какао-порошок	0,95	-
Журавлина	-	18,94
Корінь імбиру	-	0,76
Волоський горіх	-	7,58
Шоколад чорний	-	22,72
Разом:	100	100

Корінь імбиру містить багато цінних компонентів, зокрема клітковину, аспарагін, холін, лінолеву, каприлову та олеїнову кислоти, вітаміни С, В1, В2, і В3, всі незамінні амінокислоти і насичений мінеральний комплекс: кремній, алюміній, цинк, натрій, фосфор, залізо, марганець, калій, магній і ін. Імбирний корінь також багатий ефірною олією, основним елементом якого є цінгіберен з групи органічних сполук класу терпенів. Крім того, він містить складний набір фармакологічно активних речовин, серед яких - бета-каротин, гінгерол, капсаїцин, куркумін, кофеїнова кислота та ін. Систематичне вживання імбиру в їжу, в невеликих кількостях, збільшує апетит, стимулює травлення і утворення шлункового соку, покращує секрецію шлунка, ефективний при нетравленні, відрижці, виразковій хворобі шлунка. Також ефективний при простудних захворюваннях: застуді, грипі, кашлі, застійних явищах у легенях, синуситі, також добре

допомагає при болю в горлі, має відхаркувальну дію [9].

У ядрах волоського горіха містяться вільні амінокислоти (аспарагін, валін, глутамін, гістидин, серин, фенілаланін і цистин), провітамін А, вітаміни Е, РР, К, група В, а також мінеральні речовини і мікроелементи (йод, кальцій, калій, кобальт, магній, залізо, цинк, фосфор) [10].

Таким чином, наявність нових компонентів в готовому виробі не тільки покращує харчову цінність, а і надає лікувально-оздоровчі властивості.

Обговорення результатів

Органолептичний аналіз продукції проводиться профільним методом з використанням п'ятибальної шкали. В ході дослідження органолептичних показників готових виробів на прикладі стандартного зразку та нового продукту порівнювались такі показники як: форма, поверхня, колір, вид у розломі, смак та запах. Органолептичний профіль контрольного та дослідного зразків представлений на рис. 2.

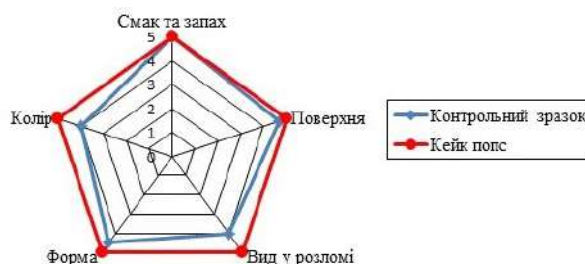


Рис. 2 - Органолептичний профіль готової продукції

За органолептичними показниками дослідний зразок – кейк попс має більш високі оцінки. Отже, вдосконалення рецептури тістечка «Картошка» сприяє кращій органолептичній оцінці готових виробів.

Крім органолептичної оцінки, іншим важливим показником борошняних кондитерських виробів є наявність глютену. Результати випробувань зразків на визначення глютену методом імуноферментного аналізу з використанням тест-системи "Ridascreen® Gliadin" представлений на рис. 3.

На жаль, проведене дослідження показало, що кількість глютену не змінюється при тепловій обробці, тому даний борошняний кондитерський виріб (бісквіт) не можна вживати людям хворим ціліацією.

Розрахунок харчової цінності та мінерального складу проведено шляхом розрахунку білків, жирів, вуглеводів, вітамінів та мінеральних речовин компонентів, що входять до складу продукту [11]. Характеристика харчової цінності тістечка «Картошка» та розробленого зразку – кейк попсу, наведено в табл. 2.

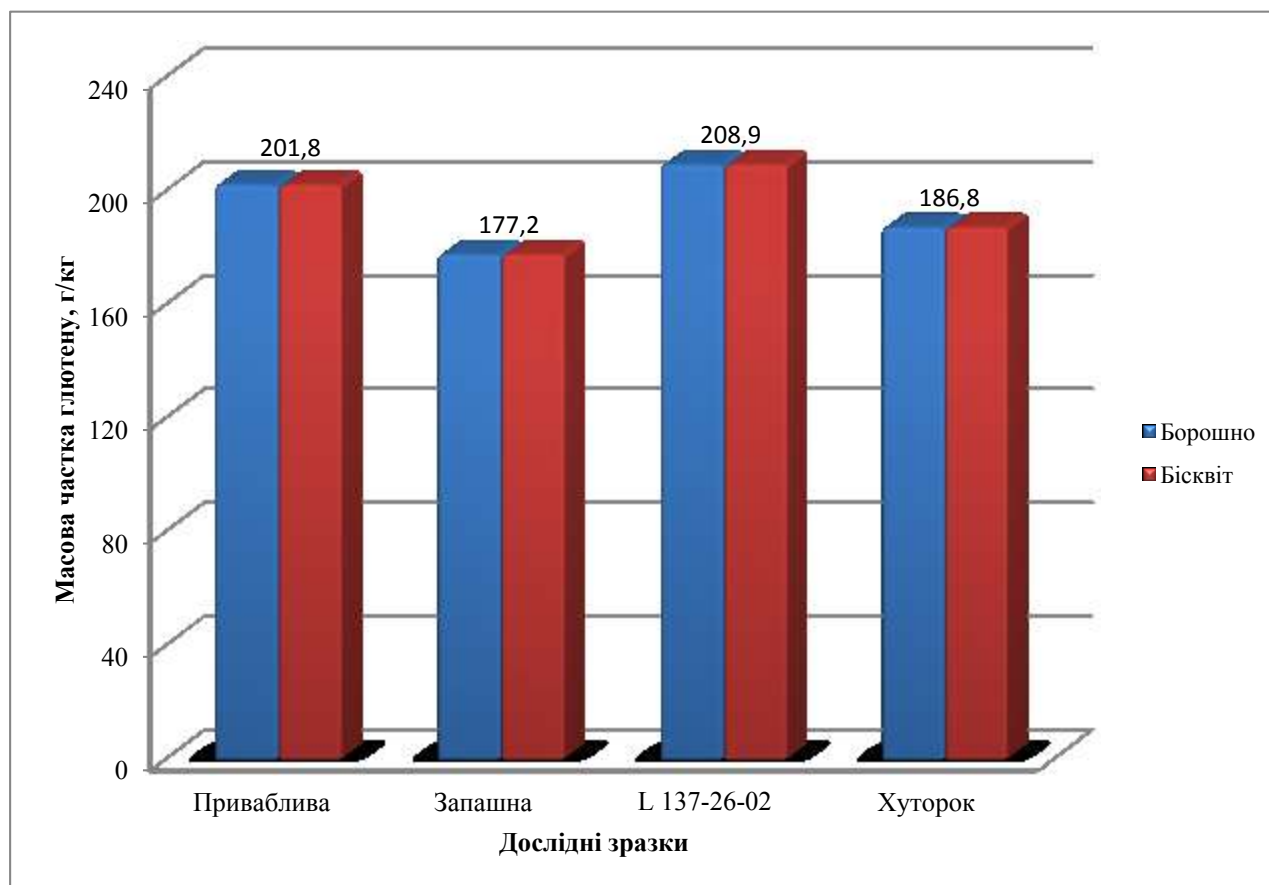


Рис. 3 - Наявність глютену методом імуноферентного аналізу

Таблиця 2 - Характеристика харчової цінності борошняних кондитерських виробів на 100 г продукту

Назва виробу	Білки, г	Жири, г	Вуглеводи, г	Енергетична цінність, ккал
Тістечко «Картошка»	5,5	18,5	44,2	370,6
Кейк попс	6,6	15,0	40,1	324,0

Аналізуючи наведені дані, можна зазначити, що калорійність кейк попсу знизилась на 12,6 %, за рахунок виключення зі страви жирів тваринного походження. Також спостерігається зменшення кількості вуглеводів на 4,1 г через заміну згущеного молока та какао-порошку на натуральний чорний шоколад.

З метою аналізу вітамінно-мінерального складу було проведено розрахунок цих компонентів в контрольному (тістечко «Картошка») та дослідному (кейк попс) зразках. Результати розрахунку вміст мінералів і вітамінів в 100 г зразків наведено в табл. 3.

Таблиця 3 - Вміст вітамінів та мінералів в зразках 100 г продукту

Назва вітамінів та мінералів	Вміст компоненту в 100 г продукту, мг	
	Тістечко «Картошка»	Кейк попс
A	0,159	0,048
B1	0,046	0,078
B2	0,172	0,115
B4	71,360	53,530
B6	0,066	0,128
B9	0,005	0,011
B12	$0,170 \times 10^{-3}$	$0,095 \times 10^{-3}$
C	0,080	3,320
E	0,552	0,901
PP	1,513	2,001
K	101,130	188,080
Si	0,484	0,591
Mg	11,830	47,030
P	90,600	113,700
Fe	1,120	2,225
Mn	0,078	0,235
Cu	0,037	0,072
F	0,029	0,065

Порівняння вмісту мінералів та вітамінів показало, що вміст вітаміну В₁ збільшився в 1,6 разів, вітаміну В₆ в 1,9 разів, вітаміну В₉ в 2,2 разів, вітаміну Е в 1,6 разів, вітаміну РР в 1,3 разів, калію в 1,8 разів, кремнію в 1,2 разів, магнію в 3,9 разів, фосфору в 1,2 разів, заліза в 1,9 разів, марганцю в 3 рази, фтору в 2,2 разів, а вміст вітаміну С (який в традиційній рецептурі був майже відсутній) збільшився в 41,5 разів, за рахунок введення фруктово-ягідної сировини.

Висновки

Експериментальні дослідження свідчать про доцільність використання нових рецептурних компонентів (журавина, імбир та волоський горіх) при виробництві борошняних кондитерських виробів. Використання запропонованих інгредієнтів дозволяє створити продукт підвищеної харчової цінності з одночасним зниженням енергетичної цінності, а також розширити асортимент борошняних кондитерських виробів.

Список літератури

1. Карпова, А. О. Технологія борошняних кондитерських виробів з використанням нових рецептурних компонентів / А. О. Карпова, К. В. Куниця, Е. В. Білецький. – Наукова праця НУХТ – 2017. – Том 23. – №2.
2. Parnell, N. D. J. Review article: coeliac disease and its management / N. D. J. Parnell, P. J. Ciclitira // *Aliment Pharmacol Ther.* – 1999. – Vol. 13(1). – P. 1-13.
3. Miranda, J. Gluten Content Change Over the Two Last Decades / J. Miranda, E. Simon // In: *Nutritional and Analytical Approaches of Gluten-Free Diet in Celiac Disease. Springer Briefs in Food, Health and Nutrition.* – 2017. – doi:10.1007/978-3-319-53342-1_4.
4. Горгун, Ю. В. Диагностика и лечение целиакии. Учебно-методическое пособие / Ю. В. Горгун, А. С. Портянко, Ю. Х. Мараховский. – Минск: 2006. – 35 с.
5. Павлов, А. В. Сборник рецептур мучных кондитерских и булочных изделий для предприятий общественного питания: научное издание / Сост. А. В. Павлов. – Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 1998. – 226 с.
6. Belitz, H. D. Food Additives / H. D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle // In: *Food Chemistry.* – 2004. – doi:10.1007/978-3-662-07279-0_9.
7. Mathias, D. Vitamins / D. Mathias // In: *Staying Healthy From 1 to 100.* – 2016. – doi:10.1007/978-3-662-49195-9_23.

8. Lawson, A. J. Cranberry / A. J. Lawson, M. J. Cupp // *Toxicology and Clinical Pharmacology of Herbal Products. Forensic Science and Medicine.* – 2000. – doi:10.1007/978-1-59259-020-9_14.
9. Charles, D. J. Ginger / D. J. Charles // *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources* – 2012. – doi:10.1007/978-1-4614-4310-0_29.
10. Pua, E. C. Walnuts / E. C. Pua, M. Davey // *Transgenic Crops V. Biotechnology in Agriculture and Forestry.* – 2007. – doi:10.1007/978-3-540-49161-3_14.
11. Покровский, А. А. Химический состав пищевых продуктов. Справочные содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / А. А. Покровский – М.: Экономика, 1976. – 228 с.

Bibliography (transliterated)

1. Karpova, A. O., Kunytsia, K. V., Biletskyi, E. V. Tekhnolohiia boroshnianykh konditerskykh vyrobiv z vykorystanniam novykh retsepturnykh komponentiv, Naukova pratsia NUHT, 2017, 23, №2.
2. Parnell, N. D. J., Ciclitira, P. J. Review article: coeliac disease and its management. *Aliment Pharmacol Ther*, 1999, 13(1), 1-13.
3. Miranda, J., Simon, E. Gluten Content Change Over the Two Last Decades. *Nutritional and Analytical Approaches of Gluten-Free Diet in Celiac Disease. Springer Briefs in Food, Health and Nutrition*, 2017, – doi:10.1007/978-3-319-53342-1_4
4. Gorgun, J. V., Portjanko, A. S., Marahovskij, J. H. Diagnostika i lechenie celiakii. *Uchebno-metodicheskoe posobie*, Minsk, 2006, 35.
5. Pavlov, A.V. Sbornik receptur muchnykh konditerskiykh i bulochnykh izdelij dlja predpriyatij obshchestvennogo pitaniya: nauchnoe izdanie, Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat, 1998, 226.
6. Belitz, H. D., Grosch, W., Schieberle, P. Food Additives. *Food Chemistry*, 2004, – doi:10.1007/978-3-662-07279-0_9.
7. Mathias, D. Vitamins. In: *Staying Healthy From 1 to 100*, 2016, – doi:10.1007/978-3-662-49195-9_23.
8. Lawson, A. J., Cupp, M. J. Cranberry. *Toxicology and Clinical Pharmacology of Herbal Products. Forensic Science and Medicine*, 2000, – doi:10.1007/978-1-59259-020-9_14.
9. Charles, D. J. Ginger. *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources*, 2012, – doi:10.1007/978-1-4614-4310-0_29.
10. Pua, E. C., Davey, M. Walnuts. *Transgenic Crops V. Biotechnology in Agriculture and Forestry*, 2007, – doi:10.1007/978-3-540-49161-3_14.
11. Pokrovskij, A. A. «Himicheskij sostav pishhevykh produktov. Spravochnye soderzhanija osnovnykh pishhevykh veshhestv i jenergeticheskoy cennosti pishhevykh produktov», M.:Jekonomika, 1976, 228.

Відомості про авторів (About authors)

Биканова Марина Валеріївна – студентка кафедри харчових технологій та готельно-ресторанної справи Харківського торговельно-економічного інституту Київського національного торговельно-економічного університету, м. Харків, Україна, e-mail: m_bykanova@ukr.net.

Marina Bykanova – student, Department of Technology and Restaurant Management, Kharkiv Institute of Trade and Economics of Kyiv National University of Trade and Economics, Kharkiv, Ukraine, e-mail: m_bykanova@ukr.net.

Куниця Катерина Вікторівна – канд. техн. наук, старший викладач кафедри харчових технологій та готельно-ресторанної справи Харківського торговельно-економічного інституту Київського національного торговельно-економічного університету, м. Харків, Україна, e-mail: ekaterina.kunitsia@gmail.com.

Ekaterina Kunitsia – Ph. D., Department of Technology and Restaurant Management, Kharkiv Institute of Trade and Economics of Kyiv National University of Trade and Economics, Kharkiv, Ukraine e-mail: ekaterina.kunitsia@gmail.com.

Леонов Олег Юрійович – д. с-г. наук, завідувач лабораторії селекції та фізіології пшениці озимої, Інститут рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН, м. Харків, Україна.

Oleg Leonov – Dr. Sc. Sciences, Head of the Laboratory of Selection and Physiology of Winter Wheat, Institute of Plant Cultivation. V.Y. Yuryeva NAAS, Kharkiv, Ukraine.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Биканова, М. В. Технологія борошняних кондитерських виробів спеціального призначення для людей, які займаються розумовою працею / **М. В. Биканова, К. В. Куниця, О. В. Леонов** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 53-59. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.08.

Please cite this article as:

Bykanova, M., Kunitsia, E., Leonov, O. The technology of flour confectionery products special recognition for people, who are engaged in mental labor. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017 **53** (1274), 53–59, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.08.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Биканова, М. В. Технология мучных кондитерских изделий специального назначения для людей, которые занимаются умственным трудом / **М. В. Биканова, Е. В. Куниця, О. Ю. Леонов** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 53-59. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.08.

АННОТАЦІЯ В статті представлені результати досліджень по використанню нових рецептурних компонентів в технології мучних кондитерських изделий. На основі отриманих результатів встановлено цілесобразність використання обраних рецептурних компонентів (кльква, корінь імбиря, грецький орех) при виробстві випечених кондитерських изделий – кейк попсов. Для отриманих образців кондитерських изделий досліджені органолептичні показателі, визначено вміст глютену, розрахунковим методом встановлено харчову і енергетичну цінність, вміст вітамінів і мінералів. Визначено, що використання запропонованих інгредієнтів дозволяє створити продукт підвищеної харчової цінності з одночасним зниженням енергетичної, і розширити асортимент мучних кондитерських изделий.

Ключевые слова: мучные кондитерские изделия; технология приготовления; клюква; корень имбиря; грецкий орех.

Поступила (received) 30.11.2017

УДК 66.095.262:547.4.58

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.09

THEORETICAL ASPECTS OF STUDY OF POLYMERIZATION PROCESSES TAKING PLACE DURING FORMING POLYSACCHARIDE HYDROGELS WITH AMINO ACIDS

A. GORODNICHAYA^{1*}, Y. PYVOVAROV¹, O. NEKLESA²

¹ Department of Food Technology, Postgraduate student of Kharkov State University of Food Technology and Trade, Kharkov, UKRAINE

² Department of Food Technology, Professor of Kharkov State University of Food Technology and Trade, Kharkov, UKRAINE
*e-mail: gorodnichaya@arivapak.com

ABSTRACT In the article the method of synthesis and analysis of physical and chemical properties of film-forming edible gels basing on compositions of uronic polysaccharides cross-linked with calcium nanoparticles. The prospects for the practical use of synthesized compositions on the basis of high-guluronate sodium alginate and low-ester amidated pectin as materials for provision of film-forming edible gels is determined. The interphase boundary in the composite hydrogel is analyzed, which is a transition layer in which the properties change gradually (transition from the properties of phase 1 to the properties of phase 2), while the second phase, with consideration of interphase interactions, is responsible for morphology of film-forming edible gels. The nature of the interactions between the components that is determined to covalent bonds in block- and graft copolymers, forming interpolymer complexes at the expense of appearances of hydrogen bonds, donor/acceptor, ionic and hydrophobic interactions of functional groups, as well as due to engagements of macromolecular chains in interpenetrating and semi-interpenetrating polymer networks. There were studied functions of low-molecular weight polyuronate fractions in binding calcium and calcium-induced gelling of normal low methoxyl pectin (LMP) - the fractions of pectin with two different degrees of esterification (DE), as well as of alginate with two different mannuronate/ guluronate (M/G). It was established that solution on the basis of P:A (pectin/alginate) compositions have properties of non-Newtonian liquids, which viscosity depends on shear stress. It was found that content of non-film-forming additives shall be within molecular ratios with consideration of binding points. The water solubility of two-ingredient films and their moisture permeability were determined, and it was shown that the solubility increases in proportion with growth of content of cross-linking agents while growth of moisture permeability is just inconsiderable. The results of the work became the scientific basis for the development of technology of food coatings that self-organize and biodegrade under standard conditions.

Keywords: film-forming edible gels; uronic polysaccharides; sodium alginate; low-ester amidated pectin; calcium ions; synthesized composites.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИСАХАРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С АМИНОКИСЛОТАМИ

А.В. ГОРОДНИЧАЯ^{1*}, Е.П. ПИВОВАРОВ¹, О.П. НЕКЛЕСА²

¹ кафедра технологии питания, аспирант Харьковского университета питания и торговли, Харьков, УКРАИНА

² кафедра (отдел), профессор Харьковского университета питания и торговли, Харьков, УКРАИНА

АННОТАЦИЯ В статье рассмотрено метод синтеза и анализа физико-химических характеристик гелей пищевых пленкообразующих на основе композиций уроновых полисахаридов, сшитых наночастицами кальция. Определена необходимость создания гидрогелей пищевых пленкообразующих. Исследованы функции низкомолекулярных полиуронатных фракций в связывании кальция и индуцированного кальцием гелеобразования нормального низкометокси-пектина. Результаты работы стали научным основанием для разработки технологии пищевых покрытий, что самоорганизуются и биodeградируют при стандартных условиях.

Ключевые слова: гели пищевых пленкообразующие; уроновые полисахариды; альгинат натрия; низкоэтерифицированный пектин; ионы кальция; синтезированные композиты.

Introduction

The film-forming edible gels on the basis of uronic polysaccharides (sodium alginate and low-ester amidated pectin) comprise a promising generation of materials, in particular, coatings for different industries, including food industry and catering business [1].

The most promising is use of such materials in creation organic foods and edible envelopes for many groups of goods, in particular for delivery of finished

products to their destination with possibility of prevention of moisture release from semi-finished products and further mixing flavoring substances. Due to use of the film-forming edible gels, an opportunity of joint transportation of different culinary semi-finished products appears with saving quantity of packaging materials.

This explains an urgent necessity of search for new and optimization of existing approaches to synthesis of compatible materials on the basis of uronic polysaccharides with given chemical and phase

composition, which determine morphological, structural, physical, physiological and toxicological properties of obtained edible coatings [2].

Also an important factor is the type of polysaccharide modification, which determines the possibility of forming the gel spatial network by reaction of ionotropic gelling with metal ions (in particular, calcium ions), with subsequent forming the protective envelope having certain functional characteristics, including increase of shelf life with retention of high sensory parameters [3-5].

Purpose

The purpose of this work is synthesis and analysis of physical and chemical properties of film-forming edible gels basing on compositions of uronic polysaccharides cross-linked with calcium nanoparticles.

Use of pectin and alginate macromolecules as polymeric stabilizing envelope is determined by a number of their unique properties combining polyfunctionality, non-toxicity, water solubility and own physiological activity, which comprises precondition for creation of multifunctional materials in many branches of industry [6].

A great potential of practical use of compositions on the basis of high-guluronate sodium alginate and low-ester amidated pectin as materials for provision of film-forming edible gels is determined by sufficient available resources of pectin- and alginate-containing materials, which are contained in all vegetable raw materials and brown sea algae.

The advantage of the synthesized composites on the basis of uronic polysaccharides cross-linked by calcium ions consists, on the one hand, in synergism of properties of each carbohydrate component of polymeric matrix, and, on the other hand, in their high technological characteristics, in particular: high strength, sufficient elasticity, transparency, neutrality in relation to taste and odor, high speed of transition from viscous-flow condition to elasto-plastic body with subsequent solidifying [7].

Basic material

The films were formed from solution by pouring onto glass surface with subsequent its distribution over the surface with the help of a special attachment – “scraper” having a clearance making it possible to distribute the solution evenly over the glass surface for achievement of uniformed thickness of formed film. Prior to application of solution, the glass substrate was specially prepared by careful washing and drying. The ready solution was applied to the surface in the form of a thin strip, and then the film was formed with the use of the scraper with a clearance of 1 mm.

During forming the film, the temperature was fixed directly before pouring the solution onto substrate. In

some cases, the substrate (glass) was also previously heated.

The freshly formed film was immediately placed in drying box where it was held at strictly defined temperature and time (τ of drying). The forming and drying parameters of all films obtained during this work was chosen with consideration of literature data on gelling temperature of chosen polymer solutions for provision of homogeneity of the forming solutions, as well as thickness of obtained film (the lesser the film thickness, the lesser time it requires for drying). After drying, the films were taken out from the drying box, cooled down to room temperature and removed from the substrate.

For studying influence of forming temperature on mechanical properties of the films obtained by the above methods, there were prepared the solutions with P/A (pectin/alginate) ratios = 100:0; 90:10; 80:20 and 70:30. All solutions contained 2 g of polymers and 100 g of solution. The prepared solutions were removed from thermostat and gradually cooled down to required forming temperature (from 70°C to 30°C). On each of previously prepared glass substrates, from each solution, as it was cooled, five films were formed with the use of scraper having clearance of 1 mm, at forming temperature 70, 60, 50, 40 and 30°C. Each film was placed in drying box just after forming and was dried at 60°C for 30 minutes.

Discussion of the results

Lately, use of edible gels became more desired. They, in addition to hydrophilic properties, also have other target characteristics, such as gas permeability peculiar for hydrophobic materials (polysiloxanes and fluoropolymers), high mechanical strength of material in hydrated condition, compatibility with biological tissues, optical transparency, electrical conductivity, etc. Combination in one material of the said properties makes it possible to create unique products, for example, soft contact lenses with high oxygen permeability, carriers of water insoluble medicines, adsorbents capable of absorption of both hydrophilic and hydrophobic substances, new membrane materials and other products. The said objectives may be achieved due to obtaining principally new materials – composite hydrogels containing at least two ingredients, each of which fulfils certain functions.

However, creation and study of film-forming edible hydrogels became the most prospective line in catering and service industry. It is evident that the characteristics of composite hydrogel are not only based to physical and chemical properties of individual ingredients but also on the material structure. With consideration of practically unlimited thermodynamic compatibility of uronic-nature polymers between each other, between ions of some metals (calcium, magnesium, iron, copper, chromium), as well as possibility of provision of polymeric matrices cross-linked with amino acids (glycine, threonine, cysteine), even with inclusion of

fatty acids (oleic, linoleic, linolenic) as branching agents, it became possible to form hydrogels of different composition, beginning from dense polysaccharide gel to forming structures of "matrix/nanosized inclusions" type or appearance of structures, in which both polymeric phases are continuous [8].

In case of connection in one composite hydrogel of two hydrophilic polymers, the morphology of the material is not always evident. Taking into account an obligatory presence in the hydrogel of one more ingredient (water), we can suppose that in some cases, this ingredient may serve as a solvent promoting connection of the polymers, that is, under certain conditions, the composite hydrogel may comprise a single-phase system.

The single-phases prediction for hydrogel with nanoparticles has become quite evident. Since interphase boundary in such materials is not distinct, it may comprise a transition layer where a gradual change of properties (transition from properties of phase 1 to properties of phase 2) takes place. As to properties of the phases forming the composite hydrogel, at least one of them must be polymeric hydrogel. In this case, the hydrogel is synthesized from natural ingredients easily assimilated by human body with pronounced positive physiological effect after consumption of such systems.

The second phase, with consideration of interphase interactions, is responsible for morphology of film-forming edible gels. In addition to morphology, other factors (size of structural elements, nature of interphase interactions, methods of obtaining and connection of two phases) are also quite important and may be used as a basis for classification of such systems. It is worth to note that change of dimensions of structural elements may lead to creation of materials consisting of the same ingredients but having principally different properties [9]. As to nature of interactions between ingredients, these interactions may be due to covalent bonds in block- and graft copolymers, forming interpolymer complexes at the expense of appearances of hydrogen bonds, donor/acceptor, ionic and hydrophobic interactions of functional groups, as well as due to engagements of macromolecular chains in interpenetrating and semi-interpenetrating polymer networks. The said interphase interactions are directly connected with methods of obtaining composite polymeric hydrogels: connection of polymers in solution and subsequent forming physical or chemical bonds between polymers, co-synthesis or sequential synthesis of polymers accompanied by phase separation [10]. The technological implementations of these two variants are quite various and will be studied in a short time.

There were studied functions of low-molecular weight polyuronate fractions in binding calcium and calcium-induced gelling of normal low methoxyl pectin (LMP). The fractions of pectin with two different degrees of esterification (DE), as well as of alginate with two different mannuronate/ guluronate (M/G) ratios were obtained within molecular-mass range approximately from 40 to 65 kg/mol. In mixtures of LMP and each

fraction of polyuronate, the relative viscosity (η_r) of diluted solutions and rheological properties of gels were studied in presence of calcium. Different results were obtained for pectin and alginate fractions. Addition of pectin fractions, irrespective of their DE, increase of η_r of diluted solutions and increased dynamic storage modulus (G') of gels demonstrated a greater effect for lower DE. On the contrary, addition alginate fractions, irrespective of M/G ratio, increased critical threshold concentration of calcium required for increase of η_r of diluted solutions and decreased G' of gels, demonstrating a greater effect for lower M/G.

Conclusions

It was established that solution on the basis of P:A (pectin/alginate) compositions have properties of non-Newtonian liquids, which viscosity depends on shear stress. For mathematical description of composites behavior, the power-law dependence of Ostwald-de Ville equation is the most suitable since it corresponds to the pseudoplastic fluid model. The correlation of dependence of solutions properties from composition with mechanical characteristics of the films formed from them (rupture strength and elongation) was detected. It was found that content of non-film-forming additives shall be within molecular ratios with consideration of binding points. Otherwise, the mechanical properties of the films deteriorate in a great extent. The water solubility of two-ingredient films and their moisture permeability were determined, and it was shown that the solubility increases in proportion with growth of content of cross-linking agents while growth of moisture permeability is just inconsiderable. The obtained films have a good prospect of use as an edible packaging for many groups of foods.

Bibliography

1. **Nešić, A.** Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interactions between the components of films and assessment of their antimicrobial activity / **A. Nešić, A. Onjia, S. Dimitrijevic, M.-E. Errico, G. Santagata, M. Malinconico** // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – V. 157 – P. 981-990. – doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.054.
2. **Кондратюк, Н. В.** Харчові уронатні гідрогелі, як основа стратегій здорового харчування у закладах ресторанного господарства / **Н. В. Кондратюк, Є. П. Пивоваров** // *Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми розвитку ресторанного, готельного та туристичного бізнесу в умовах світової інтеграції: досягнення та перспективи»*. – Харків: ХДУХТ, 2017. – с. 88.
3. **Кондратюк, Н. В.** Науково-практичні аспекти виробництва харчових наноплівоч на основі композицій уронатних полісахаридів / **Н. В. Кондратюк, Є. П. Пивоваров, Т. М. Степанова** // *Міжнародна науково-практична конференція «Технології харчових продуктів і комбікормів»*. – Одеса: ОНАХТ, 2017. – с. 145.
4. **Galus, S.** Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin / **S. Galus, A. Lenart** // *Journal of Food Engineering*. – 2013. – V. 4. –

- P. 459-465. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.03.006.
5. **Nakauma, M.** Calcium binding and calcium-induced gelation of normal low-methoxyl pectin modified by low molecular-weight polyuronate fraction / **M. Nakauma, T. Funami, Y. Fang, K. Nishinari, K. I. Draget, G. O. Phillips** // *Food Hydrocolloids*. – 2017. – V. 69. – P. 318-328. – doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.12.035.
 6. **Кондратюк, Н. В.** Дослідження харчових систем на основі пектину. Квантово-хімічне моделювання димерів галактуронової кислоти / **Н. В. Кондратюк, С. І. Оковитий, Є. П. Пивоваров** // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2017. – № 7 (1229). – с. 194-199.
 7. **De'Nobili, M. D.** Structure characterization by means of rheological and NMR experiments as a first necessary approach to study the l-(+)-ascorbic acid diffusion from pectin and pectin/alginate films to agar hydrogels that mimic food materials / **M. D. De'Nobili, A. M. Rojas, M. Abrami, R. Lapasin, M. Grassi** // *Journal of Food Engineering*. – 2017. – V. 165. – P. 82-92. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.05.014.
 8. **Kondratjuk, N. V.** Rheological properties of food film-forming gels on the basis of uroconate polysaccharides / **N.V. Kondratjuk, Y. P. Pyvovarov, A. M. Padalka, Y. A. Polivanov** // *Bulletin of NTU "KhPI": Innovative research in students' scientific work*. – 2017. – V. 41(1263). – P. 47-51.
 9. **Kondratjuk, N. V.** Quantum-chemical modeling of dimers of the uronate polysaccharides in the strategy of creation of the food biodegradable coatings / **N. V. Kondratjuk, S. I. Okovyty, Y. P. Pyvovarov, M. O. Bilichenko, Y. P. Polivanov** // *Progressive technology and technologies of food production of restaurant industry and trade*. – 2017. – V. 2 (25). – P. 79-91. – doi: 10.1021/acscatal.6b01562.
 10. **Okovytyy, S. I.** A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca²⁺ Ions / **S. I. Okovytyy, P. P. Pivovarov, E. P. Pivovarov, N. V. Kondratjuk, K. I. Kalashnikova** // *Jackson State University: 10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry*. – 2010. – p. 54.
 11. **dosyahnennya ta perspektyvy» [International scientific and practical conference "Actual problems of development of restaurant, hotel and tourist business in conditions of world integration: achievements and prospects"]. Kharkiv: KhDUHT, 2017, 88.**
 12. **Kondratyuk, N. V., Pyvovarov, Ye. P., Stepanova, T. M.** Naukovo-praktychni aspekty vyrobnytstva kharchovykh nanoplivok na osnovi kompozytsiy uronatykh polisakharydiv [Scientific and practical aspects of production of food nano-films on the basis of compositions of uranum polysaccharides]. *Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiya «Tekhnologii kharchovykh produktiv i kombikormiv» [International scientific and practical conference "Technologies of food products and feed"]*. Odesa: ONAKhT, 2017, 145.
 13. **Galus, S., Lenart, A.** Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. *Journal of Food Engineering*, 2013, **4**, 459-465. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.03.006.
 14. **Nakauma, M., Funami, T., Fang, Y., Nishinari, K., Draget, K. I., Phillips, G. O.** Calcium binding and calcium-induced gelation of normal low-methoxyl pectin modified by low molecular-weight polyuronate fraction. *Food Hydrocolloids*, 2017, **69**, 318-328. – doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.12.035.
 15. **Kondratyuk, N. V., Okovytyy, S. I., Pyvovarov, Ye. P.** Doslidzhennya kharchovykh system na osnovi pektynu. Kvantovo-khimichne modelyuvannya dimeriv halakturonovoyi kysloty [Research of pectin-based food systems. Quantum-chemical modeling of galacturonic acid dimers]. *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the NTU "KhPI"]*, 2017, **7** (1229), 194-199.
 16. **De'Nobili, M. D., Rojas, A. M., Abrami, M., Lapasin, R., Grassi, M.** Structure characterization by means of rheological and NMR experiments as a first necessary approach to study the l-(+)-ascorbic acid diffusion from pectin and pectin/alginate films to agar hydrogels that mimic food materials. *Journal of Food Engineering*, 2017, **165**, 82-92. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.05.014.
 17. **Kondratjuk, N. V., Pyvovarov, Y. P., Padalka, A. M., Polivanov, Y. A.** Rheological properties of food film-forming gels on the basis of uroconate polysaccharides *Bulletin of NTU "KhPI": Innovative research in students' scientific work*, 2017, **41** (1263), 47-51.
 18. **Kondratjuk, N. V., Okovyty, S. I., Pyvovarov, Y. P., Bilichenko, M. O., Polivanov, Y. P.** Quantum-chemical modeling of dimers of the uronate polysaccharides in the strategy of creation of the food biodegradable coatings. *Progressive technology and technologies of food production of restaurant industry and trade*, 2017, **2** (25), 79-91. – doi: 10.1021/acscatal.6b01562.
 19. **Okovytyy, S. I., Pivovarov, P. P., Pivovarov, E. P., Kondratjuk, N. V., Kalashnikova, K. I.** A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca²⁺ Ions. *Jackson State University: 10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry*, 2010, 54.

Bibliography (transliterated)

About authors (Сведения об авторах)

Anastasiia Gorodnichaya – Postgraduate student, Kharkov State University of Food Technology and Trade, Department of Food Technology, Kharkov, Ukraine; e-mail: gorodnichaya@arivapak.com.

Городничая Анастасия Викторовна – аспирант кафедри технології питань, Харківський університет питань і торгівлі, г. Харків, Україна; e-mail: gorodnichaya@arivapak.com.

Yevgeniy Pyvovarov – Doctor of Technical Sciences, Kharkov State University of Food Technology and Trade, Professor, Department of Food Technology, Kharkov, Ukraine; e-mail: pcub@ukr.net.

Пивоваров Евгений Павлович – доктор технических наук, Харьковский государственный университет питания и торговли, профессор кафедры технологии питания; г. Харьков, Украина; e-mail: pcub@ukr.net.

Olga Neklesa – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, doctoral student Technologies of bread, confectionery, macaroni products and food concentrates, Kharkov State University of Food Technology and Trade, Kharkov, Ukraine; e-mail: Olgapivovarov52@ukr.net.

Некlesa Ольга Павловна – кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры Технологии хлеба, кондитерских, макаронных изделий и пищевых концентратов, Харьковский государственный университет питания и торговли; г. Харьков, Украина; e-mail: Olgapivovarov52@ukr.net.

Please cite this article as:

Gorodnichaya, A., Pyvovarov, Y., Neklesa, O. Theoretical aspects of study of polymerization processes taking place during forming polysaccharide hydrogels with amino acids. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkov State University of Food Technology and Trade, 2017, **53** (1274), 60–64, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.09.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Городничая, А. В. Теоретические аспекты изучения полимеризационных процессов при формировании полисахаридных гидрогелей с аминокислотами / **А. В. Городничая, Е. П. Пивоваров, О.П. Неклеса** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – ХГУПТ. – 2017. – № 53 (1274). – С. 60-64. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.09.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Городничая, А. В. Теоретичні аспекти вивчення полімеризаційних процесів при формуванні полісахаридних гідроgelів з амінокислотами / **А. В. Городничая, Є. П. Пивоваров, О. П. Неклеса** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – ХДУХТ. – 2017. – № 53 (1274). – С. 60-64. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.09.

АНОТАЦІЯ У статті розглянуто метод синтезу та аналізу фізико-хімічних характеристик gelів харчових плівкоутворюючих на основі композицій уронових полісахаридів, зшитих наночастинками кальцію. Визначено необхідність створення гідроgelів харчових плівкоутворюючих. Досліджено функції низькомолекулярних поліуронатних фракцій в зв'язуванні кальцію і індукованого кальцієм гелеутворення нормального низькометокси-пектину. Результати роботи стали науковим підґрунтям для розробки технології харчових покриттів, що самоорганізуються і біодеградують при стандартних умовах.

Ключові слова: гелі харчові плівкоутворюючі; уронові полісахариди; альгінат натрію; низькоетерифікований пектин; іони кальцію; синтезовані композиції.

Поступила (received) 04.12.2017

УДК 66.01.011

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.10

ОЧИЩЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

А. О. ГРУБНИК*, Є. В. МАНОЙЛО, В. Ф. МОЇСЄЄВ, М. І. ВАСИЛЬЄВ, Д. В. ДАВИДОВ

каф. ХТПЕ, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА
*email: alina.hrubnik@gmail.com

АНОТАЦІЯ Стаття присвячена питанню зниження негативного впливу на навколишнє природне середовище виробництва кальцинованої соди, яке досягається за рахунок скорочення утворення кількості газових і пилових викидів, а також їх більш глибокого очищення. Проблема очищення газових викидів виробництва кальцинованої соди вирішується за рахунок використання порожнистих вихрових апаратів, наведено їх порівняння з діючими апаратами. Відзначені переваги багатоступеневих апаратів вихрового типу при очищенні великих обсягів промислових газових викидів.

Ключові слова: промислові газові викиди очищення; масообмін; вихровий апарат; дослідження процесів очищення; аміак; содовий пил.

CLEANING AND DISPOSAL OF GAS EMISSIONS FROM THE PRODUCTION OF CALCINATED SODA ASH

A. HRUBNIK*, E. MANOILLO, V. MOISEEV, M. VASYLIEV, D. DAVYDOV

Department of Chemical techniques and industrial ecology, NTU «KhPI», Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The article is devoted to the issues of reducing the negative impact on the environment of the production of soda ash, which is achieved by reducing the formation of gas and dust emissions, as well as their deeper cleaning. The problem of cleaning gas emissions from the production of soda ash is solved by using hollow vortex devices, their comparison with operating apparatus is given. The advantages of multi-stage vortex-type apparatuses for cleaning large volumes of industrial gas emissions are noted.

The article states that the task of cleaning of industrial gas emissions is significantly complicated by their large volumes, which makes it difficult to use traditional treatment equipment. Most of the devices currently used to clean gases from gaseous, liquid and solid impurities are characterized by low throughput due to small maximum permissible gas velocities in the apparatus.

The scheme of purification of gas emissions from soda dust, with its further utilization, is proposed. The efficiency of submicron particle deposition in a vortex apparatus with intensive phase interaction may exceed 95%.

Thus, the main result of the work is to update the technology of gas cleaning from ammonia and dust emissions, to develop a new construction of equipment, which contributes significantly to the improvement of soda production as an important sub-sector of the chemical industry.

Keywords: industrial gas emissions; cleaning; mass transfer; vortex apparatus; investigation of cleaning processes; ammonia; soda ash dust.

Вступ

Безвідходні і маловідходні технології представляють одне із сучасних напрямків розвитку промислового виробництва та пов'язані з необхідністю виключення шкідливого впливу відходів промисловості на навколишнє середовище. Безвідходні виробництва передбачають розробку технологічних процесів, що забезпечують комплексну переробку сировини. Це дозволяє ефективно використовувати природні ресурси, переробляти відходи, що утворюються, у товарну продукцію, а також знижувати кількість відходів і їх негативний вплив на екологічні системи.

Ціль роботи

Головними критеріями технологій переробки відходів є екологічна безпека і економічна ефективність, виражена в собівартості переробки однієї тонни відходів. Технології переробки відходів виробництва можна класифікувати наступним чином [1]:

- термічні технології;
- фізико-хімічні технології;
- біотехнології.

Розробка безвідходних та безводних технологічних процесів — найбільш раціональний спосіб захисту навколишнього середовища від

забруднення, дозволяє значно знизити антропогенне навантаження на навколишнє середовище.

Ефективно вирішувати проблеми охорони навколишнього середовища і раціонального використання природних ресурсів можливе лише шляхом удосконалення методів знешкодження, утилізації, переробки або захоронення відходів.

Викладення основного матеріалу

Хімічний комплекс промисловості закладає основи довгострокового і стабільного розвитку країни і робить істотний вплив на структурні зміни в економіці. Галузь хімії та нафтохімії характеризується широким спектром видів продукції, яка використовується практично у всіх галузях промисловості, народного господарства і в повсякденному побуті. Аналіз структури споживання кальцинованої соди показав, що близько 49% кальцинованої соди йде на виготовлення скла, близько чверті - хімікатів, 13% - мила та миючих засобів, 11% вживається на такі цілі, як виготовлення целюлози та паперу, рафінування металів і нафти, дублення шкіри та очищення води, а решта надходить у продаж. На рис.1. представлена структура споживання кальцинованої соди в Україні.

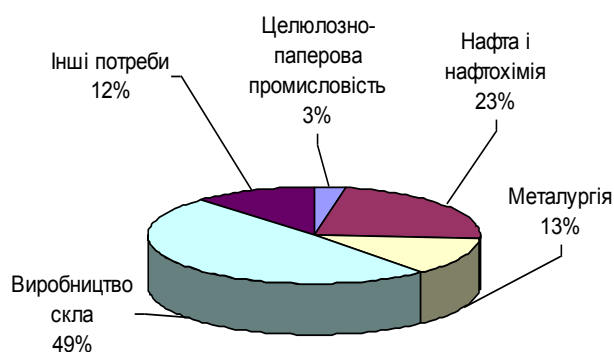


Рис.1 – Структура споживання кальцинованої соди в Україні

Зростання обсягів промислового виробництва послужило причиною збільшення обсягів викидів у навколишнє середовище, а розробка великої кількості нових технологічних процесів призвела до збільшення кількості токсичних речовин, що надходять в атмосферу. Валова кількість шкідливих речовин у викидах невелика, але через розташування содових заводів в регіонах, перенасичених хімічними підприємствами і близького розташування житлових районів, концентрації в селитебній зоні і на межах санітарних зон заводів виявляються вище норм ГДК.

Причини сформованого положення різноманітні, але основна полягає в тому, що очищенню промислових газових викидів тривалий час не тільки не приділялося належної уваги, а також саме

ставлення до питання передбачало здатність навколишнього середовища до необмеженого самоочищення.

Вдосконалення содового виробництва до останніх років було спрямовано на поліпшення технології та модернізацію апаратури основного виробничого циклу. Створенню апаратури для захисту навколишнього середовища уваги практично не приділялося. Гази і рідини очищалися тільки від аміаку. І то до меж, обґрунтованих економічно, а не санітарними нормами. Тільки останнім часом почали розроблятися і впроваджуватися системи очищення викидів та утилізації теплоти вторинних джерел. Це, в свою чергу, вимагає розробки наукових основ проектування апаратів для очищення газових викидів содового виробництва. Крім того впровадження традиційних систем і установок очищення промислових викидів вимагають великих капітальних і експлуатаційних витрат.

З технологічного циклу содового виробництва виводяться: газові потоки, рідкі промстоки і тверді шлами. При отримання 1 тонни кальцинованої соди з технологічного циклу виводяться наступні речовини [2]:

Компоненти газоподібних потоків:

Аміак - 1,5 кг; оксид вуглецю - 27 кг; оксиди азоту - 0,8 кг; діоксид сірки — 5,6 кг; пил - 0,4 кг.

2. Рідкі промстоки:

Вода з водообігу - 5 м³; слабомінералізований стік - 2 м³; стік після ЦПП - 8,5 м³; промивні води з хлоридом кальцію та хлоридом натрію - 2,3 м³; освітлена дистилерна рідина - 9,8 - 10 м³.

3. Тверді шлами:

- Шлам розсолочищення (містить карбонат кальцію, магнезій гідроксид, натрію хлорид, сульфат кальцію і воду) - 25 кг;

- Дрібні відходи гасіння (містить оксид кальцію, карбонат кальцію та інші) - 81 кг;

- Шлам дистилерної суспензії містить карбонат кальцію, карбонат магнезій, оксид кальцію, хлорид натрію, хлорид кальцію, сульфат кальцію і воду) - 250 кг.

Щорічно содові підприємства СНД виводять з технологічного циклу близько 86 млн. м³ рідких промстоків, 1,3 млн. тонн твердих відходів і 178 млн. м³ газоподібних речовин і пилу. [2]. І в подальшому очікується продовження бурхливого зростання в світовому масштабі промислового виробництва кальцинованої соди, що неминуче призведе до збільшення кількості відходів, що утворюються [3].

У порівнянні з іншими хімічними та нафтохімічними підприємствами, содові заводи скидають великі обсяги шкідливих викидів в атмосферу, які, в основному, не відносяться до особливо токсичних (пил соди, діоксид вуглецю, аміак). У викидах присутні також оксид вуглецю і невелика кількість сірководню. Викиди котельні або ТЕЦ содового заводу зазвичай містять оксиди азоту і сірки.

Завдання очищення промислових газових викидів суттєво ускладнюється тим, що їх обсяги становлять десятки, а іноді і сотні, тисяч $\text{м}^3/\text{год}$, що робить скрутним застосування традиційного очисного обладнання. Більшість апаратів, які використовуються в даний час для очищення газів від газоподібних, рідких і твердих домішок, характеризуються низькою пропускною здатністю, обумовленої невеликими гранично допустимими швидкостями газу в апаратах. Це є причиною того, що апарати з високою продуктивністю мають великі габаритні розміри (наприклад, діаметр абсорбційних колон може сягати 10-12 м), а витрати на їх виготовлення, монтаж і транспортування непомірно великі.

Концентрація аміаку в газовому викиді знаходиться в межах $0,1 - 0,2 \text{ г/м}^3$, при ПДВ = 50 мг/м^3 . Основним джерелом газових викидів аміаку є гази після процесу карбонізації амонізованого розсолу. Одночасно на заводах працює від 4 до 13 промивачів газів колон-ІІ. Традиційний барботажний промивач газів колон-ІІ складається із восьми царг (бочок), днища та кришки [2]. Основним масообмінним елементом ступеню апарату є барботажний контактний пристрій, який встановлюється всередині тарілки. На кожній тарілці розташовано 17 барботажних пристроїв та один патрубок для переливу рідини через гідрозатвор на нижчорозташовану тарілку. Всього у барботажному промивачі газів колон-ІІ, на практиці, застосовується 8 робочих тарілок з барботажними пристроями.

Багатоступінчасті вихрові апарати є перспективним обладнанням для очищення великих обсягів промислових газових викидів, в тому числі і від аміаку [1,4].

Порівняльний аналіз параметрів роботи апаратів для очищення газів свідчить на користь порожнистих вихрових апаратів з низьким гідравлічним опором і досить малою енерго - та металоємністю.

Все це робить дуже перспективним застосування для очищення великих обсягів газових викидів апаратів вихрового типу. Використання у вихрових апаратах відцентрової сепарації знімає обмеження на гранично допустиму швидкість газу і дозволяє проводити процеси при середньовитратних швидкостях газу, що досягають 20 - 40 м/с. Висока пропускна здатність вихрових апаратів по газовій фазі обумовлює їх малі габаритні розміри. Крім того, до переваг цих апаратів можна віднести низьку металоємність, порівняно невеликі питомі енергетичні витрати, стійкість роботи в широкому діапазоні навантажень по рідині і газу, простоту виготовлення.

Незважаючи на те, що принципи конструювання апаратів вихрового типу розроблені досить давно [4,5], широке використання їх у промисловості стримується відсутністю надійних і обґрунтованих методів розрахунку ефективності протікають в них процесів очищення газу.

Багатоступінчасті вихрові апарати являють собою тепломасообмінну колону з контактними вихровими ступенями. Контактна щабель багатоступеневих апаратів виконується у вигляді одиначної вихрової ступені усередині якої реалізовано протитечіний рух фаз. В цілому по апарату рух фаз також відбувається в режимі протитечі.

Особливості технології очищення газових викидів від аміаку, а також принцип роботи і конструкція багатоступінчастого вихрового апарату докладно описані в роботах [6, 7].

Особливістю вихрового апарату є наявність в робочому об'ємі високорозвиненої поверхні масообміну, що включає в себе краплинну, плівкову та пінну поверхні розділу фаз [6]. Високі відносні швидкості руху фаз і постійне оновлення поверхні розділу фаз забезпечують високу ефективність апаратів даної конструкції. Коефіцієнт тепломасообміну апарату на порядок вище, ніж у відомих промислових апаратах, що використовуються для тих же цілей. Це дозволяє отримати необхідний результат при мінімальних габаритних розмірах і металоємності.

Також, до числа найважливіших проблем содового виробництва, процес якого пов'язаний зі зберіганням, переробкою, пакуванням та ін., в першу чергу відноситься забруднення атмосферного повітря, виробничих приміщень і територій содовим пилом. Такі технологічні процеси як навантаження, вивантаження, пересипання, сортування супроводжуються виділенням пилу. Пил технологічного походження вельми різноманітний по хімічному складу, розміру, формі і щільності частинок. Щільність частинок кальцинованої соди змінюється, в основному, в межах від 1000 до 3000 кг/м^3 , до її складу входять частинки розміром 3-50 мкм. Утворенню дрібного содового пилу сприяють процеси його механічної обробки, а також різні вантажно-розвантажувальні операції, транспортування і зберігання [8-10].

Для очищення газу від крупно дисперсного пилу зазвичай використовується промивач, що представляє собою апарат з хордової насадкою, яка зрошується водою. Для очищення газу від дрібнодисперсного пилу його направляють в електрофільтр, пінний промивач або скрубер Вентурі [8,11,12].

За діючими схемами очищення газів від твердої дисперсної фази існують труднощі, що пов'язані з очищенням осаджувальних електродів у процесі роботи електрофільтра від осілого пилу. Основними недоліками скруберів при уловлюванні твердих частинок пилу є велика витрата зрошувачої рідини, малий час перебування фаз у зоні контакту і високий гідравлічний опір [8]. Крім того, існуюче традиційне пилеуловлювальне обладнання не дозволяє ефективно вловлювати частинки розміром менше 10 мкм, і вони, значною мірою, несуться з газовим потоком. Ці

фактори обумовлюють необхідність переходу систем очищення газу, в якому міститься значна кількість твердої полідисперсної фази на принципово нову технологію.

Залежність ефективності уловлювання від фракційного складу твердих частинок і аерозолів в газовому потоці для різних типів обладнання наведена в табл. 1.

Таблиця 1 – Ефективність уловлювання пилю різними конструкціями газоочисного обладнання

Тип обладнання	Загальна ефективність, %	Ефективність уловлення, %				
		<5 мкм	5-10 мкм	10-20 мкм	20-40 мкм	>40 мкм
Пилоосаджувальна камера	58,6	7,5	22	43	80	90
Звичайний циклон	65,3	12	33	57	82	91
Циклон з подовженням конусом	84,2	40	79	92	95	97
Електрофільтр	97,0	72	94,5	97	99,5	100
Порожнистий скруббер, що зрошується водою	98,5	90	96	98	100	100
Скрубер Вентурі	99,5	99	99,5	100	100	100
Рукавний фільтр	99,7	99,5	100	100	100	100
Вихровий апарат	99,8	99,9	100	100	100	100

Для інтенсифікації уловлювання пилу необхідно застосування інтенсивного режиму взаємодії фаз з високою турбулізацією потоків. Дрібнодисперсні частинки пилу мають низьку інерційність, тому процес очищення можливий лише в апаратах з інтенсивним гідродинамічним режимом роботи, наприклад, таких, як порожнисті вихрові апарати. У вихровому пилоуловлювачі, як і в циклоні, сепарація пилу заснована на використанні відцентрових сил. У вихрових пилоуловлювачах досягається досить висока ефективність очищення - 99...99,5% і вище. Апарат може використовуватися для очищення газів з температурою до 700°C.

У вихровому пілоуловлювачі не спостерігається зносу внутрішніх стінок апарату, що пов'язано з особливостями його повітряного режиму. Апарат компактніше інших конструкцій пілоуловлювачів. Застосування порожнистих

апаратів вихрового типу в даному методі очищення газових викидів дозволить зменшити витрату рідини для мокрої очистки. Регулюючи швидкість газу на вході в апарат можна забезпечити у вихровому апараті оптимальний режим роботи.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

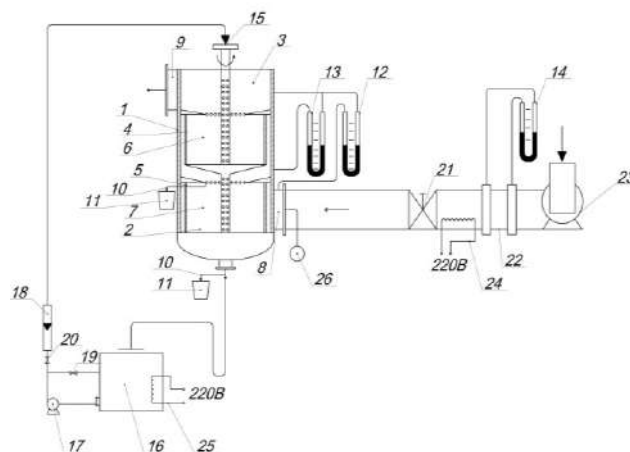


Рис. 2 – Схема установки для дослідження параметрів роботи, розробленого вихрового апарату
1 – корпус апарату, 2 – робоча секція, 3 – краплевідділювач, 4, 5 – тангенціальний завихрювач, 6, 7 – контактні секції, 8 – патрубок входу газу, 9 – патрубок виходу газу, 10 – патрубок відбору проб, 11 – мірний стакан, 12, 13, 14 – манометри, 15 – патрубок входу рідини, 16 – бак, 17 – відцентровий насос, 18 – витратомір, 19, 20 – вентиля, 21 – затвор, 22 – діафрагма, 23 – газодовулки, 24, 25 – ТЕН, 26 – психрометр

Потік рідини надходить в апарат через штуцер подачі газової фази. З отворів у зрошувачі рідина розбризкується в робочу зону апарату. Закручений потік газу інтенсивно взаємодіє з рідиною. Обертаючись разом з газорідинним потоком, частинки пилу переміщуються на поверхню крапель рідини. Під дією відцентрової сили рідина осідає на стінки апарату і стікає по ньому у вигляді плівки. При цьому створюється додаткова зона контакту газової і рідкої фази. Газ, проходячи через шар крапель, очищується від твердих домішок, після чого видаляється з апарату через верхній штуцер. Відпрацьована рідина видаляється через нижній штуцер.

Основними перевагами цього апарату є висока пропускна здатність по газовій фазі і низький гідравлічний опір. Ці фактори обумовлюють необхідність сумісного використання вже встановлених на підприємствах циклонів одночасно з вихровими апаратами для очищення газу від твердих частинок на заводах содового виробництва. Для попереднього очищення від великих частинок соди газ подається в апарат для уловлювання великих

частинок, наприклад, циклон. Після чого газ надходить до вихрового апарату для мокрого очищення від дрібних частинок пилу. Рідина в вихровий апарат надходить з конденсатора. Відпрацьована рідина з апарату для уловлювання пилу відводиться в апарат для випарювання, де відбувається концентрація розчину, відведеного далі в кристалізатор для відділення кристалів соди. Пари води далі надходять у конденсатор, після чого знову повертаються в порожнистий вихровий апарат.

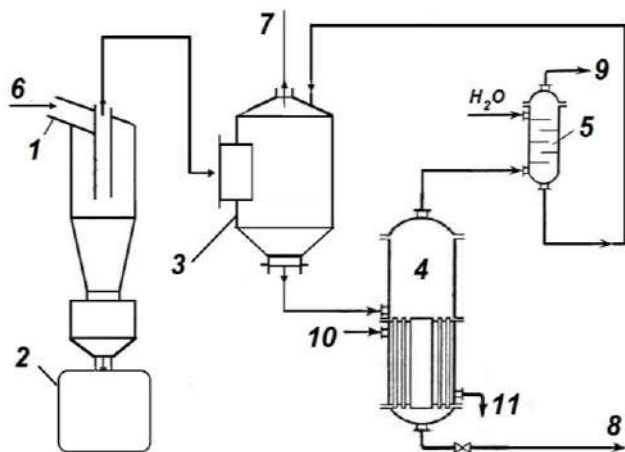


Рис. 3 – Схема очищення від содового пилу
1 – циклон; 2 – бункер для збору пилу; 3 – вихровий апарат; 4 – випарний апарат; 5 – конденсатор; 6 – вхід запиленого газу; 7 – вихід очищеного газу після двоступеневого очищення; 8 – вихід упареного розчину (відділення кристалізації); 9 – вихід повітря в атмосферу; 10 – вхід грюючої пари; 11 – вихід конденсату

Обговорення результатів

Запропонований метод очищення газів може бути також використаний в інших галузях промисловості для очищення від пилу розчинних кристалів.

Застосування порожнистих апаратів вихрового типу в даному методі дозволить зменшити витрату рідини на очищення від пилу. Також додавання невеликої кількості рідини у завихрювач шляхом його зрошення, дає можливість знизити гідралічний опір апарату.

Таким чином, доцільно використання запропонованого апарату в даній технологічній схемі. Ефективність осадження субмікронних частинок в апараті з інтенсивною взаємодією фаз може перевищувати 95%.

Висновки

Використання модернізованої двоступеневої схеми очищення дозволяє ефективно очистити

повітря від пилу зважених твердих частинок. Застосування порожнистих апаратів вихрового типу в даному методі дозволить усунути проблему забивання апаратури і комунікацій відкладеннями. Крім того, основними перевагами вихрових апаратів є простота виготовлення, монтажу та обслуговування, невеликі габаритні розміри, більша поверхня контакту фаз, висока ефективність уловлювання дрібних часток і висока продуктивність по газовій фазі. Використання оборотної рідини призведе до більш низького енергоспоживання установки. Це робить установку перспективною для практичного використання, для поліпшення економічних та екологічних показників.

Для содової промисловості давно назріла необхідність впровадження принципово нових компактних та високоефективних абсорберів, працездатних при високому відношенні подаваної рідини до кількості газу, що забезпечують не тільки інтенсифікацію процесів абсорбції газів, але й рішення ряду екологічних проблем виробництва соди.

Таким чином, основним результатом роботи є оновлення технології очистки викидів від аміаку та пилу, розробка нової конструкції обладнання, що вносить істотний внесок у вдосконалення содового виробництва як важливої підгалузі хімічної промисловості.

Список літератури

1. Исследование проблем разработки, внедрения и развития технологий комплексной защиты человека при чрезвычайных ситуациях: Науч.-тех. Отчет. М.: ФГУ ВНИИ ГОЧС, 2007. С. 166.
2. Ткач, Г. А. Производство соды по малоотходной технологии / Г. А. Ткач, В. П. Шапоров, В. М. Титов. - Харьков: ХГПУ, 1998.-429 с.
3. Материалы конференции «WORLD SODA ASH»: Тез. докл. - Riviera: 2007 - 272 с.
4. Сабитов, С. С. Вихревые Массообменные аппараты / С. С. Сабитов, П. И. Савельев, П. А. Николаев, В. М. Закревский // *Обзорн. инф. Сер. «Общепромышленные вопросы развития химической промышленности»*. -М.:НИИТЭХИМ. - 1981.- Вып.3. - 31 с.
5. Николаев, Л. Н. Высокоэффективные вихревые аппараты для комплексной очистки больших объемов промышленных газовых выбросов / А. П. Николаев, А. А. Овчинников, П. А. Николаев // *Химическая промышленность*. - 1992. - № 9. - С.36-38.
6. Моїсєєв, В. Ф. Інтенсифікація промивача газу колон у виробництві кальцинованої соди / В. Ф. Моїсєєв, Є. В. Манойло, А. О. Грубнік // *Технологический аудит и резервы производства* –Харків: Технологічний центр, - 2015. - №6/4 (26).
7. Моїсєєв, В. Ф. Зниження техногенного навантаження на довкілля при проведенні процесу абсорбції аміаку у содовій промисловості / В. Ф. Моїсєєв, Є. В. Манойло, А. О. Грубнік // *Journal of Engineering Sciences*. - 2016. - Vol. 3, Issue 2. - P. G 1–G 7.
8. Крашенинников, С. А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната

- натрия / С. А. Крашенинников. – М.: Высш. шк., 1985, 287 с.
9. **Tomasz, Kasikowski.** Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products / **Tomasz Kasikowski, Roman Buczkowski, Marcin Cichosz** // *International Journal of Production Economics*. – 2008. – V. 112, Issue 2. – P. 971-984. – doi:10.1016/j.ijpe.2007.08.003.
 10. **Rao, M. N.** Solid and Hazardous Waste Management / **Razia Sultana, Sri Harsha Kota** // *Science and Engineering*. – 2017. – P. 273-301. – doi:10.1016/B978-0-12-809734-2.00009-2.
 11. **Tomasz, Kasikowski.** Combined distiller waste utilisation and combustion gases desulphurisation method: The case study of soda-ash industry / **Tomasz Kasikowski, Roman Buczkowski, Marcin Cichosz, Eliza Lemanowska** // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2007. – V. 51, Issue 3. – P. 665-690. – doi:10.1016/j.resconrec.2006.11.009.
 12. **Zhu, Liu.** National carbon emissions from the industry process: Production of glass, soda ash, ammonia, calcium carbide and alumina / **Zhu Liu** // *Applied Energy*. – 2016. – V. 166. – P. 239-244. – doi:10.1016/j.apenergy.2015.11.005.
 5. **Nikolayev, L. N., Ovchinnikov, A. A., Nikolayev, II. A.** Vysokoeffektivnyye vikhrevyye apparaty dlya kompleksnoy ochistki bol'shikh ob'yemov promyshlennykh gazovykh vybrosov. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1992, 9, 36-38.
 6. **Moiseev, V. F., Manoylo, E. V., Grubnik, A. O.** Intensifikatsiya promivacha gazu kolon u virobnitstvi kal'tsinovanoi sodi. *Tekhnologicheskii audit i rezervy proizvodstva*. – Kharkiv: Tekhnologichnyi tsentr, 2015 №6/4 (26).
 7. **Moiseev, V. F., Manoylo, E. V., Grubnik, A. O.** Znizhennya tekhnogennoho navantazhennya na dovkillya pri provedenni protsesu absorbtzii amiak u sodoviy promislivosti. *Journal of Engineering Sciences*, 2016, 3, Issue 2, G 1–G 7.
 8. **Krasheninnikov, S. A.** Tekhnologiya kal'tsinirovannoy sody i ochishchennoho bikarbonata natriya. – M.: Vyssh. shk., 1985, 287 s.
 9. **Tomasz, Kasikowski, Roman, Buczkowski, Marcin, Cichosz.** Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products. *International Journal of Production Economics*, 2008, 112, Issue 2, 971-984. – doi:10.1016/j.ijpe.2007.08.003.
 10. **Rao, M. N., Razia, S., Sri, H. K.** Solid and Hazardous Waste Management. *Science and Engineering*, 2017, 273-301. – doi:10.1016/B978-0-12-809734-2.00009-2.
 11. **Tomasz, Kasikowski, Roman, Buczkowski, Marcin, Cichosz, Eliza, Lemanowska.** Combined distiller waste utilisation and combustion gases desulphurisation method: The case study of soda-ash industry. *Resources, Conservation and Recycling*. 2007, 51, Issue 3, 665-690. – doi:10.1016/j.resconrec.2006.11.009.
 12. **Zhu, Liu.** National carbon emissions from the industry process: Production of glass, soda ash, ammonia, calcium carbide and alumina. *Applied Energy*, 2016, 166, 239-244. – doi:10.1016/j.apenergy.2015.11.005.

Bibliography (transliterated)

1. Issledovaniye problem razrabotki, vnedreniya i razvitiya tekhnologii kompleksnoy zashchity cheloveka pri chrezvychaynykh situatsiyakh: Nauch.-tekhn. Otchet. M.: FGU VNII GOCHS, 2007. S. 166.
2. **Tkach, G. A., Shaporev, V. P., Titov, V. M.** Proizvodstvo sody po malootkhodnoy tekhnologii. - Khar'kov: KHGPU, 1998.-429 s.
3. Materialy konferentsii «WORLD SODA ASH»: Tez. dokl. - Riviera: 2007 - 272 s.
4. **Sabitov, S. S., Savel'yev, P. I., Nikolayev, I. A., Zakrevskiy, V. M.** Vikhrevyye Massoobmennyye apparaty. Obzorn. inf. Ser. «Obshcheotraslevyye voprosy razvitiya khimicheskoy promyshlennosti». - M.:NIITEKHIM. 1981.-Vyp. Z. - 31 s.

Відомості про авторів

Грубнік Аліна Олександрівна – аспірант Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедри Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна, e-mail: alina.hrubnik@gmail.com.

Alina Hrubnik - Graduate student National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine; e-mail: alina.hrubnik@gmail.com.

Манойло Євгенія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедри Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Eugenia Manoilo - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Моїсєєв Віктор Федорович – кандидат технічних наук, професор Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедри Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Victor Moiseev - Candidate of Technical Sciences, Professor National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Васильєв Михайло Ілліч – кандидат технічних наук, доцент Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедри Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Mykhailo Vasyliiev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Давидов Денис Валерійович – студент Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедри Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Denys Davydov - Student National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю таким чином:

Грубнік, А. О. Очищення та утилізація газових викидів виробництва кальцинованій соди / **А. О. Грубнік, Є. В. Манойло, В. Ф. Моїсєєв, М. І. Васильєв, Д. В. Давидов** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* - Харків: НТУ «ХПІ». - 2017. – № 53 (1274). – С. 65-71. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.10.

Please cite this article as:

Hrubnik, A. O., Manoilo, E. V., Moiseev, V. F., Vasyliiev, M. I., Davydov, D. V. Cleaning and disposal of gas emissions from the production of calcinated soda ash. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 65–71, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.10.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Грубник, А. О. Очистка и утилизация газовых выбросов производства кальцинированной соды / **А. О. Грубник, Е. В. Манойло, В. Ф. Моисеев, М. И. Васильев, Д. В. Давыдов** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* - Харьков: НТУ «ХПИ». - 2017. – № 53 (1274). – С. 65-71. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.10.

АННОТАЦИЯ Статья посвящена вопросу снижения негативного влияния на окружающую природную среду производства кальцинированной соды, которое достигается за счет сокращения образования количества газовых и пылевых выбросов производства кальцинированной соды решается за счет использования пустотелых вихревых аппаратов, приведено их сравнение с действующими аппаратами. Отмечены преимущества многоступенчатых аппаратов вихревого типа при очистке больших объемов промышленных газовых выбросов.

Ключевые слова: промышленные газовые выбросы; очистка; массообмен; вихревой аппарат; исследование процессов очистки; аммиак; содовая пыль.

Поступила (received) 03.12.2017

УДК 664.8.037.5:634.75

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.11

КРІОРЕЗИСТЕНТНІСТЬ ТА ІНДЕКС ВИСОТИ ЗАМОРОЖЕНИХ ЯГІД СУНИЦІ ЗА ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ В РОЗЧИНАХ ЗІ СТРУКТУРОУТРИМУЮЧИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

І. Л. ЗАМОРСЬКА

кафедра технології зберігання і переробки плодів та овочів, Уманський національний університет садівництва,
м. Умань, УКРАЇНА
zil197608@gmail.com

АНОТАЦІЯ Досліджено кріорезистентність, індекс висоти та втрати маси заморожених ягід суниці залежно від попередньої обробки в розчинах зі структуроутримуючими властивостями: 1, 2 та 3 %-ного розчину картопляного крохмалю та 1 і 2 %-ного цукрово-пектинових розчинів. Доведено, що попередня обробка ягід суниці перед заморожуванням у розчинах зі структуроутримуючими властивостями сприяла підвищенню їхньої кріорезистентності на 0,4-2,5 %, індексу висоти – до 0,5 %, зниженню втрат маси на 0,9-1,6 %. Встановлено, що межею допустимих втрат маси під час заморожування ягід суниці за яких зберігається висока кріорезистентність та індекс висоти є 2 %.

Ключові слова: заморожування; суниця; розчин; кріорезистентність; індекс висоти.

CRYORESISTANCE AND HEIGHT INDEX OF FROZEN STRAWBERRIES PRETREATED IN THE SOLUTIONS WITH STRUCTURE-MAINTAINING PROPERTIES

I. ZAMORSKA

Department of technology storage and processing of fruits and vegetables, Uman national university of horticulture, Uman, UKRAINE

ABSTRACT The purpose of the work is to study the pretreatment effect of strawberries in structure-retentive solutions before freezing on the indicators of cryoresistance and height index. Cryoresistance was determined by the difference of the mass of frozen berries and that of defrosted ones, and it was expressed in percents; height index was expressed in terms of the correlation between the height of defrosted berries and that of fresh berries in percents; height index of fresh strawberries was taken as 100%.

It was established that the treatment of strawberries in structure-retentive solutions before freezing favored the increase of their cryoresistance by 0,4-2,5 %, compared with the control. The berries which were pretreated in 2 % sugar-pectin solution had much higher cryoresistance, namely 98,3 %. Cryoresistance gradually decreased during the storage of frozen strawberries.

Freezing of strawberries resulted in their height ranging from to 96,6 (the control) to 97,1 % when berries were treated with 3 % starch solution. Berry treatment with 1 % sugar-pectin solution did not favor the preservation of a berry form. Height index of strawberry samples did not change after 6 months of their storage.

While freezing strawberries their mass losses appeared to be at the level of 2-3,6 % of the initial mass. Pretreatment of berries in structure-retentive solutions made it possible to decrease berry mass by 0,9-1,6 %.

Direct average correlative connection ($r=0,61\pm0,05$) was established between mass losses and cryoresistance, $r=0,52\pm0,06$ was between mass losses and height index 2 % sugar-pectin solution appeared to be very efficient for pretreatment of berries before freezing. A limit level of strawberry mass losses during freezing, when high cryoresistance and height index are preserved, is 2 %.

Keywords: freezing; strawberry; solution; cryoresistance; height index.

Вступ

Одним із найбільш прогресивних способів консервування плодовоовочевої сировини, завдяки якому максимально зберігаються її початкові властивості, харчова і біологічна цінність – є заморожування. Завдяки застосуванню низьких від'ємних температур відбувається гальмування біохімічних і мікробіологічних процесів в рослинних тканинах, що сприяє збереженню якості продукції [1, 2].

Проте, застосування низьких від'ємних температур призводить до деяких втрат компонентів

її хімічного складу та погіршення органолептичних показників якості. З метою уникнення небажаних змін розроблено різні способи попередньої обробки соковитої рослинної сировини перед заморожуванням, що покликані максимально зберегти її натуральні властивості в початковому вигляді [3].

Постановка проблеми

Однією із найбільш популярних і цінних ягідних культур є суниця. Її цінують споживачі за раннє досягання ягід, швидкоплідність, невибагливість до умов вирощування, значний вміст

цукрів, органічних кислот, мікро- і макроелементів, вітамінів. Однак, забезпечити високу якість заморожених ягід суниці існуючі технології заморожування не в змозі. Під час дефростації ягід спостерігається погіршення зовнішнього вигляду, консистенції та кольору. Окрім цього заморожені ягоди суниці мають високу здатність до зміни своєї форми. Попередня обробка ягід суниці перед заморожуванням уможливить стабілізувати форму ягід, органолептичні показники та отримати продукцію високої якості.

Відомо про високу ефективність попередньої обробки ягід суниці перед заморожуванням в розчині пектину в концентрації 3 % у збереженні структури тканин [4]. А поєднання розчинів хлориду кальцію (CaCl_2) та пектинової метилстерази (PME) з вакуумуванням, сприяє стабілізації структури тканин за рахунок високої стійкості пектинів, білків та вуглеводних структурних елементів. При цьому відбувається поглинання хлориду кальцію та пектинової метилстерази клітинами кори ягід, що забезпечує більш стійку структуру під час заморожування [5, 6]. Для поліпшення структури тканин ягід суниці достатньо мінімальної дози пектинової метилстерази (50 nkat/g) [7].

Проте відомо, що хлорид кальцію може надавати ягодам гіркого і солоного присмаку. Для запобігання небажаним змінам смаку рекомендовано поєднання сполук кальцію з більш крупними органічними іонами, такими як лактат, глюконат або гліцерофосфат [8]. Так, попередня обробка ягід в розчині лактату кальцію з концентрацією 1 % в поєднанні з 0,4 % лимонної кислоти максимально запобігає втратам вологи під час дефростації, зміцнює структуру тканин, а наявність лимонної кислоти сприяє збереженню аскорбінової кислоти та антоціанів в ягодах [9].

Позитивний вплив на структуру тканин ягід суниці під час заморожування та зберігання в замороженому стані здійснює попередня обробка у 0,3 % розчині гуарової камеді, завдяки утворенню на поверхні ягід непрозорої плівки товщиною до 250 мкм [10].

Мета роботи

Дослідження впливу попередньої обробки ягід суниці перед заморожуванням в розчинах зі структуроутримуючими властивостями на показники кріорезистентності та індексу висоти.

Матеріали та методи

Об'єктом дослідження були ягоди суниці сорту Дукат. Ягоди отримували в день збирання, сортували, видаляли чашолистки, мили, підсушували та занурювали у розчин картопляного крохмалю з концентрацією 1, 2 і 3 % та в цукрово-пектиновий розчин з концентрацією 1 і 2 % у рівних

співвідношеннях цукру та пектину. Після обробки ягоди підсушували та заморожували розсипом за температури мінус $30 \pm 1^\circ\text{C}$. За контроль приймали ягоди суниці без попередньої обробки. Заморожену продукцію фасували у пакети з поліетиленової плівки масою 0,5 кг і зберігали протягом 6-ти місяців за температури мінус $18 \pm 1^\circ\text{C}$.

Якість заморожених ягід суниці оцінювали протягом трьох та шести місяців зберігання за змінами маси, кріорезистентності та індексу висоти [11]. Кріорезистентність встановлювали за різницею маси заморожених і дефростованих ягід та виражали у відсотках; індекс висоти – виражали відношенням висоти дефростованих до висоти свіжих ягід у відсотках; індекс висоти свіжих ягід суниці приймали за 100 %.

Статистичний аналіз виконували за допомогою програми StatSoft STATISTICA 6.1.478 Russian, Enterprise Single User (2007).

Обговорення результатів

Кріорезистентність – один із основних показників придатності ягід суниці до заморожування, що характеризує втрати клітинного соку ягодами під час дефростації, внаслідок чого змінюється їхня форма (рис. 1).

З рисунку видно, що обробка дослідних зразків ягід суниці перед заморожуванням у розчинах зі структуроутримуючими властивостями сприяла підвищенню їхньої кріорезистентності на 0,4-2,5 % проти контролю. Істотно вищі показники кріорезистентності – до 98,3 % встановлено за попередньої обробки ягід у 2 %-ному цукрово-пектиновому розчині.

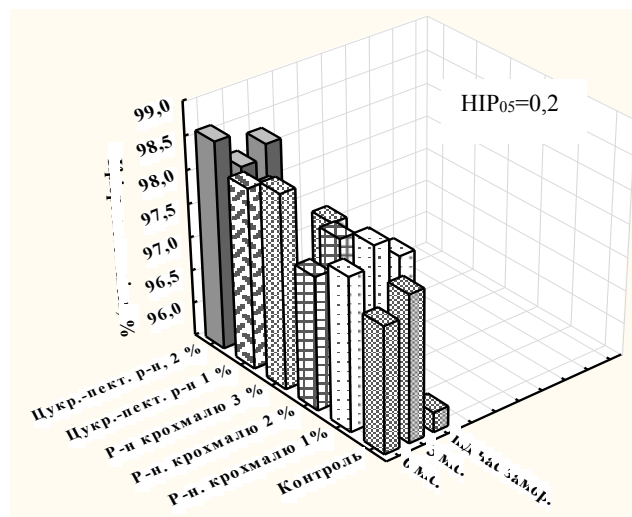


Рис. 1 – Кріорезистентність ягід суниці сорту Дукат залежно від попередньої обробки та тривалості зберігання, %

Зберігання попередньо оброблених та заморожених ягід суниці в пакетах з поліетиленової плівки призвело до деякого зростання їхньої кріорезистентності (на 0,2-1,9 %) відносно контролю та визначених раніше показників, що, очевидно, зумовлено гальмуванням процесу виморожування вологи з ягід, внаслідок захисного впливу плівки.

Подальше зберігання дослідних зразків суниці свідчить про поступове зниження їхньої кріорезистентності через прогресуюче виморожування води з ягід, проте, в цілому, значення вказаного показника залишалося на високому рівні. Через шість місяців зберігання високу кріорезистентність мали ягоди, що були попередньо оброблені у 3 %-ному розчині крохмалю та цукрово-пектинових розчинах різної концентрації – 98,2-98,6 %.

Якість і придатність ягід суниці до заморожування характеризується не лише втратами клітинної вологи в результаті дефростації, а і зміною їхньої форми, яка визначається показником «індекс висоти». В результаті заморожування ягід суниці індекс їхньої висоти встановлено на рівні від 96,6 на контролі до 97,1 % у варіанті з обробкою ягід 3 %-ним розчином крохмалю (рис. 2).

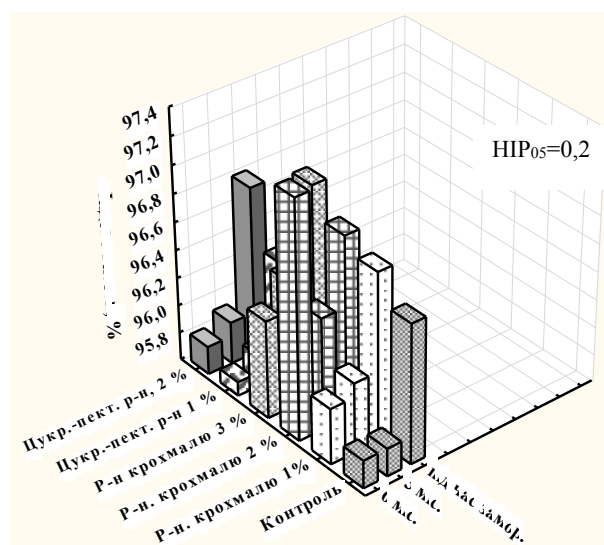


Рис. 2 – Індекс висоти ягід суниці сорту Дукач залежно від попередньої обробки та тривалості зберігання, %

Неістотно відрізнялися від вказаних вище результатів індекси висоти ягід, що були попередньо оброблені 1 та 2 %-ним розчином крохмалю та 2 %-ним цукрово-пектиновим розчином. Натомість, обробка ягід 1 %-ним цукрово-пектиновим розчином не сприяла збереженню форми ягід.

Через три місяці зберігання заморожених ягід суниці індекс їхньої висоти знизився на 0,5-0,9 %, що зумовлено процесом виморожування клітинної вологи з ягід. Істотні зміни спостерігалися в контрольного

варіанту дослідів. В цілому через шість місяців зберігання дослідних зразків суниці індекс їх висоти був високим.

Під час заморожування дослідних варіантів суниці встановлено втрати маси на рівні 2-3,6 % від початкової. Застосування попередньої обробки ягід дозволило знизити втрати маси на 0,9-1,6 %, завдяки утвореній на поверхні ягід захисній плівці.

Між показниками заморожених ягід суниці за обробки їх в розчинах зі структуротримуючими властивостями встановлено зв'язок (рис. 3):

- між втратами маси та кріорезистентністю прямий середньої сили ($r=0,61\pm0,05$), що описується рівнянням регресії: $y=97,5179-0,6312\times\log_{10}(x)$, де y – кріорезистентність, %; x – втрати маси, %;

- між втратами маси та індексом висоти – прямий середньої сили ($r=0,52\pm0,06$), що описується рівнянням регресії: $y=96,4328+0,4069\times\log_{10}(x)$, де y – індекс висоти, %; x – втрати маси, %.

З рисунку видно, що межею допустимих втрат маси ягід суниці є 2 %. Перевищення цього значення негативно відображається на кріорезистентності та формі ягід.

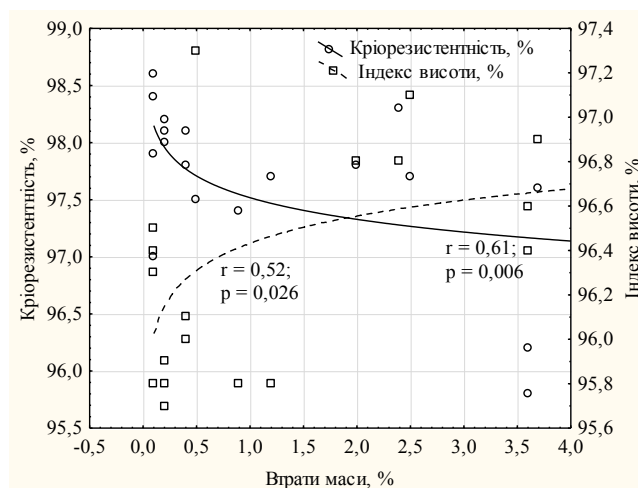


Рис. 3 – Кореляційна залежність кріорезистентності заморожених ягід суниці сорту Дукач та індексу висоти від втрат маси

Висновки

Попередня обробка ягід суниці перед заморожуванням у розчинах зі структуротримуючими властивостями сприяла стабілізації структури тканин ягід та збереженню їхньої форми: підвищенню кріорезистентності на 0,4-2,5 %, індексу висоти – до 0,5 %, зниженню втрат маси на 0,9-1,6 %. Доведено високу ефективність попередньої обробки ягід перед заморожуванням в 2 %-ному цукрово-пектиновому розчині. Межею допустимих втрат маси ягід суниці під час заморожування за яких зберігається висока кріорезистентність та індекс висоти є 2 %.

Список літератури

1. **Хомич, Г. П.** Вплив процесу заморожування на біологічну цінність ягід чорниці в процесі зберігання / **Г. П. Хомич, Л. В. Капрелянц, С. А. Замельв** // *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства та торгівлі*. – 2011. – Вип. 1. – С. 342-348.
2. **Sirijariyawat, A.** Freezing characteristics and texture variation after freezing and thawing of four fruit types / **A. Sirijariyawat, S. Charoenrein** // *Sci. Technol.* – 2012. – № 34(5). – P. 517-523.
3. **Орлова, Н.** Ефективні способи стабілізації харчової та біологічної цінності замороженої плодовоовочевої продукції / **Н. Орлова, С. Белінська** // *Харчова і переробна промисловість*. – 2002. – № 3. – С. 247-256.
4. **Reno, M. J.** Microstructural changes of frozen strawberries submitted to pre-treatments with additives and vacuum impregnation / **M. J. Reno, M. E. T. Prado, J. V. de Resende** // *Ciênc. Tecnol. Aliment.* – 2011. – № 31(1). – P. 247-256. – doi: 10.1590/S0101-20612011000100038.
5. **Suutarinen, J.** The effect of CaCl_2 and PME prefreezing treatment in a vacuum on the structure of strawberries / **J. Suutarinen, K. Honkapää, K. Autio, M. Mokkila** // *In IV International Strawberry Symposium 567*. – 2000. July – P. 783-786. – doi: 10.17660/ActaHortic.2002.567.173
6. **Suutarinen, J.** The effect of different prefreezing treatments on the structure of strawberries before and after jam making / **J. Suutarinen, K. Honkapää, R. L. Heiniö** [at al.] // *LWT-Food Science and Technology*. – 2000. – № 33(3). – P. 188-201. – doi: 10.1006/fstl.2000.0638.
7. **Suutarinen, J.** Modeling of calcium chloride and pectin methylesterase prefreezing treatments of strawberries and jams / **J. Suutarinen, K. Honkapää, R. L. Heiniö** [at al.] // *Journal of food science*. – 2002. – № 67(3). – P. 1240-1248. – doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb09484.x.
8. **Lawless, H. T.** The taste of calcium and magnesium salts and anionic modifications / **H. T. Lawless, F. Rapacki, J. Horne, A. Hayes** // *Food Quality and Preference*. – 2003. – № 14(4). – P. 319-325 (abstract). – doi: 10.1016/S0950-3293(02)00128-3.
9. **Abd-Elhady, M.** Effect of citric acid, calcium lactate and low temperature prefreezing treatment on the quality of frozen strawberry / **M. Abd-Elhady** // *Annals of Agricultural Sciences*. – 2014. – № 59(1). – P. 69-75. – doi: 10.1016/j.aos.2014.06.010.
10. **Белінська, С.** Оцінка структурно-механічних властивостей швидкозамороженої плодовоовочевої продукції / **С. Белінська** // *Харчова та переробна промисловість*. – 2008. – №11. – С. 23-25.
11. **Методические указания по проведению исследований с быстрозамороженными плодами, ягодами и овощами.** М.: ВАСХНИЛ. – 1984. – 25 с.

Bibliography (transliterated)

1. **Khomich, G. P., Kaprilyants, L. V., Zemelyov, S. A.** Vplyv procesu zamorozhuvannya na biologichnu cinnist' yagid chorny'ci v procesi zberigannya. [Influence of the freezing process on the biological value of blueberries in the process of storage]. *Progresy'vni texnika ta tekhnologiyi xarchovy'x vy'robny'chiv restorannogo gospodarstva ta tovgivli*, 2011, 1, 342-348.
2. **Sirijariyawat, A., Charoenrein, S.** Freezing characteristics and texture variation after freezing and thawing of four fruit types. *J. Sci. Technol.*, 2012, 34(5), 517-523.
3. **Orlova, N., Belinska, S.** Efektyvni sposoby stabilizatsiyi kharchovoyi ta biolohichnoyi tsinnosti zamorozhenoyi plodoovochevoyi produktsiyi [Effective ways to stabilize the nutritional and biological value of frozen fruit and vegetable products]. *Food and processing industry*, 2002, 3, 247-256.
4. **Reno, M. J., Prado M. E. T., Resende J. V.** Microstructural changes of frozen strawberries submitted to pre-treatments with additives and vacuum impregnation. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 2011, 31(1), 247-256. – doi: 10.1590/S0101-20612011000100038.
5. **Suutarinen, J., Honkapää, K., Autio, K., Mokkila, M.** The effect of CaCl_2 and PME prefreezing treatment in a vacuum on the structure of strawberries. *In IV International Strawberry Symposium 567*, 2000, July, 783-786, (abstract). – doi: 10.17660/ActaHortic.2002.567.173
6. **Suutarinen, J., Honkapää, K., Heiniö, R. L., Autio, K., Mokkila, M.** The effect of different prefreezing treatments on the structure of strawberries before and after jam making. *LWT-Food Science and Technology*, 2000, 33(3), 188-201. – doi: 10.1006/fstl.2000.0638.
7. **Suutarinen, J., Honkapää, K., Heiniö, R. L., Mustranta, A., Liukkonen-Lilja, H., Mokkila, M.** Modeling of calcium chloride and pectin methylesterase prefreezing treatments of strawberries and jams. *Journal of food science*, 2002, 67(3), 1240-1248. – doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb09484.x.
8. **Lawless, H. T., Rapacki, F., Horne, J., Hayes, A.** The taste of calcium and magnesium salts and anionic modifications. *Food Quality and Preference*, 2003, 14(4), 319-325. – doi: 10.1016/S0950-3293(02)00128-3.
9. **Abd-Elhady, M.** Effect of citric acid, calcium lactate and low temperature prefreezing treatment on the quality of frozen strawberry. *Annals of Agricultural Sciences*, 2014, 59(1), 69-75. – doi: 10.1016/j.aos.2014.06.010
10. **Belinska, S.** Ocinka strukturno-mehanichnih vlastivostej shvidkozamorozhenoi plodoovochevoyi produktsii [Assessment of structural and mechanical properties of frozen fruit and vegetable products], *Food and processing industry*, 2008, 11, 23–25.
11. **Metodicheskie ukazaniya po provedeniju issledovanij s bystrozamorozhennymi plodami, jagodami i ovoshhami** [Methodical instructions for conducting researches with frozen fruits, berries and vegetables], 1984, M.: VASKHNIL, 25 p.

Сведения об авторах (About authors)

Заморська Ірина Леонідівна – кандидат сільськогосподарських наук, доцент, Уманський національний університет садівництва, доцент кафедри технології зберігання і переробки плодів та овочів; м. Умань, Україна; e-mail: zil197608@gmail.com.

Iryna Zamorska – Candidate of Sciences Agry (Ph. D.), Associate Professor, Department of technology storage and processing of fruits and vegetables, Uman national university of horticulture, Uman, Ukraine; e-mail: zil197608@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Заморська, І. Л. Криорезистентність та індекс висоти заморожених ягід суниці за попередньої обробки в розчинах зі структуро утримуючими властивостями / **І. Л. Заморська** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 72-76. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.11.

Please cite this article as:

Zamorska, I. Cryoresistance and height index of frozen strawberries pretreated in the solutions with structure-maintaining properties. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 72–76, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Заморская, И. Л. Криорезистентность и индекс высоты замороженных ягод земляники с предварительной обработкой в растворах со структуроудерживающими свойствами / **И. Л. Заморская** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 72-76. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.11.

АННОТАЦІЯ *Вивчено криорезистентність, індекс висоти та втрати маси заморожених ягід земляники в залежності від попередньої обробки в розчинах со структуроудерживающими свойствами: 1, 2 і 3% -ного розчину картопляного крохмалю і 1 і 2% -ного сахаро-пектинових розчинів. Доведено, що попередня обробка ягід земляники перед заморожуванням в розчинах со структуроудерживающими свойствами способувала збільшенню їх криорезистентності на 0,4-2,5%, індексу висоти – до 0,5%, зниженню втрат маси на 0,9-1,6 %. Встановлено, що межею допустимих втрат маси во время заморожування ягід земляники при которых сохраняется высокая криорезистентность и индекс высоты является 2 %.*

Ключевые слова: *замораживание; земляника; раствор; криорезистентность; индекс высоты.*

Поступила (received) 08.12.2017

УДК 628.337+621.355.8+661.873.23+66.087.7

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.12

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОМОГЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В. Л. КОВАЛЕНКО^{1,4}, В. А. КОТОК^{2,4}, А. С. БАСКЕВИЧ³

¹ кафедра аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств, ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр, УКРАИНА

² кафедра процессов и аппаратов и общей химической технологии, ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр, УКРАИНА

³ кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр, УКРАИНА

⁴ кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ФГБОУ ВО ВятГУ, г. Киров, РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

*email: vadimchem@gmail.com

АННОТАЦИЯ Гидроксид никеля является активным веществом суперконденсаторов, которые широко используются в качестве источника питания различных электрических и электронных устройств. Для использования в суперконденсаторах необходим гидроксид никеля с высокими электрохимическими характеристиками, при этом технология синтеза должна быть энергосберегающей. Одним из наиболее перспективных методов синтеза гидроксида никеля является гомогенное осаждение, проводимое путем гидротермальной обработки при 90-95 °С раствора нитрата никеля и мочевины. Недостатком метода является высокая энергозатратность. В работе предложен метод низкотемпературного гомогенного осаждения гидроксида никеля. Методом РФА показано, что полученный гидроксид представляет из себя альфа-форму невысокой кристалличности. Изучены электрохимические характеристики образца никель гидроксида, полученного предложенным методом. Показаны высокие удельные ёмкости 110-190 Ф/г 70-115 мА*ч/г. **Ключевые слова:** гидроксид никеля; низкотемпературное гомогенное осаждение; суперконденсатор; удельная ёмкость.

THE OBTAINING OF NICKEL HYDROXIDE BY LOW TEMPERATURE HOMOGENEOUS PRECIPITATION METHOD

V. L. KOVALENKO^{1,4*}, V. A. KOTOK^{2,4}, A. S. BASKEVICH³

¹ The Department of Analytical Chemistry and Food Additives and Cosmetics, SHEI USUCT, Dnipro city, UKRAINE

² The Department of Processes, Apparatus and General Chemical Technology SHEI USUCT Dnipro city, UKRAINE

³ The Department of Technologies of Inorganic Substances and Ecology, SHEI USUCT Dnipro city, UKRAINE

⁴ The Department of Technologies of Inorganic Substances and Electrochemical Manufacturing, FSBEI HE Vyatka State University, Kirov city, RUSSIAN FEDERATION

ABSTRACT Nickel hydroxide is used as an active substance of supercapacitors, which are widely used as power sources for various electric devices and electronics, especially for starting and working of the difference electric engines and in the uninterrupted power supply devices. According to high speed of the charge-discharge process, for using in the supercapacitors nickel hydroxide must have high electrochemical activities, and synthesis technology must be energy saving. One of the perspective method of the nickel hydroxide synthesis is homogeneous precipitation, carried out by hydrothermal treatment of solution of nickel nitrate and carbamide under 90-95 °C. The disadvantage of this method is high energy consumption. The new method of low temperature homogeneous precipitation of the nickel hydroxide under room temperature has been proposed. Precipitation duration of proposed method was 6 month. Nickel hydroxide obtained by proposed low temperature homogeneous precipitation has been characterized. By XRD method it was shown that nickel hydroxide is α -Ni(OH)₂ with low crystallinity. Electrochemical characteristics of nickel hydroxide, obtained by proposed method, have been investigated. Cycling voltammogram show that nickel hydroxide, obtained by proposed method, have high electrochemical activity and high reversibility. By galvanostatic charge-discharge cycling in the supercapacitor mode it was shown high electrochemical capacities 110-190 F/g and 70-115 mA*h/g. Also it was indicated that increasing of discharge current density give the increasing of specific capacity of nickel hydroxide as a result of the particles destruction.

Keywords: nickel hydroxide; low temperature homogeneous precipitation; supercapacitor; specific capacities.

Введение

Суперконденсаторы (СК) являются современными химическими источниками тока и широко применяются для запуска электродвигателей в автомобилях, насосных станциях, электроинструменте и других устройствах. Гибридные суперконденсаторы являются наиболее перспективными. К гидроксиду никеля, как активному веществу Фарадеевского электрода, из-за

высокой скорости заряда-разряда предъявляются специальные требования [1,2] к удельной поверхности, кристаллической структуре и электрохимической активности. Гидроксид никеля применяют как самостоятельно [3], в виде наноразмерного [4] или ультрадисперсного порошка [5], так и в виде композита с нанокремнеземными материалами (оксидом графена [6], углеродными нанотрубками [7]).

Существуют различные методы синтеза гидроксида никеля. Получение гидроксида никеля проводится химическим осаждением путем прямого синтеза (добавления щелочного раствора к раствору соли никеля) [8], обратного синтеза (добавления раствора соли никеля к раствору щелочи) [9, 10], двухступенчатого высокотемпературного синтеза [11], использования золь-гель метода [12]. Так же для получения используются электрохимические методы [13, 14], в т.ч. синтез в щелевом диафрагменном электролизере [15, 16].

Для гидроксида никеля известны две модификации [17]. β -форма (химическая формула $\text{Ni}(\text{OH})_2$, брусито-подобная структура) и α -форма (химическая формула $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидротальцитоподобная структура). β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ отличается высокой стабильностью при циклировании, однако имеет более низкие электрохимические характеристики. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеет значительно более высокие электрохимические характеристики, чем β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и более эффективно может использоваться в гибридных суперконденсаторах.

Метод синтеза и условия проведения напрямую определяют микро- и макроструктуру частиц, что обуславливает электрохимические свойства гидроксида никеля. Для эффективного использования в суперконденсаторах гидроксид никеля должен обладать определенными свойствами [18], в частности быть α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с оптимальной кристалличностью и частицами субмикронного [5] и наноразмера [4, 19].

Перспективным для получения гидроксида никеля с вышеуказанными свойствами является метод гомогенного осаждения [20]. Сущность метода состоит в том, что ионы-осадители OH^- образуются по всему объему раствора в результате термического гидролиза аминоксоединений (мочевина [21, 22], гексаметилентетрамина [23]). Гомогенное осаждение может проводиться как в водных растворах, так и при использовании смешанных растворителей [24] или в неводных растворителях [25]. Для получения ультрадисперсного гидроксида гомогенное осаждение проводится при высоких температурах 140–180 °С. Так же для этой цели используется микроволновой нагрев [26] или темплатный синтез [27].

Основным недостатком метода гомогенного осаждения является проведение при высоких температурах, т.е. фактически высокая энергозатратность. Поэтому перспективным является снижение температуры гомогенного осаждения.

Цель работы

- 1) Предложить низкотемпературный метод гомогенного осаждения.
- 2) Получить гидроксид никеля по предложенному методу и изучить его характеристики

Изложение основного материала

Методика исследований

В ходе исследования использовались реактивы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$ квалификации «х.ч».

Метод синтеза гидроксида никеля. Гомогенное осаждение гидроксида никеля проводилось в растворе, содержащем нитрат никеля (1 М) и мочевины (1 М). получения никель гидроксид отделялся от маточного раствора на воронке Бюхнера с помощью вакуум насоса. После получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сушился при 80 °С, размалывался и просеивался, отмывался от растворимых солей, и снова сушился.

Методы изучения образцов гидроксида никеля.

1) Структуру, морфологию и химический состав поверхности изучали рентгенофазовым анализом и сканирующей электронной микроскопией. 2) электрохимическую активность определяли методом циклической вольтамперометрии. Снятие циклических кривых проводили с помощью потенциостата Ellins P-8. Образец гидроксида в смеси с графитом и ПТФЭ наносился на рабочий электрод: никелевую сетку, приваренную на никелевую фольгу. Циклировали в интервале потенциалов 0–500 мВ в 6М растворе КОН, электрод сравнения хлорсеребряный, противозлектрод – никелевая сетка. 3) электрохимические характеристики для использования в суперконденсаторе определяли зарядно-разрядным циклированием. Циклирование проводили с помощью потенциостата Ellins P-8. Образец гидроксида в смеси с графитом и ПТФЭ наносился на рабочий электрод, изготовленный из пеноникеля. Электролит 6М КОН, электрод сравнения хлорсеребряный, противозлектрод – никелевая сетка. Плотности тока циклирования: 20, 40, 60, 80, 120 mA/cm^2 (по 10 циклов).

Обсуждение результатов

Разработка метода низкотемпературного гомогенного осаждения.

Известно, что в растворе мочевины (карбамид) подвергается гидролизу при любых температурах, только скорость процесса при этом будет разной. Поэтому гомогенное осаждение гидроксида никеля проводилось при комнатной температуре в течении 6 месяцев.

Изучение структурных характеристик.

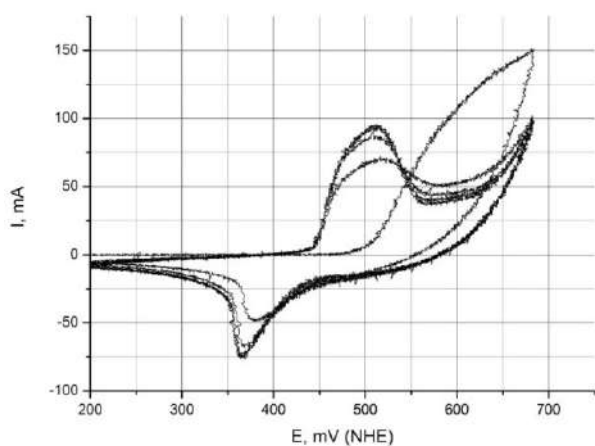
Рентгеновская дифрактограмма полученного образца никель гидроксида показала наличие альфа-формы ($2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) невысокой кристалличности. Фото СЭМ показали, что частицы представляют из себя слоистые агрегаты, состоящие из субмикронных и наноразмерных частиц.

Результаты циклической вольтамперометрии.

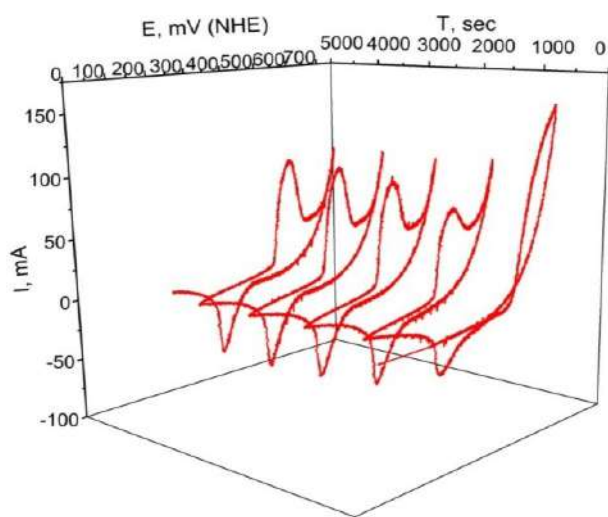
Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) никель гидроксида, синтезированного методом гомогенного осаждения (рис. 1) характерна именно для альфа-

формы. Полученный образец характеризуется высокой и стабильной электрохимической активностью, при этом имеет высокую обратимость: разность потенциалов анодного и катодного пиков составляет 140 мВ.

Результаты зарядно-разрядного циклирования в режиме суперконденсатора. На рис. 2-6 показаны удельные ёмкости полученного порошка никель гидроксида в при гальваностатическом циклировании в режиме суперконденсатора при разных плотностях тока (по оси X – номер цикла).

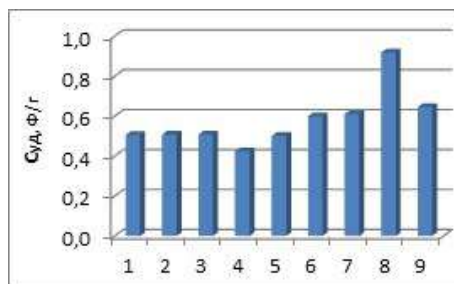


а)

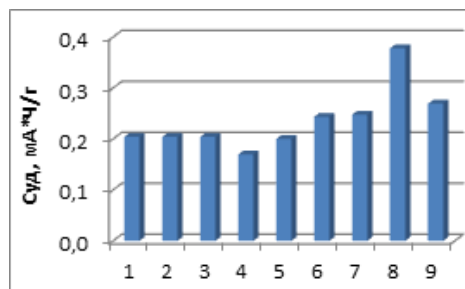


б)

Рис. 1 – ЦВА $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного холодным гомогенным осаждением. а – 2D, б – 3D

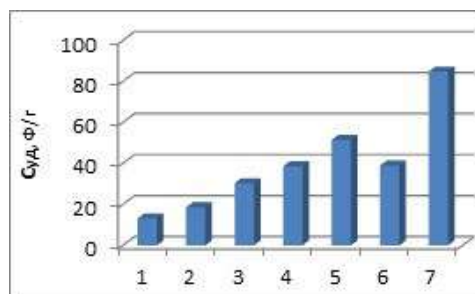


а)

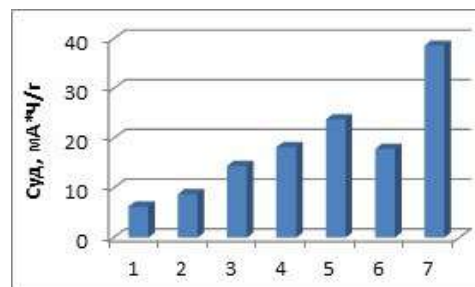


б)

Рис. 2 – Удельные ёмкости $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного холодным гомогенным осаждением при $i = 10 \text{ мА/см}^2$

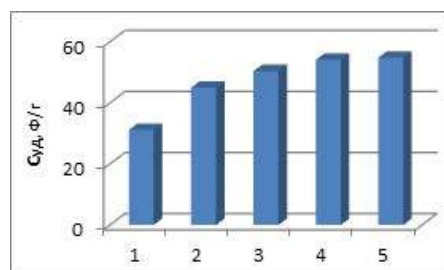


а)

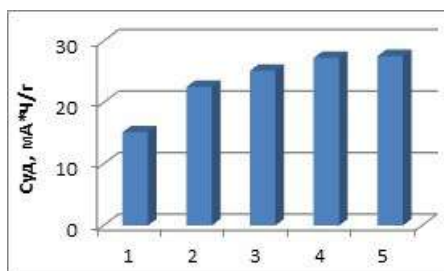


б)

Рис. 3 – Удельные ёмкости $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного холодным гомогенным осаждением при $i = 20 \text{ мА/см}^2$

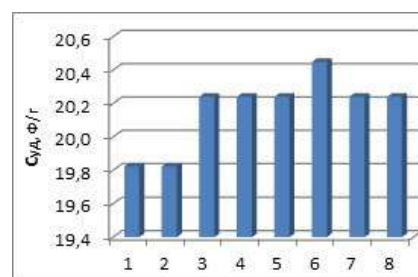


а)

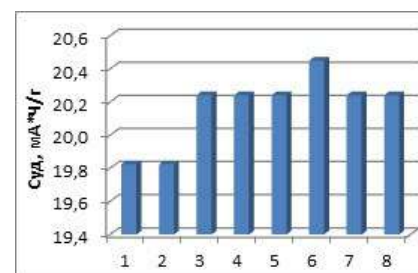


б)

Рис. 4 - Удельные емкости Ni(OH)_2 , полученного холодным гомогенным осаждением при $i = 40 \text{ мА/см}^2$

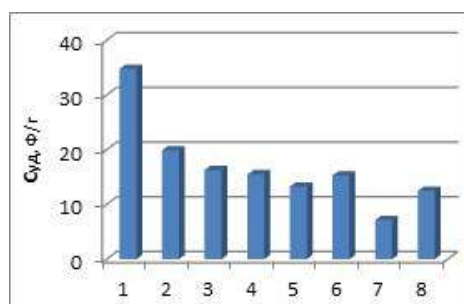


а)

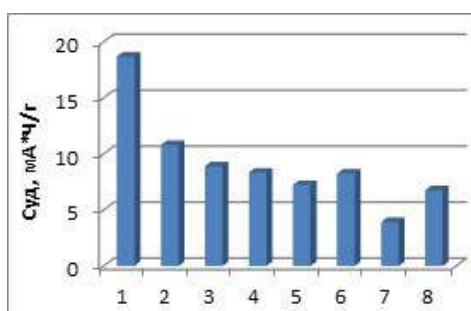


б)

Рис. 6 – Удельные емкости Ni(OH)_2 , полученного холодным гомогенным осаждением при $i = 120 \text{ мА/см}^2$



а)



б)

Рис. 5 – Удельные емкости Ni(OH)_2 , полученного холодным гомогенным осаждением при $i = 80 \text{ мА/см}^2$

Зарядно-разрядное циклирование показало удельные ёмкости образцов 95-180 Ф/г (60-110 мА*ч/г). Следует указать, что при низких плотностях тока удельная ёмкость невелика, однако при повышении плотности тока циклирования ёмкость резко возрастает. Вероятно этот эффект объясняется распадом агрегатов на более мелкие частицы с высокой электрохимической активностью. Такое предположение подтверждено специальным экспериментом, когда проциклированный никель гидроксид был извлечён из раствора 6М КОН и оставлен на воздухе в течении 24 часов. После этого повторное циклирование показало существенно более высокую удельную ёмкость. Но при высокой плотности тока удельная ёмкость падает, что объясняется отрывом активной массы от пеноникелевой основы из-за неоптимизированного метода её нанесения.

Выводы

1) Предложен новый тип гомогенного осаждения никель гидроксида из раствора нитрата никеля в присутствии мочевины, при комнатной температуре в течении 6 месяцев.

2) Предложенным методом получены образцы гидроксида никеля. Методом РФА показано, что полученный гидроксид представляет из себя альфа-форму невысокой кристалличности. Изучены электрохимические характеристики образца никель гидроксида, полученного предложенным методом. Показаны высокие характеристики: удельные ёмкости образцов составили 110-190 Ф/г и 70-115 мА*ч/г.

Список литературы

1. **Simon, P.** Materials for electrochemical capacitors / **P. Simon, Yu. Gogotsi** // *Nat. Mater.* – 2008. – 7 (11). – P. 845–854. – doi: 10.1038/nmat2297.
2. **Burke, A.** R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors / **A. Burke** // *Elec. Acta.* – 2007. – 53. – P. 1083 – 1091. – doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011.
3. **Jun-Wei, L.** Asymmetric supercapacitors based on stabilized α -Ni(OH)₂ and activated carbon / **L. Jun-Wei [at al.]** // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – 14. – P. 1533–1539. – doi: 10.1007/s10008-009-0984-1.
4. **Jun-Wei, L.** A facile approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors / **L. Jun-Wei [at al.]** // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – 13. – P. 333–340. – doi: 10.1007/s10008-008-0560-0.
5. **Aghazadeh, M.** Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors / **M. Aghazadeh [at al.]** // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – 18. – P. 1569–1584. – doi: 10.1007/s10008-014-2381-7.
6. **Cui-Hong, Z.** Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ composite synthesized by a facile hydrothermal route / **Z. Cui-Hong [at al.]** // *J. Cent. South Univ.* – 2014. – 21. – P. 2596–2603. – doi: 10.1007/s11771-014-2218-7.
7. **Bo, W.** Hierarchical NiAl Layered Double Hydroxide/Multiwalled Carbon Nanotube/Nickel Foam Electrodes with Excellent Pseudocapacitive Properties / **W. Bo, W.R. Gareth [at al.]** // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – 6. – P. 16304–16311. – doi: 10.1021/am504530e.
8. **Solovov, V.** Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods / **V. Solovov, V. Kovalenko, N. Nikolenko, V. Kotok, E. Vlasova** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2017 – № 1/6(83). – P. 16–22. – doi: 10.15587/1729-4061.2017.90873.
9. **Liu, C.** Synthesis and electrochemical performance of amorphous nickel hydroxide codoped with Fe³⁺ and CO₂– / **C. Liu, L. Huang, Y. Li, D. Sun** // *Ionics.* – 2010. – 16. – P. 215–219.
10. **Li, J.** A facile approach to synthesis coral-like nanoporous β -Ni(OH)₂ and its supercapacitor application / **J. Li [at al.]** // *J. Power Sources.* – 2013. – 243. – P. 721–727. – doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.172.
11. **Kovalenko, V. L.** Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications / **V. L. Kovalenko, V. A. Kotok, A. A. Sykchin, I. A. Mudryi, B. A. Ananchenko, A. A. Burkov, V. A. Solovov, S. Deabate, A. Mehdi, J.-L. Bantignies, F. Henn** // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – № 21 – P. 683 – 691. – doi: 10.1007/s10008-016-3405-2.
12. **Xiao-yan, G.** Preparation and electrochemical performance of nanoscale nickel hydroxide with different shapes / **G. Xiao-yan, D. Jian-cheng** // *Material Letter.* – 2007. – 61. – P. 621–625. – doi: 10.1016/j.matlet.2006.05.026.
13. **Tizfahm, J.** Supercapacitive behavior of β -Ni(OH)₂ nanospheres prepared by a facile electrochemical method / **J. Tizfahm, B. Safibonab [at al.]** // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2014. – 443. – P. 544–551. – doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.024.
14. **Aghazadeh, M.** Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles / **M. Aghazadeh, A. N. Golikand, M. Ghaemi** // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – 36. – P. 8674–8679. – doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.144.
15. **Kovalenko, V.** Obtaining of Ni-Al layered double hydroxide by slit diaphragm electrolyzer / **V. Kovalenko, V. Kotok** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2017 – № 2/6(86). – P. 11 – 17. – doi: 10.15587/1729-4061.2017.95699.
16. **Kovalenko, V. L.** The synthesis of nickel hydroxide by electrolysis from nickel nitrate solution in the slit diaphragm electrolyzer. Electrochemical properties / **V. L. Kovalenko, V. A. Kotok** // *Collection of research papers of National mining university.* – 2015. – №49. – P. 181–186.
17. **Hall, D. S.** Raman and Infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel / **D.S. Hall, D.J. Lockwood [at. al]** // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – № 116. – P. 6771–6784. – doi: 10.1021/jp303546r.
18. **Kovalenko, V.** Definition of factors influencing on Ni(OH)₂ electrochemical characteristics for supercapacitors / **V. Kovalenko, V. Kotok, A. Bolotin** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2016. – № 5/6(83). – P. 17 – 22. – doi: 10.15587/1729-4061.2016.79406.
19. **Meng, Hu.** Effects of particle size on the electrochemical performances of a layered double hydroxide Ni₄Al(OH)₁₀NO₃ / **Hu Meng, Lei Lixu** // *J. Solid State Electrochem.* – 2007. – 11, . – P. 47–852. – doi: 10.1007/s10008-006-0231-y.
20. **Bora, M.** Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powders / **M. Bora** // *Retrospective Theses and Dissertations.* – 2013. – P. 731.
21. **Tang, H. W.** Preparation and characterization of nanoscale nickel hydroxide using hydrothermal synthesis method / **H.W. Tang, J.L. Wang, Z.R. Chang** // *J. Func. Mater.* – 2008. – 39(3). – P. 469–476.
22. **Yongfu, T.** Hydrothermal synthesis of a flower-like nano-nickel hydroxide for high performance supercapacitors / **Tang Yongfu, Liu Yanyan[at al.]** // *Electrochimica Acta.* – 2014. – 123. – P. 158–166. – doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.187.
23. **Li-Xia, Y.** Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol / **Y. Li-Xia, Z. Ying-Jie, T. Hua, L. Zhen-Hua** // *J. Solid State Chem.* – 2007. – 180. – P. 2095–2101. – doi: 10.1016/j.jssc.2007.05.009.
24. **Cui, H. L.** Synthesis of flower-like nickel hydroxide by ionic liquids-assisted / **H.L. Cui, M.L. Zhang.** // *J. Yanan Univ.* – 2009. – 28(2). – 76–83.
25. **Linping, X.** 3D Flowerlike r-Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method / **X. Linping [at al.]** // *Chem. Mater.* – 2008. – 20. – P. 308–316. – doi: 10.1021/cm702207w.
26. **Cordoba de Torresi, S.I.** Effect of Additives in the Stabilization of the α Phase of Ni(OH)₂ Electrodes / **S.I. Cordoba de Torresi [at al.]** // *J. Electrochem. Soc.* – 148. – P. A1179-A1184. – doi: 10.1149/1.1403731.
27. **Kovalenko, V.** Study of the influence of the template concentration under homogeneous precepitation on the properties of ni(oh)₂ for supercapacitors / **V. Kovalenko, V. Kotok** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* – 2017. – № 4/6(88). – P. 17 – 22.

Bibliography (transliterated)

1. Simon, P., Gogotsi, Yu. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 2008, **7** (11), 845–854. – doi: 10.1038/nmat2297.
2. Burke, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Elec. Acta*, 2007, **53**, 1083–1091. – doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011.
3. Jun-Wei, L. [at al.] Asymmetric supercapacitors based on stabilized α -Ni(OH)₂ and activated carbon. *J. Solid State Electrochem*, 2010, **14**, 1533–1539. – doi: 10.1007/s10008-009-0984-1.
4. Jun-Wei, L., Ling-Bin, K. [at al.] A facile approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem*, 2009, **13**, 333–340. – doi: 10.1007/s10008-008-0560-0.
5. Aghazadeh, M., Ghaemi, M., Sabour, B., Dalvand, S. Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. *J. Solid State Electrochem*, 2014, **18**, 1569–1584. – doi: 10.1007/s10008-014-2381-7.
6. Cui-Hong, Z., Xin, L., Zhi-Dao, C., Zhen-Fei, W. Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ composite synthesized by a facile hydrothermal route. *J. Cent. South Univ*, 2014, **21**, 2596–2603. – doi: 10.1007/s11771-014-2218-7.
7. Bo, W. [at al.] Hierarchical NiAl Layered Double Hydroxide/Multiwalled Carbon Nanotube/Nickel Foam Electrodes with Excellent Pseudocapacitive Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 16304–16311. – doi: 10.1021/am504530e.
8. Solovov, V., Kovalenko, V., Nikolenko, N., Kotok, V., Vlasova E. Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, **1/6(83)**, 16–22. – doi: 10.15587/1729-4061.2017.90873.
9. Liu, C., Huang, L., Li, Y., Sun, D. Synthesis and electrochemical performance of amorphous nickel hydroxide codoped with Fe³⁺ and CO₂⁻. *Ionics*, 2010, **16**, 215–219.
10. Li, J. [at al.] A facile approach to synthesis coral-like nanoporous β -Ni(OH)₂ and its supercapacitor application. *J. Power Sources*, 2013, **243**, 721–727. – doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.172.
11. Kovalenko, V.L., Kotok, V.A., Sykchin, A.A., Mudryi, I.A., Ananchenko, B.A., Burkov, A.A., Solovov, V.A., Deabate, S., Mehdi, A., Bantignies, J.-L., Henn, F. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications. *J. Solid State Electrochem*, 2017, **21**, 683–691. – doi: 10.1007/s10008-016-3405-2.
12. Xiao-yan, G., Jian-cheng D. Preparation and electrochemical performance of nanoscale nickel hydroxide with different shapes. *Mater. Lett*, 2007, **61**, 621–625. – doi: 10.1016/j.matlet.2006.05.026.
13. Tizfahm, J., Safibonab, B., Aghazadeh, M., Majdabadi A., Sabour B, Dalvand S. Supercapacitive behavior of β -Ni(OH)₂ nanospheres prepared by a facile electrochemical method. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **443**, 544–551. – doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.024.
14. Aghazadeh, M., Golikand, A. N., Ghaemi, M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 8674–8679. – doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.144.
15. Kovalenko, V., Kotok, V. Obtaining of Ni-Al layered double hydroxide by slit diaphragm electrolyzer. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, **2/6(86)**, 11–17. – doi: 10.15587/1729-4061.2017.95699.
16. Kovalenko, V. L., Kotok, V. A. The synthesis of nickel hydroxide by electrolysis from nickel nitrate solution in the slit diaphragm electrolyzer. Electrochemical properties. *Collection of research papers of National mining university*, 2015, **49**, 181–186.
17. Hall, D. S., Lockwood, D. J. [at al.]. Raman and Infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel. *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 6771–6784. – doi: 10.1021/jp303546r.
18. Kovalenko, V., Kotok, V., Bolotin, A. Definition of factors influencing on Ni(OH)₂ electrochemical characteristics for supercapacitors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, **5/6(83)**, 17–22. – doi: 10.15587/1729-4061.2016.79406.
19. Meng, Hu., Lixu, L. Effects of particle size on the electrochemical performances of a layered double hydroxide, Ni₄Al(OH)₁₀NO₃. *J. Solid State Electrochem*, 2007, **11**, 847–852. – doi: 10.1007/s10008-006-0231-y.
20. Bora, M. Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powders. *Retrospective Theses and Dissertations*, 2013, 731.
21. Tang, H. W., Wang, J. L., Chang, Z. R. Preparation and characterization of nanoscale nickel hydroxide using hydrothermal synthesis method. *J. Func. Mater*, 2008, **39(3)**, 469–476.
22. Yongfu, T. [at al.] Hydrothermal synthesis of a flower-like nano-nickel hydroxide for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2014, **123**, 158–166. – doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.187.
23. Li-Xia, Y., Ying-Jie, Z., Hua, T., Zhen-Hua, L. Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol. *J. Solid State Chem*, 2007, **180**, 2095–2101. – doi: 10.1016/j.jssc.2007.05.009.
24. Cui, H. L., Zhang, M. L. Synthesis of flower-like nickel hydroxide by ionic liquids-assisted. *J. Yanan Univ*, 2009, **28(2)**, 76–83.
25. Linping, X. [at al.] 3D Flowerlike r-Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 308–316. – doi: 10.1021/cm702207w.
26. Cordoba de Torresi [at al.] Effect of Additives in the Stabilization of the α Phase of Ni(OH)₂ Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A1179–A1184. – doi: 10.1149/1.1403731.
27. Kovalenko, V., Kotok, V. Study of the influence of the template concentration under homogeneous preprecipitation on the properties of ni(oh)₂ for supercapacitors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, **4/6(88)**, 17–22.

Сведения об авторах (About authors)

Коваленко Вадим Леонидович – кандидат технических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», доцент кафедры аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств; г. Днепр, Украина; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств; г. Киров, Российская Федерация; e-mail: vadimchem@gmail.com.

Vadym Kovalenko – Ph. D., Associate Professor, State High Educational Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Associate Professor of Department of Analytical Chemistry and Food Additives and Cosmetics; city Dnepr, Ukraine; Federal State Educational Institution of Higher Education «Vyatka State University», Associate Professor of Department of Technologies of Inorganic Substances and Electrochemical Manufacturing; city Kirov, Russian Federation; e-mail: vadimchem@gmail.com.

Коток Валерий Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», доцент кафедры процессов и аппаратов, и общей химической технологии; г. Днепр, Украина; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств; г. Киров, Российская Федерация; e-mail: valeriykotok@gmail.com.

Valerii Kotok – Ph. D., Associate Professor, State High Educational Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Associate Professor of Department Processes, Apparatus and General Chemical Technology; city Dnepr, Ukraine; Federal State Educational Institution of Higher Education «Vyatka State University», Associate Professor of Department of Technologies of Inorganic Substances and Electrochemical Manufacturing; city Kirov, Russian Federation; e-mail: valeriykotok@gmail.com.

Баскевич Александр Сергеевич – кандидат физико-математических наук, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химии и технологии порошковых материалов; г. Днепр, Украина; e-mail: baskev58@gmail.com.

Alexandr Baskevich – Ph. D., State High Educational Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Senior Researcher of Scientific Laboratory "Chemistry and Technology of Powered Material"; city Dnepr, Ukraine; e-mail: baskev58@gmail.com.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Коваленко, В. Л. Получение гидроксида никеля методом низкотемпературного гомогенного осаждения / В. Л. Коваленко, В. А. Коток, А. С. Баскевич // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 77-83. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.12.

Please cite this article as:

Kovalenko, V., Kotok, V., Baskevich, A. The obtaining of nickel hydroxide by low temperature homogeneous precepitation method. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 77–83, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.12.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Коваленко, В. Л. Отримання гідроксиду нікелю методом низькотемпературного гомогенного осадження / В. Л. Коваленко, В. А. Коток, О. С. Баскевич // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 77-83. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.12.

АНОТАЦІЯ Гідроксид нікелю є активною речовиною суперконденсаторів, які широко використовуються в якості джерела живлення різних електричних та електронних пристроїв. Для використання в суперконденсаторах необхідно використовувати гідроксид нікелю з високими електрохімічними характеристиками, при цьому технологія синтезу повинна бути енергосберігаючою. Одним из найбільш перспективних методів синтезу гідроксиду нікелю є гомогенне осадження, яке проводиться шляхом гідротермальної обробки при 90-95 °С розчину нітрату нікелю та сечовини. Недоліком методу є висока енергозатратність. В роботі запропоновано метод низькотемпературного гомогенного осадження гідроксиду нікелю. Методом РФА показано, що отриманий гідроксид є альфа-формою із невисокою кристалічністю. Вивчені електрохімічні характеристики зразка нікель гідроксиду, отриманого запропонованим методом. Показані високі питомі ємності 110-190 Ф/г 70-115 мА*год/г.

Ключові слова: гідроксид нікелю; низь температурне гомогенне осадження; суперконденсатор; питома ємність.

Поступила (received) 10.12.2017

УДК 641.13:544.773.43

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАРЧОВИХ СИСТЕМ
НА ОСНОВІ УРОНАТНИХ ПОЛІСАХАРИДІВН. В. КОНДРАТЮК¹, Є. П. ПИВОВАРОВ², О. В. ГРЕЦЬКА¹¹ Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, м. Дніпро, УКРАЇНА² Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків, УКРАЇНА³ Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, м. Дніпро, УКРАЇНА*email: kondratjukn3105@gmail.com¹

АНОТАЦІЯ Досліджено реологічні властивості гелів харчових плівкоутворюючих на основі композицій «альгінат натрію-пектин» за загальним вмістом сухих речовин 3%. Доведено, що зміни в'язкості залежать від кількісних співвідношень полісахаридів уронатного типу. Зі збільшенням пектинової складової спостерігаються два «падіння» динамічної в'язкості системи, що пов'язано з фазовими переходами та масопереносом вологи у системі гелю. У статті обґрунтовано раціональні співвідношення складових у системі, які дозволяють отримати гелі з високими технологічними характеристиками.

Ключові слова: альгінат натрію; пектин низькоетерифікований амідований; гель; динамічна в'язкість; реологія.

RESEARCH OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE FOOD SYSTEMS
BASED ON URONATE POLYSACCHARIDESN. KOND RATJUK¹, Y. PIVOVAROV², O. HRETS'KA¹¹ Department of Food Technology Dnipro National University by Oles' Honchar, Dnipro, UKRAINE² Department of Technology of the Food, Kharkiv State University of Food and Trade, Kharkiv, UKRAINE³ Department of Food Technology Dnipro National University by Oles' Honchar, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT At present, ecologically safe, non-toxic, water-soluble polysaccharides, as sodium alginate and low-esterified pectin and complex systems based on them are widely used as stabilizers for a variety of disperse systems, in particular hydrogels and food coatings. Most often, the stabilizing effect is due to a marked change in the viscosity of the dispersion medium. Only some modified polysaccharides have a pronounced activity to bind metal ions and the formation of dense hydrogels capable of solidification, depending on the concentration of polysaccharides and structurants. This ability is exhibited by the polysaccharides of the man-made structure. Currently, such systems are actively used in the production of various medicinal wound dressings, cosmetic products and very rarely as food coatings. To achieve the desired properties as food coverings, we have studied the rheological characteristics of solutions of uronate polysaccharides of different composition with a total amount of dry matter - 3%. In this paper, the influence of the composition of hydrogels on the dynamic viscosity of solutions was investigated. The concentrations of sodium alginate (A) and pectin (P) were represented by the following ratios: 3 : 0; 2.7 : 0.3; 2.1 : 0.9; 1.5 : 1.5; 0.9 : 2.1; 0.3 : 2.7, respectively. Concentrations are expressed in wt.%. The rheological properties of the system were studied using a rotational viscosimeter VPN-0.2. The work used a controlled shear stress, the tests were conducted at 20 ° C. The viscosity of the solutions depended on the ratio of the concentrations of polysaccharides. The "anomalous" decrease in viscosity was twice fixed from 0.306 to 0.175 Pa · sec and from 0.213 to 0.188 Pa · sec, which allows us to judge the formation of layers in solutions that have the properties of a non-newtonian liquid.

Keywords: alginate sodium; pectin low-esterified amidated; gel; dynamic viscosity; rheology.

Вступ

Високий рівень небезпеки від впливу надмірної кількості полімерних відходів, таких що не розкладаються у природних умовах є актуальною проблемою сучасності.

На сьогодні, у світі щороку виробляється близько 300 млн тон пластикової продукції. Приблизно 10% потрапляє у океанічні води, усе інше перетворюється на тверді відходи. Це стає суттєвою загрозою для здоров'я людей та екології. Із загальної кількості усього виробництва пластиків – більше 40% припадає на пакувальні матеріали, у тому числі майже половина витрачається на пакування харчових

продуктів [1,2]. Отже, створення таких видів упаковки, що біодеградує, є перспективним напрямом у вирішенні проблем екології харчування та екологізації харчових виробництв.

На сьогодні вже існують достатньо популярні тенденції до створення різних видів пакувальних матеріалів, в основу технології яких покладені фізико-хімічні властивості та хімічний потенціал білків та пептидних комплексів, полісахаридів, поліолівних спиртів тощо. Для зміцнення матеріалів використовують різні «зшивачі» агенти. Роль таких відіграють: мінеральні сполуки (солі біонеорганічних елементів [3, 4] та солі неорганічного походження [5,

6)): органічні (харчові кислоти, спирти, пептиди, цукри, харчові волокна, желатин) [7 - 9].

Мають місце технології, де в якості «зшиваючих» агентів використовують синтетичні полімерні сполуки [4,10].

Отже, розробка нових видів пакувальних матеріалів, не здатних спричинити екологічної катастрофи і навіть таких, що підлягають біодеградації, є своєчасною і актуальною для багатьох підгалузей харчової індустрії та сфери послуг у ресторанному господарстві.

Однак при цьому слід враховувати, що тривалість та організація технологічного процесу, а також якість та формостійкість кінцевого виробу залежить від особливостей структури полісахаридів, їх кількісних співвідношень у системі, ступенем гідрофільності і, особливо, від реологічних властивостей формувальних розчинів. На сьогодні бракує цілісної уяви про реологічні характеристики композицій на основі уронатних полісахаридів, зокрема, високогулуронатного альгінату натрію та низькоетерифікованого амідованого пектину, оскільки дані системи розглядалися різними науковими колективами тільки як гідрогелі. Однак, з вищезначених систем утворюються міцні, еластичні, прозорі, стійкі упродовж тривалого часу плівки, які можуть самоорганізовуватись на харчовій поверхні, зокрема на кондитерських та шоколадних виробках, та належать до покриттів, що біодеградують в організмі людини.

Мета роботи

Мета роботи полягає у визначенні впливу складу системи, а саме, масового співвідношення уронатних полісахаридів на реологічні властивості харчових систем з метою розробки технології плівкових покриттів, що біодеградують.

Викладення основного матеріалу

Полісахариди уронатної природи, зокрема альгінат натрію та пектин, займають одне з передових місць серед харчових гідроколідів. Численні данні про структуроутворення в системах, що містять означені полісахариди, освітлені тільки у питаннях вивчення властивостей гідрогелів. Проте, нами було доведено [11], що на основі даної композиції утворюються міцні, прозорі, нейтральні за смаком та запахом плівки, еластичність яких залежить від масових співвідношень уронатних полісахаридів та концентрації структуроутворювача, наприклад іонів кальцію.

Результати попередніх експериментальних досліджень свідчать, що плівки утворюються за певної концентрації полісахаридів, яка не повинна бути меншою, ніж 2%. Найбільш раціональними для технологічного процесу, тобто такими, що мають низьку динамічну в'язкість і високу плинність, виявилися зразки за масових співвідношень альгінату натрію та пектину – 1,6 : 0,4 відповідно. Однак, такі розчини і процес перетворення гідрогелів на ксерогелі міг розглядатися тільки для глазурування об'єктів, що практично не містять жиру: печиво галетне, крекери, екструдована продукція, хлібобулочні вироби.

Подальші наукові пошуки були направлені на розробку таких модельних гелів, які могли б проявляти спорідненість до продуктів із великим вмістом жиру, наприклад, шоколадних кондитерських виробів. Так, за результатами попередніх випробувань було доведено, що розчини із загальною кількістю уронатних полісахаридів 3% здатні утримуватись на поверхні формованих шоколадних виробів та після аерозольного нанесення розчину, що містить «зшиваючий агент», перетворюватись на гідрогель і, з часом, - на ксерогель. Тому вивчення динамічної в'язкості окреслених розчинів дозволить сформулювати принципи функціонування систем, здатних до самоорганізації і здібних зберігати стійкість при варіюванні зовнішніх умов у широких діапазонах.

Об'єктами дослідження стали розчини уронатних полісахаридів: високогулуронатного альгінату натрію та низькоетерифікованого амідованого пектину у таких співвідношеннях: 3 : 0; 2,7 : 0,3; 2,1 : 0,9; 1,5 : 1,5; 0,9 : 2,1; 0,3 : 2,7 відповідно.

Розчини готували за стандартною методикою з попереднім набряканням у воді за кімнатної температури (18...25 °C). Сухі наважки готували за означених масових співвідношень, перемішували і заливали водою. Час експозиції становив 3 год при періодичному перемішуванні. За цей час розчини ставали гомогенними та прозорими.

Реологічні вимірювання при постійному та динамічному зсуві проводили на ротаційному віскозіметрі ВПН-0,2 з контрольованою напругою зсуву. У режимі постійного зсуву експерименти проводили у діапазоні напруг від 4 до 40 Па.

Під час вибору масових співвідношень полісахаридів виходили з рекомендацій поступового збільшення кількості одного полісахариду (пектину) у системі іншого (альгінату). Порівняння реограм досліджуваних зразків показало, що деякі реопараметри суттєво відрізняються (рис. 1).

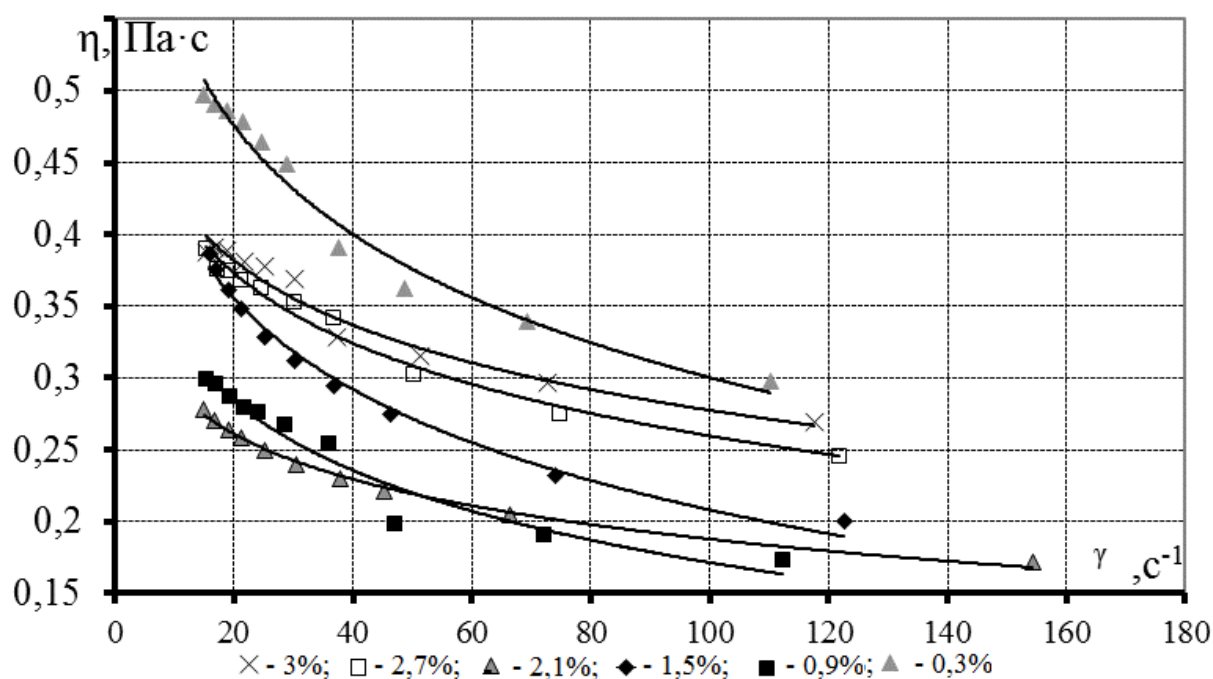


Рис. 1 – Кінетика зміни в'язкості зразків гелів при швидкості зсуву 100 с^{-1} та концентрації альгінату: 3,0; 2,7; 2,1; 1,5; 0,9; 0,3 %

За результатами аналізу реограм було доведено, що в'язкість досліджуваних систем відображає особливості формування сітки полісахаридного гелю, утвореного на основі суміші альгінату натрію та пектину низькоетерифікованого амідованого. Означені системи самоорганізуються за рахунок електростатичного притягування, що виникає між функціональними групами з частково позитивним зарядом ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COONa}$) та частково негативним зарядом ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), що проявляють свою активність у полі розчинника (води).

Обговорення результатів

У зразках з концентрацією альгінату натрію 2,1% було зафіксовано «аномальне» падіння в'язкості з 0,261 до 0,188 $\text{Па}\cdot\text{с}$. Це є наслідком збільшення концентрації пектину у системі, який містить функціональні групи з частково позитивним зарядом ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$) і є носієм гідрофобних частинок ($-\text{CH}_3$). У цих зразках за рахунок сил електростатичного тяжіння позитивно заряджені частинки пектину максимально наближаються до негативно заряджених частинок альгінату. За рахунок виникнення ван-дер-ваальсових сил відбувається утворення асоціатів, які витісняють молекули води у зовнішні шари системи. Крім того необхідно вказати про наявність гідрофобної взаємодії, яка оснований на відштовхуванні гідрофобними групами ($-\text{CH}_3$) молекул води, що знаходяться у найближчому

оточенні молекул полісахаридів. Такі сили також сприяють витісненню молекул води з простору між гідрофобними фрагментами, що сприяє їх дисперсійній взаємодії між собою та структуруванню найближчих молекул води гідратної оболонки з формуванням у ній енергетично вигідної структури. У зв'язку з цим, гідрофобні взаємодії підвищують впорядкованість розташування частинок у системі, тобто зменшують ентропію системи.

Ущільнення полімерних ланцюгів та збільшення молекул води у зовнішніх шарах системи спричиняє «проковзування» гелю між стінками ротайційного віскозиметра і відображається зниженням показника в'язкості при зафіксованій напрузі зсуву.

Так протікає процес формування шару гелю, який являє собою ланцюг перепланих полісахаридних волокон альгінату і пектину максимально наближених один до одного за рахунок електростатичних взаємодій.

Подальше збільшення в'язкості з 0,188 до 0,213 $\text{Па}\cdot\text{с}$, як наслідок внесення компонента з більш ущільненою консистенцією (пектину), і, відповідно, нової порції позитивно заряджених частинок, здатних до перерозподілу за рахунок електростатичних сил взаємодії, свідчить про подальше зв'язуванні функціональних груп ван-дер-ваальсовими зв'язками в системі полісахаридів за участю розчинника. Як бачимо з кривих (рис. 1) механізм «ущільнення» і «витіснення» знову відбувається, що показано зниженням в'язкості з 0,213 до 0,175 $\text{Па}\cdot\text{с}$ і дозволяє

висловити думку про формування нового шару переплетених волокон уронатних полісахаридів у системі розчинника з присутністю гідрофобних взаємодій. Подальші зміни в співвідношенні концентрацій полісахаридів в бік збільшення вмісту пектину не супроводжувалися падіннями в'язкості, а навпаки, поступово ці показники збільшувалися, що свідчить про завершення процесів масопереносу вологи та упорядкування полімерних ланцюгів у системі матричного гелю з перерозподілом функціональних груп та зниженням ентропії.

Висновки

В роботі проаналізовані реологічні властивості гелів харчових плівкоутворюючих на основі уронатів (високогулуронатного альгінату натрію і низькоетерифікованого амідованого пектину) із загальною концентрацією полісахаридів - 3%. Концентраційні співвідношення «альгінат : пектин» були представлені такими значеннями: 3 : 0; 2,7 : 0,3; 2,1 : 0,9; 1,5 : 1,5; 0,9 : 2,1; 0,3 : 2,7; 0 : 3. Встановлений характер перебігу в зразках свідчить про складність взаємодій в досліджуваній системі. Так, в зразках зі співвідношеннями альгінат: пектин 2,1 : 0,9 та 0,9 : 2,1 відповідно були виявлені «аномальні» спади в'язкості, що пов'язано з формуванням шарів при фазовому переході першого роду. Режим нестабільного перебігу спостерігається при високих швидкостях зсуву. Зниження в'язкості пояснюється орієнтацією фази, що диспергує вздовж напрямку течії. Оскільки процес формування гелю підпорядковується загальним закономірностям процесу структуроутворення для даних дисперсних систем, питання орієнтації фази було проаналізовано з позиції електростатичних взаємодій функціональних груп високогулуронатного альгінату натрію і низькоетерифікованого амідованого пектину у системі гелю з урахуванням дії розчинника (води).

З аналізу отриманих реопараметрів можна зробити висновок про те, що при малих швидкостях зсуву структура гелів практично повністю відновлюється, навіть в зразках з найбільшою в'язкістю. Зі збільшенням швидкості зсуву руйнування структур починає переважати над процесом відновлення, в зв'язку з чим в'язкість зменшується. Відзначено, що реограми течії у всьому діапазоні вимірювань швидкостей мають нелінійний характер, що свідчить про те, що для руйнування структур необхідно докласти значної деформаційної напруги.

Список літератури

- 1 Клинков, А. С. Рециклинг и утилизация тары и упаковки / А. С. Клинков, П. С. Беляев, В. К. Скуратов и др. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 112 с.
- 2 Савицкая, Т. А. Съедобные пленки и покрытия: помощь человека окружающей среде или новый продукт

- питания / Т. А. Савицкая, Е. А. Готина, Х. По // *Биология и химия*. – 2014. – № 6. – С. 3 – 9.
- 3 Pivovarov, P. P. Modeling of low calorie pectin-based product composition / P. P. Pivovarov, E. P. Pivovarov, N. V. Kondratjuk, T. M. Stepanova // *Ukrainian Food Journal*, – 2015. – V.4, Iss. 1. – P. 40 – 49.
- 4 Nesic, A. Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Stude of chemico-physical interaction between the components of films and assessment of their antimicrobial activity / A. Nesic, A. Onjia, S. Davidovic, S. Dimitrijevic etc. // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – V. 157. – P. 981 – 990. – doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.054.
- 5 Кондратюк, Н. В. Наукові аспекти технології солодких страв з капсульованими пробіотичними мікроорганізмами : Т 38 монографія / Н. В. Кондратюк, С. П. Пивоваров, О. П. Неклеса. – Х. : ХДУХТ, 2015. – 138 с.
- 6 Пивоваров, С. П. Наукове обґрунтування технології структурованої харчової продукції методом іонотропного гелеутворення / С. П. Пивоваров // автореф. дис. докт. техн. наук. – Харків: ХДУХТ. – 2014. – 26 с.
- 7 Tiantian, W. Formation of hydrogels based on chitosan/alginate for the delivery of lysozyme and their antibacterial activity / W. Tiantian, H. Jiaqi, J. Yangyang, H. Yaqin etc. // *Food Chemistry*. – 2018. – V. 240. – P. 361 – 369. – doi: 10.1016/j.foodchem.2017.07.052.
- 8 De'Nobili, M. D. Structure characterization by means of rheological and NMR experiments as a first necessary approach to study the L-(+)-ascorbic acid diffusion from pectin and pectin/alginate films to agar hydrogels that mimic food materials / M. D. De'Nobili, A. M. Rojas, M. Abrami, etc. // *Journal of Food Engineering*. – 2015. – V. 165. – P. 82 – 92. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.05.014.
- 9 Belščak-Cvitanović, A. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin / A. Belščak-Cvitanović, A. Bušić, L. Barišić // *Food Hydrocolloids*. – 2016. – V. 57. – P. 139 – 152. – doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.01.020.
- 10 Wolfel, A. Post-synthesis modification of hydrogels. Total and partial rupture of crosslinks: Formation of aldehyde groups and recrosslinking of cleaved hydrogels / A. Wolfel, R. R. Marcelo, I. A. I. Cecilia // *Polymer*. – 2017. – V. 116. – P. 251-260. – doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.068.
- 11 Kondratjuk, N. V. Quantum-chemical modeling of urinate polysaccharides dimers in the strategy of creating food biodegraded coatings / N. V. Kondratjuk, S. I. Okovyty, Y. P. Pyvovarov etc. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Збірник наукових праць. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ». – 2017. – № 41 (1263). – С. 47-52.

Bibliography (transliterated)

- 1 Klynkov, A. S., Belyev P. S., Scuratov, V. K. etc., Recycling and recycling of packaging and packaging, 2010, 112.
- 2 Savitskaya, T. A., Gotina, Y. A., Po, H. Edible films and coatings: a person's help to the environment or a new food product, *Biology and chemistry*, 2014, 6, 3–9.
- 3 Pivovarov, P. P., Pivovarov, E. P., Kondratjuk, N. V., Stepanova, T. M. Modeling of low calorie pectin-based product composition, *Ukrainian Food Journal*, 2015. 4, 1, 40–49.

- 4 Nesic, A., Onjia, A., Davidovic, S., Dimitrijevic, S. etc. Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interaction between the components of films and assessment of their antimicrobial activity, *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157, 981–990. – doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.054.
- 5 Kondratjuk, N. V., Pivovarov, Y. P., Neclesa, O. P. Scientific aspects of technology of the deserts with capsule probiotic microorganisms : T 38 monography, Kharkiv : KHDUFT, 2015, 138.
- 6 Pivovarov, Y. P. Scientific substantiation of the technology of structured foodstuffs by the method of ionotropic gel formati, aref, Kharkiv : Publishing house HDUHT, 2014, 26.
- 7 Tiantian, W., Jiaqi, H., Yangyang, J., Yaqin H., etc. Formation of hydrogels based on chitosan/alginate for the delivery of lysozyme and their antibacterial activity, *Food Chemistry*, 2018, 240, 361–369. – doi: 10.1016/j.foodchem.2017.07.052.
- 8 De'Nobili, M. D., Rojas, A. M., Abrami, M., etc. Structure characterization by means of rheological and NMR experiments as a first necessary approach to study the L-(+)-ascorbic acid diffusion from pectin and pectin/alginate films to agar hydrogels that mimic food materials, *Journal of Food Engineering*, 2015, 165, 82–92. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.05.014.
- 9 Belščak-Cvitanović, A., Bušić, A., Barišić, L. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin, *Food Hydrocolloids*, 2016, 57, 139–152. – doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.01.020.
- 10 Wolfel, A., Marcelo, R. R., Cecilia, I. A. I. Post-synthesis modification of hydrogels. Total and partial rupture of crosslinks: Formation of aldehyde groups and recrosslinking of cleaved hydrogels, *Polymer*, 2017, 116, 251–260. – doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.068.
- 11 Kondratjuk, N. V., Okovyty, S. I., Pyvovarov, Y. P., etc. Quantum-chemical modeling of urinate polysaccharides dimers in the strategy of creating food biodegraded coatings, *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Collection of scientific works. Series: Innovative studies in students' scientific work.* – NTU «KhPI», 2017, 41 (1263), 47–52.

Сведения об авторах (About authors)

Кондратюк Наталія Вячеславівна – кандидат технічних наук, доцент, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, доцент кафедри харчових технологій; м. Дніпро, Україна; e-mail: kondratjukn3105@gmail.com.

Natalia Kondratjuk – Associate Professor, PhD Department of Food Technology Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine; e-mail: kondratjukn3105@gmail.com.

Пивоваров Євген Павлович – доктор технічних наук, професор, Харківський державний університет харчування та торгівлі, професор кафедри технології харчування; м. Харків, Україна; e-mail: pcub@ukr.net.

Evgen Pivovarov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Technology of the food, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Kharkiv, Ukraine; e-mail: pcub@ukr.net.

Грецька Оксана Володимирівна – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, студентка 4 курсу кафедри харчових технологій; м. Дніпро, Україна; e-mail: ksu.gretska@gmail.com.

Oksana Hrets'ka – Oles Honchar Dnipro National University, student 4th years of the Department of Food Technology, Dnipro, Ukraine; e-mail: ksu.gretska@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Кондратюк, Н. В. Дослідження реологічних властивостей харчових систем на основі уронатних полісахаридів / **Н. В. Кондратюк, Є. П. Пивоваров, О. В. Грецька** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 84–88. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13.

Please cite this article as:

Kondratjuk, N., Pivovarov, E., Hrets'ka, O. Research of rheological properties of the food systems based on urinate polysaccharides. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, 53 (1274), 84–88. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кондратюк, Н. В. Исследование реологических свойств пищевых систем на основе уронатных полисахаридов / **Н. В. Кондратюк, Е. П. Пивоваров, О. В. Грецькая** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 84–88. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13.

АННОТАЦІЯ Исследованы реологические свойства гелей пищевых пленкообразующих на основе композиции «альгинат натрия-пектин» с общим содержанием сухих веществ 3%. Доказано, что изменения вязкости зависят от количественных соотношений полисахаридов уронатного типа. С увеличением пектиновой составляющей набоюлаются два пика «падения» динамической вязкости системы, что связано с фазовыми переходами и массопереносом влаги в системе геля. В статье обоснованы рациональные соотношения составляющих в системе, позволяющие получить гели с высокими технологическими характеристиками.

Ключевые слова: альгинат натрия; пектин низкоэтерифицированный амидированный; гель; динамическая вязкость; реология.

Поступила (received) 17.12.2017

УДК 664.654.3: 664.699

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.14

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК ГІДРОБІОНТІВ І МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ НА ГАЗОУТВОРЮЮЧУ ЗДАТНІСТЬ ЗЕРНОВОЇ СУМІШІ ДЛЯ ХЛІБОБУЛОЧНИХ ВИРОБІВ

Д. П. КРАМАРЕНКО

Державний заклад «Луганський національний університет імені Т. Шевченка», м. Старобільськ, УКРАЇНА
email: kramarenko_dp@ukr.net

АНОТАЦІЯ Стаття присвячена дослідженню впливу добавок гідробіонтів і молочної кислоти на газоутворюючу здатність зернової суміші для хлібобулочних виробів. Як свідчать отримані дані в якості джерел молочної кислоти при ферментації зернової суміші найбільш ефективними на процес газоутворення виявилися вплив концентрату молочнокислої закваски та підсирної молочної сироватки, зразки з використанням яких мають швидкість газоутворення 11,73 см³/хв і 10,56 см³/хв відповідно. Максимуми газоутворення знаходяться в інтервалі 15-25 хвилин та 50-70 хвилин. Всі дослідні добавки гідробіонтів сприяють інтенсифікації процесу бродіння тіста і розстоювання тістових заготовок внаслідок збагачення тіста біологічно активними сполуками, що призводить до активізації і життєдіяльності дріжджових клітин. Найбільш ефективно впливає на швидкість газоутворення добавка гідролізату з молюсків, які підвищує її на 22,66-26,01% в порівнянні з контролем. Добавка цистозіри підвищує загальну швидкість газоутворення на 19,35-22,98%, а добавка ряски на 12,68-16,56%.

Ключові слова: хлібобулочні вироби; гідробіонти; зернова суміш; газоутворення; молочна кислота.

RESEARCH OF THE EFFECT OF HYDROBIONTS AND LACTIC ACID ADJUNCTS ON THE GASSING POWER OF GRAIN MIXTURE FOR BAKED GOODS

D. KRAMARENKO

Department of production technology and vocational education, Lugansk Taras Shevchenko National University, the City of Starobilsk, UKRAINE

ABSTRACT Baked goods are regularly massively consumed products. By regulating their chemical composition, we can significantly influence the diet and human health. In solving this problem, the promising is the production of baked goods from whole grains, which allows maximum preservation of inherent nutritional potential of grains and the use of marine dietary adjuncts, marine and fresh-water algae, fish flour, and hydrolysates in the formulation. One of the critical indicators characterizing the intensity of alcohol fermentation during the dough preparation is gassing, which greatly affects the volume and doughiness of semifinished products from the dough and the porosity of bread structure. Therefore, the objective of this article was to study the effect of sources of lactic acid and adjuncts plant and animal hydrobionts on the gassing process in grain mixture for baked goods. At the first stage of the study, a change in the amount of formed gas and the rate of gas formation in the dough in the production of grain bread were determined, depending on the sources of lactic acid. At the second stage, the effect of hydrobiont adjuncts on the process of gas formation was determined. According to the data obtained, the lactic acid starter concentrate and cheese whey as a source of lactic acid in the fermentation of the grain mixture have the most beneficial effect on the process of gas formation. A gas formation rate of the samples with these adjuncts is 11.73 cm³/min and 10.56 cm³/min, respectively. Maximums of gas formation are in the range of 15-25 minutes and 50-70 minutes. All hydrobionts adjuncts used in the studies contribute to the intensification of the fermentation test and the separation of test blanks due to the enrichment of the dough with biologically active compounds, which leads to the activation of the processes of yeast cells vital activity. Addition of hydrolysates from mollusks has the greatest effect on the rate of gas formation, increasing it by 22.66-26.01% compared to control. The addition of cystoseira increases the overall rate of gas formation by 19.35-22.98%, and the addition of duckweed - by 12.68-16.56%. The prospect of further researches is the study of the influence of hydrobionts adjuncts on physical and chemical changes in the yeast dough and flour technologies development with their use.

Keywords: baked goods; hydrobionts; grain mixture; gassing; lactic acid.

Вступ

Хлібобулочні вироби є продуктами масового, регулярного споживання в їжу, тому з допомогою регулювання їх хімічного складу можливо суттєво впливати на харчовий раціон і стан здоров'я людини [1,2]. Хімічний склад більшості видів хліба характеризується високим вмістом вуглеводів,

незбалансованістю білків, мінеральних речовин, вітамінів і поліненасичених жирних кислот групи ω-3. Тому одним з пріоритетних напрямів розвитку хлібопекарської галузі є розширення асортименту хлібобулочних виробів оздоровчого призначення [2]. Перспективним шляхом вирішення цього завдання є виробництво хліба з цільного зерна, що дозволяє максимально зберегти закладені природою в зернину білки, неперетравлювані компоненти їжі, вітаміни,

макро- та мікроелементи. Регулярне споживання зернових сортів хліба сприяє зниженню ризику виникнення ожиріння, діабету, серцево-судинних, онкологічних та інших захворювань, що свідчить про необхідність збільшення їх частки в асортименті хлібобулочної продукції [3,4].

Проблемі підвищення харчової цінності хліба різними шляхами присвячено роботи відомих вчених Л.Я. Ауермана, В.І. Дробот, В.Ф. Доценка, Л. Ю. Арсеньової, С.Я. Карячкиної, Н.П. Козьміної, В.Л. Кретовича, І.В. Матвєєвої, В.О. Патта, Л.П. Пашенко, Р.Д. Поландової, І.О. Попадич, Л.І. Пучкової, І.М. Ройтера, Т.Б. Циганової та ін. Серед основних способів підвищення харчової цінності хліба наряду з використанням резервів зерна, дослідниками виділені зміна хімічного складу і поліпшення споживчих властивостей виробів шляхом удосконалення технології. Проте складність і багатогранність проблеми зумовлює ряд невіршених завдань. Одним з основних завдань в технології виробництва борошняних виробів є пошук таких добавок, що разом з підвищенням харчової цінності готових виробів сприяють прискоренню технологічного процесу та підвищенню якості виробів.

Перспективним напрямком розробки функціональних хлібобулочних виробів є використання в їх рецептурі біодобавок з морепродуктів, морських та прісноводних водоростей, рибного борошна, гідролізатів [5]. Тому перспективним є пошук добавок гідробіонтів, які можна використати з метою підвищення харчової цінності, та дослідження їх впливу на фізико-хімічні зміни, що відбуваються при виробництві борошняних виробів, зокрема дріжджових виробів.

Мета роботи

Одним з найважливіших показників, які характеризують інтенсивність спиртового бродіння в процесі приготування тіста, вважають газоутворення, яке значно впливає на об'єм і розпушеність напівфабрикатів з тіста та пористість м'якушки хліба. Тому метою статті було дослідження впливу різних джерел молочної кислоти і добавок гідробіонтів рослинного та тваринного походження на процес газоутворення у зерновій суміші для хлібобулочних виробів.

Викладення основного матеріалу

Добавки гідробіонтів, що були використані при дослідженні: гідролізат з молюсків, водорість цистозіра та ряска мала (водна багаторічна рослина роду Ряска сімейства Ароїдні).

Гідролізат з молюсків має антиоксидантні, протиалергенні і радіопротекторні властивості, які позитивно впливають на стан серцево-судинної і кровотворної систем, виводять з організму токсичні елементи і радіонукліди. Запропонований в якості

використання в технології хлібобулочних виробів гідролізат з молюсків містить біогенні стимулятори, глікопептиди, полісахариди, ді- і моносахариди, вітаміни А, Е, РР, групи В, провітаміни, більше 30 макро- та мікроелементів, в тому числі Са, Р, Fe, Cu, Zn, Mn, Mg, Co, J та інші [6].

Цистозіра містить (у мг%): каратіноїди – 217; фолацин – 0,08; тіамін – 6,1; токоферол – 10,7; ніацин – 10,9; цианокобаламін – 0,14; кальцій – 1170; фосфор – 96; натрій – 1070; залізо – 31; марганець – 8,6; йод – 75-114; цинк – 27; мідь – 22. Крім того вона є джерелом клітковини, альгінової кислоти, яка має онкопротекторну дію [7].

Ряска належить до числа найцінніших кормових, харчових та лікарських рослин. Нею із задоволенням харчується риба. Вона є висококалорійним кормом для багатьох промислових тварин. Ряску давно використовують як харчову рослину. З неї готують салати, супи, приправи до м'ясних і рибних страв. В Китаї цю рослину вживають як сечогінну, зовнішні ліки при хворобах очей. В Індонезії з ряски готують салати, приправи. У нас в країні ряска також широко використовується в народній медицині і давно вживається в їжу [8].

Основними процесами, які характеризують інтенсивність бродіння тіста, є накопичення кислоти і газоутворення.

Як показали численні дослідження [9,10], проведені в лабораторіях різних країн світу, одним з найпростіших шляхів підвищення доступності цінних харчових компонентів зерна є ферментація.

Ферментація тіста в хлібопекарській справі – це використання дріжджів або заквасок. Була зосереджена увага на ферментації шляхом застосування концентрату молочнокислої закваски (КМКЗ) або кисломолочних продуктів (молочної сироватки й кефіру) при виготовленні хлібобулочних виробів із цільного зерна пшениці. Цей процес проходить за участю певних мікроорганізмів, які викликають біохімічні зміни полімерів зерна пшениці й виробляють органічні кислоти. Останні підкисляють середовище, що призводить до проходження численних ферментативних трансформацій, які з утворенням екзополісахаридів, натуральних ароматизаторів, позитивно впливають на зміцнення текстури тіста.

Але при замочуванні зерна ферментація може привести до небажаних змін кислотності зернової суміші і тим самим вплинути на процес газоутворення. Тому досліджували вплив ферментації з використанням різних джерел молочної кислоти на процес газоутворення.

Проводили дослідження на трьох зразках. Перший зразок готували з додаванням КМКЗ, другий зразок - з додаванням молочної сироватки, третій - з додаванням кефіру (рецептура тіста наведена в табл. 1).

Інтенсивність спиртового бродіння в зерновому тісті оцінювали за кількістю виділеного вуглекислого

газу, а також швидкістю газоутворення в тісті. Дослідження проводили на приборі АГ-1 протягом трьох годин, при температурі $30 \pm 2^\circ\text{C}$ [11].

Відомо, що інтенсивність газоутворення в тісті досягає максимальної величини в період кінцевого вистоювання. Тому за досягненням максимальної швидкості газоутворення можливо визначити загальну тривалість приготування тіста для досліджуваних зразків.

Інтенсивність газоутворення залежить від вмісту в ньому власних цукрів, активності амілолітичних ферментів (α - і β -амілази), податливості крохмалю амілолізу, наявності азовмісного харчування бродильної мікрофлори тощо.

Таблиця 1 – Рецепт і режими приготування тіста для хлібобулочних виробів із цільного зерна пшениці

Найменування сировини, напівфабрикатів і показників процесу	Витрата сировини і параметри процесу по стадіях для зразків					
	Зразок № 1		Зразок № 2		Зразок № 3	
	опара	тісто	опара	тісто	опара	тісто
Зерно пшениці, кг	1	-	1	-	1	-
Борошно пшеничне першого гатунку, кг	-	0,28	-	0,28	-	0,28
КМКЗ, кг	0,1	-	-	-	-	-
Молочна сироватка підсирна, кг	-	-	1	-	-	-
Кефір, кг	-	-	-	-	1	-
Цукор білий, кг	-	0,02	-	0,02	-	0,02
Рослинна олія, кг	-	0,02	-	0,02	-	0,02
Сіль кухонна харчова, кг	-	0,02	-	0,02	-	0,02
Дріжджі хлібопекарські пресовані, кг	0,02	-	0,02	-	0,02	-
Вода, кг	За розрахунком					
Вологість, %	52...53	51 $\pm$ 0,5	52...53	51 $\pm$ 0,5	52...53	51 $\pm$ 0,5
Температура, $^\circ\text{C}$.	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2

Обговорення результатів

На рис 1 і 2. представлені дані по зміні кількості виділеного газу та швидкості газоутворення в тісті при виробництві зернового хліба в залежності від джерел молочної кислоти.

Як можна бачити з даних, які представлені на рис. 1, на кінець бродіння найбільшою кількістю виділеного газу відрізняється зразок №1, кількість виділеного газу у ньому перевищує зразки №2 та №3 на 12,13-21,40%.

Як свідчать дані на рис. 2, швидкість газоутворення має два піки. Перший пік максимуму газоутворення спостерігався в інтервалі від 15 до 25 хв, другий пік максимуму газоутворення спостерігається в інтервалі від 50 до 70 хв. Це пов'язано з тим, що в тісті після зброджування дріжджами власних цукрів (фруктози й глюкози) борошна і зернової маси, спостерігається період певного загасання процесу бродіння, який згодом знову активується. Це явище пояснюється адаптацією ферментативного комплексу дріжджів до зброджування мальтози. Причому найбільшою газотвірною здатністю володіє зразок №1 (до 11,73 см³/хв) а зразки № 2 і № 3 мають швидкість до 10,56 см³/хв і 10,21 см³/хв відповідно. Зниження швидкості газоутворення після 70 хвилини свідчить про готовність тіста.

Таким чином, оптимальна тривалість бродіння тіста при виробництві виробів із цільного зерна пшениці за запропонованою технологією складає 50-70 хв., так як при цій тривалості бродіння спостерігається найвища швидкість газоутворення.

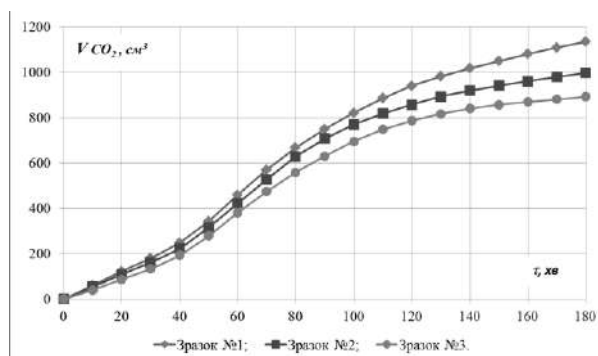


Рис. 1 – Вплив джерел молочної кислоти на газоутворення в тісті

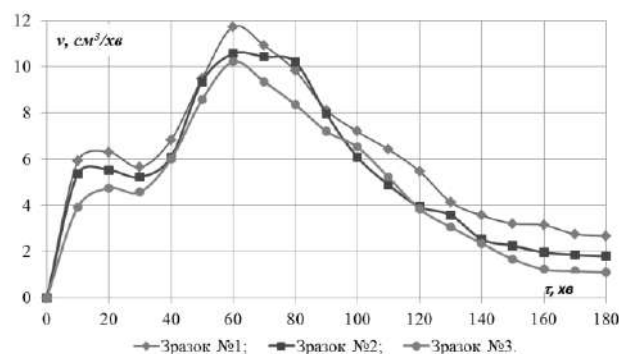


Рис. 2 – Вплив джерел молочної кислоти на швидкість газоутворення в тісті

На другому етапі визначали вплив добавок гідробіонтів на процес газоутворення. В якості контрольного зразка використали зразок №1 з додаванням КМКЗ. Кількість добавок приймали 3% від кількості борошна, відповідно до висновків результатів попередніх досліджень [12].

Результати досліджень наведені на рис. 3 та 4. Дослідження впливу добавок гідробіонтів на газоутворення в тісті, показали на (рис.3), що кількість виділеного при бродінні CO_2 перевищує кількість у контрольному зразку на 13,57-23,56%, що підтверджує дані про позитивний вплив добавок на процес спиртового бродіння.

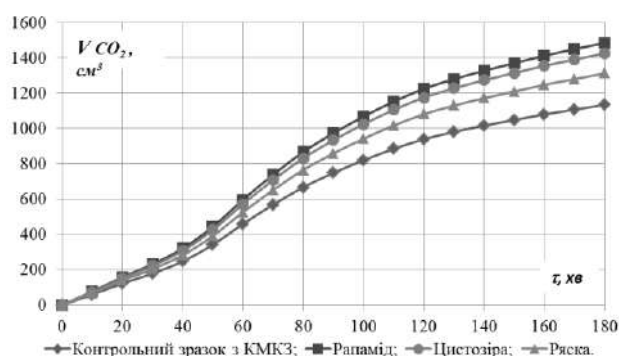


Рис. 3 – Вплив добавок гідробіонтів на газоутворення в тісті

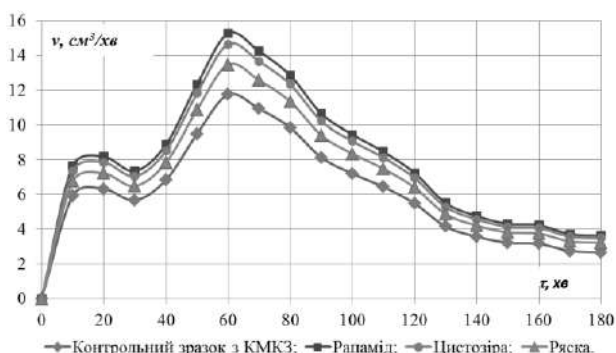


Рис. 4 – Вплив добавок гідробіонтів на швидкість газоутворення в тісті

З наведених на рис.4 даних можна бачити, що швидкість газоутворення в тісті із добавками гідробіонтів протягом всього процесу бродіння вища, ніж у зерновому тісті без добавок. Треба відзначити введення добавок гідробіонтів не призводить до зміни у часі розташування піків швидкості газоутворення. Найбільш інтенсивно впливають на процес газоутворення добавки гідролізату з моллюсків, вона підвищує швидкість виділення CO_2 на 22,66-26,01%. Показник швидкості газоутворення на першому піку на 22,76% вище ніж у контрольного зразка, а на другому піку вище ніж у контролю на 23,13%. Позитивний вплив гідролізату на газоутворення можна пояснити наявністю у його складі вільних

амінокислот та комплексу мінеральних речовин, які виступають поживним матеріалом для розмноження дріжджових клітин.

Рослинні добавки гідробіонтів також позитивно впливають на газоутворення у зерновому тісті. До їх складу входять необхідні для живлення дріжджових клітин вітаміни, мінеральні, білкові речовини. Під час замішування і бродіння тіста вони мігрують в рідку фазу тіста, покращуючи живлення дріжджів. Ці процеси сприяють інтенсифікації процесу бродіння. Введення добавки цистозіри прискорює загальну швидкість газоутворення на 19,35-22,98%. Підвищення швидкості на піках газоутворення в порівнянні з контрольним зразком складає 19,48% і 19,87%. Більший ефект підвищення швидкості газоутворення, в порівнянні з ряскою, при додаванні цистозіри, може бути обумовлений складним мінеральним складом морської водорості.

Добавка ряски теж сприяє інтенсифікації процесу газоутворення у тісті. Загальна швидкість газоутворення в порівнянні з контролем зростає на 12,68-16,56%, а на піках швидкості газоутворення на 12,42% та 12,82%. Тому тривалість вистоювання тістових заготовок із добавками гідробіонтів може бути скорочена.

Висновки

Як свідчать отримані дані в якості джерел молочної кислоти при ферментації зернової суміші найбільш ефективними на процес газоутворення виявилися вплив КМКЗ та підсирної молочної сироватки, зразки з використанням яких мають швидкість газоутворення 11,73 $\text{см}^3/\text{хв}$ і 10,56 $\text{см}^3/\text{хв}$ відповідно. Максимуми газоутворення знаходяться в інтервалі 15-25 хвилин та 50-70 хвилин. Всі дослідні добавки гідробіонтів сприяють інтенсифікації процесу бродіння тіста і розстоювання тістових заготовок внаслідок збагачення тіста біологічно активними сполуками, що призводить до активізації і життєдіяльності дріжджових клітин. Найбільш ефективно впливає на швидкість газоутворення добавка гідролізату з моллюсків, яка підвищує її на 22,66-26,01% в порівнянні з контролем. Добавка цистозіри підвищує загальну швидкість газоутворення на 19,35-22,98% а добавка ряски на 12,68-16,56%. Перспективою подальших досліджень є вивчення впливу добавок гідробіонтів на фізико-хімічні зміни в дріжджовому тісті та розробка з їх урахуванням технологій борошняних виробів.

Список літератури

1. Teuber, R. Some like it organic, some like it purple and some like it ancient: Consumer preferences and WTP for value-added attributes in whole grain bread / R. Teuber, I. Dolgoplova, J. Nordström // *Food Quality and Preference*. – 2016. – Volume 52. – P. 244-254. – doi: 10.1016/j.foodqual.2016.05.002

2. **Sirbu, A.** Functional bread: Effect of inulin-type products addition on dough rheology and bread quality / **A. Sirbu, C. Arghire** // *Journal of Cereal Science*. – 2017. – V. 75. – P. 220-227. – doi:10.1016/j.jcs.2017.03.029.
3. **Sumanac, D.** Marketing whole grain breads in Canada via food labels / **D. Sumanac, R. Mendelson, V. Tarasuk** // *Appetite*. – 2013. – V. 62. – P. 1-6. – doi: 10.1016/j.appet.2012.11.010.
4. **López-Nicolás, R.** Folate fortification of white and whole-grain bread by adding Swiss chard and spinach. Acceptability by consumers / **R. López-Nicolás, C. Frontela-Saseta, R. González-Abellán, A. Barado-Piqueras, D. Perez-Conesa, G. Ros-Berruazo** // *LWT - Food Science and Technology*. – 2014. – V. 59, Issue 1. – P. 263-269. – doi: 10.1016/j.lwt.2014.05.007.
5. **Goñi, I.** Nori seaweed consumption modifies glycemic response in healthy volunteers / **I. Goñi, L. Valdivieso, A. Garcia-Alonso** // *Nutrition Research*. – 2000. – V. 20, Issue 10. – P. 1367-1375. – doi: 10.1016/S0271-5317(00)80018-4.
6. **Ерохин, В. Е.** Биологически активные вещества черноморских мидий. Некоторые данные о химическом составе / **В. Е. Ерохин** // Морські біотехнічні системи. Зб. наукових статей. НДЦ ЗС України «Державний океанаріум». – 2005. – Вип. 3. – С. 37–46.
7. **Корзун, В. Н.** Якість страв з використанням зостери / **В. Н. Корзун, М. А. Реус** // Стратегія розвитку туристичної індустрії та громадського харчування: Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (25-26 жовтня 2000 року Київ). – К., 2000. – С. 434.
8. **Климова, Е. В.** Исследование химического состава ряски малой (*Lemna minor*) и перспективы использования в пищевой промышленности / **Е. В. Климова** // *Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов*. – 2015. – № 6 (35) – С. 3–7.
9. **Ktenioudaki, A.** Application of bioprocessing techniques (sourdough fermentation and technological aids) for brewer's spent grain breads / **A. Ktenioudaki, L. Alvarez-Jubete, T. J. Smyth, K. Kilcawley, D. K. Rai, E. Gallagher** // *Food Research International*. – 2015. – № 73. – P.107-116. – doi: 10.1016/j.foodres.2015.03.008.
10. **Stojceska, V.** The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads / **V. Stojceska, P. Ainsworth** // *Food Chemistry*. – 2008. – V. 110, Issue 4. – P. 865-872. – doi:10.1016/j.foodchem.2008.02.074.
11. Лабораторний практикум з технології хлібопекарського та макаронного виробництва : навч. посібник / **В. І. Дробот [та ін.] ; за ред. д.т.н., чл.-кор. УААН, проф. В. І. Дробот**. – К. : Центр навчальної літератури, 2006. – 341 с.
12. **Крамаренко, Д. П.** Дослідження впливу добавок гідробіонтів на стан дріжджової мікрофлори / **Д. П. Крамаренко** // *Вісник херсонського національного технічного університету*. ХНТУ: Херсон. – 2016. – №4(59). – 89-93 с.
- Consumer preferences and WTP for value-added attributes in whole grain bread. *Food Quality and Preference*. 2016, **52**, 244-254, – doi: 10.1016/j.foodqual.2016.05.002.
2. **Sirbu, A., Arghire, C.** Functional bread: Effect of inulin-type products addition on dough rheology and bread quality. *Journal of Cereal Science*, 2017, **75**, 220-227. – doi:10.1016/j.jcs.2017.03.029.
3. **Sumanac, D., Mendelson, R., Tarasuk, V.** Marketing whole grain breads in Canada via food labels. *Appetite*, 2013, **62**, 1-6, – doi: 10.1016/j.appet.2012.11.010.
4. **López-Nicolás, R., Frontela-Saseta, C., González-Abellán, R., Barado-Piqueras, A., Perez-Conesa, D., Ros-Berruazo G.** Folate fortification of white and whole-grain bread by adding Swiss chard and spinach. Acceptability by consumers. *LWT. Food Science and Technology*, 2014, **59**, 263-269, – doi: 10.1016/j.lwt.2014.05.007.
5. **Goñi, I., Valdivieso, L., Garcia-Alonso, A.** Nori seaweed consumption modifies glycemic response in healthy volunteers. *Nutrition Research*, 2000, **20**, 1367-1375, – doi: 10.1016/S0271-5317(00)80018-4.
6. **Erohy, V. E.** Byologichesky aktivniye veshchestva chernomorskykh mydyj. Nekotorye dannye o hymicheskoy sostave [Biologically active substances of the black sea mussels. Some data on the chemical composition]. *Morski byotekhnichni systemy*, 2005, **3**, 37–46.
7. **Korzun, V. N., Reus, M. A.** Jakist strav z vykorystannjam zostery [The quality of food with the use of an eelgrass]. *Strategiya rozvytku turistychnoi' industrii' ta gromads'kogo harchuvannja*. Kyiv, 2000, 434.
8. **Klimova, Ye. V.** Issledovaniye khimicheskogo sostava ryaski maloy (*Lemna minor*) i perspektivy ispol'zovaniya v pishchevoy promyshlennosti [Investigation of the chemical composition of duckweed (*Lemna minor*) and prospects for use in the food industry]. *Tekhnologiya i tovarovedeniye innovatsionnykh pishchevykh produktov [Technology and Commodity Research of Innovative Food Products]*. 2015, **6(35)**, 3-7.
9. **Ktenioudaki, A., Alvarez-Jubete, L., Smyth, T. J., Kilcawley, K., Rai, D. K., Gallagher, E.** Application of bioprocessing techniques (sourdough fermentation and technological aids) for brewer's spent grain breads. *Food Research International*, 2015, **73**, 107-116, – doi: 10.1016/j.foodres.2015.03.008.
10. **Stojceska, V., Ainsworth, P.** The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. *Food Chemistry*, 2008, **110**, 4, 865-872, – doi:10.1016/j.foodchem.2008.02.074.
11. **Drobot, V. I.** Laboratornyy praktikum z tekhnolohiyi khlibopekars'koho ta makaronnoho vyrobnytstv [Laboratory workshop on bakery and macaroni technology]. *Tsentr navchal'noyi literatury [Center for educational literature]*, 2006, 341.
12. **Kramarenko, D. P.** Doslidzhennya vplyvu dobavok hidrobiontiv na stan drizhdzhovoyi mikroflory [Investigation of the influence of additives of hydrobionts on the state of yeast microflora] *Visnyk kherson's'koho natsional'noho tekhnichnoho universytetu. KhNTU [Bulletin of the Kherson National Technical University. KhNTU]*. Kherson, 2016, **4(59)**, 89-93.

Bibliography (transliterated)

1. **Teuber, R., Dolgoplova I., Nordström J.** Some like it organic, some like it purple and some like it ancient:

Сведения об авторах (About authors)

Крамаренко Дмитро Павлович – кандидат технічних наук, доцент, Державний заклад «Луганський національний університет імені Т. Шевченка», доцент кафедри технологій виробництва і професійної освіти; м.Старобільськ, Україна; kramarenko_dp@ukr.net.

Dmytro Kramarenko – Ph. D., Docent, Associate Professor, Department of production technology and vocational education, Lugansk Taras Shevchenko National University, the City of Starobils'k, Ukraine; e-mail: kramarenko_dp@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Крамаренко, Д. П. Дослідження впливу добавок гідробіонтів і молочної кислоти на газоутворюючу здатність зернової суміші для хлібобулочних виробів / **Д. П. Крамаренко** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017 – № 53 (1274). – С. 89-94. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.14.

Please cite this article as:

Kramarenko, D. Research of the effect of hydrobionts and lactic acid adjuncts on the gassing power of grain mixture for baked goods. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 89–94, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.14.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Крамаренко, Д. П. Исследование влияния добавок гидробионтов и молочной кислоты на газообразующую способность зерновой смеси для хлебобулочных изделий / **Д. П. Крамаренко** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 89-94. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.14.

АННОТАЦИЯ Стаття присвячена дослідженню впливу добавок гідробіонтів і молочної кислоти на газообразующую способность зернової суміші для хлібобулочних виробів. Як свідчать отримані дані в якості джерел молочної кислоти при ферментації зернової суміші найбільш ефективними на процес газообразования оказались концентрат молочно-кислої закваски і підсирної молочної сироватки, образцы с использованием которых имеют скорость газообразования 11,73 см³/мин и 10,56 см³/мин соответственно. Максимумы газообразования находятся в интервале 15-25 минут и 50-70 минут. Все исследованные добавки гидробионтов способствуют интенсификации процесса брожения теста и растаивания тестовых заготовок вследствие обогащения теста биологически активными соединениями, что приводит к активизации жизнедеятельности дрожжевых клеток. Наиболее эффективно влияет на скорость газообразования добавка гидролизата из моллюсков, которая повышает ее на 22,66-26,01% в сравнении с контролем. Добавка цистозеры повышает общую скорость газообразования на 19,35-22,98% а добавка ряски на 12,68-16,56%.

Ключевые слова: хлебобулочные изделия; гидробионты; зерновая смесь; газообразование; молочная кислота.

Поступила (received) 26.11.2017

УДК 666.9

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.15

СИНТЕТИЧНІ НАНОКРИСТАЛІЧНІ КАЛЬЦІЙФОСФАТНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВОСПОВНЕННЯ ДЕФЕКТІВ КІСТКОВИХ І НЕСТАЧІ М'ЯЗОВИХ ТКАНИН ТА ЇХ СИНТЕЗ

С. П. КРИВІЛЬОВА

кафедра хімічної техніки і промислової екології, НТУ «ХПІ», м. Харків, УКРАЇНА
email: spkri@ukr.net

АНОТАЦІЯ Виконано оцінку можливості використання нанокристалічних матеріалів кальційфосфатного складу для заповнення дефектів кісткових тканин та у якості неорганічних наповнювачів композиційних матеріалів для восповнення нестачі м'язових тканин. Визначено склад кальційфосфатних матеріалів та оптимальне співвідношення компонентів. Встановлено, що біокераміка може бути отримана термообробкою при температурі 1100 – 1200 °С суміші нанокристалічних порошків попередньо синтезованих компонентів. Виявлено позитивний вплив домішки стеарату магнію на низькотемпературну активацію процесу синтезу нанокристалічних структур. Методами електронної мікроскопії та атомно-емісійного спектрального аналізу досліджено мікроструктури матеріалів і динаміку концентрації мікро- і мікроелементів в органах і тканинах в процесі їх резорбції in vivo. Встановлено, що за своїми технічними і біологічними властивостями ці матеріали можуть бути використані для поповнення дефектів кісткових та нестачі м'язових тканин.
Ключевые слова: синтетичні нанокристалічні матеріали; біорезорбція; кальційфосфати; електронна мікроскопія; восповнення дефектів; атомно-емісійний спектральний аналіз

SYNTHETIC NANOCRYSTALLINE CALCIUM PHOSPHATE MATERIALS FOR FACING DEFECTS OF BONE AND INSUFFICATION OF MUSCULAR TISSUE AND THEIR SYNTHESIS

S. KRIVILEVA

Department of "Chemical Technics and Industrial Ecology" NTU "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT An assessment was made of the possibility of using nanocrystalline materials of calcium phosphate composition to fill defects in bone tissues and as inorganic fillers of composite materials to fill the lack of muscle tissue. Optimum compositions and firing temperatures of synthetic nanocrystalline materials have been determined which have a controlled rate of bioresorption, increased resistance to dissolution by body fluids, and also with controlled pathways for the withdrawal of metabolites. It is established that bioceramics can be obtained at a temperature of 1100 - 1200 °C of a mixture of nanocrystalline powders of previously synthesized components: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$. A positive effect of the $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ impurity on low-temperature activation of the synthesis of nanocrystalline structures. Specific features of the process of bioresorption of the developed calcium phosphate materials have been established. Changes in the surface of samples after in vivo tests by electron microscopy were studied. The dynamics of the content of metabolites of synthesized materials and microelements in organs and tissues in vivo is established. An increase in the calcium content in the kidneys and liver of experimental animals was detected. This indicates the ways of withdrawal of bioresorption products. It is determined that synthesized materials are promising for tissue engineering. Due to their chemical composition and biological properties, they can be used to fill defects in bone tissues and as inorganic fillers of fillers to compensate for the lack of muscle tissue. The introduction of the developed technology will help solve the problem of providing modern materials with restorative surgery. At the same time, this will improve the quality of life of a large number of people with pathological or age-related loss of muscle tissue or skeletal tissue.

Keywords: synthetic nanocrystalline materials; bioresorption; calcium phosphate; atomic-emission spectral analysis; engineering of fabrics; electron microscopic analysis.

Вступ

Неухильне зростання попиту на штучні заміники біологічних тканин у всьому світі пов'язано не тільки зі збільшенням кількості аварій і катастроф і необхідністю заміни втрачених в цих катастрофах та аваріях органів, але і зі збільшенням тривалості життя і в наслідок цього – з загальним старінням населення.

У найближчі роки очікується масове збільшення кількості людей похилого і старечного віку. Коли в них почнуть проявлятися дефекти кістково-суглобової системи (а зазвичай це починається після 60-ти років), це призведе до різкого

збільшення кількості пацієнтів, що потребують допомоги спеціалістів відновлювальної хірургії.

Людство чекає майже епідеміологічне збільшення кількості людей, яким буде необхідно восповнення дефектів різних відділів кістково-суглобової системи або ж повної заміни її пошкоджених ділянок. Постає питання підвищення якості життя величезної кількості людей. Тому попит на матеріали, що здатні використовуватися в якості заміників пошкоджених кісткових тканин і для поповнення нестачі м'язових тканин, що втрачені через перебіг того чи іншого патологічного процесу, а тому мають бути відновлені, буде неухильно зростати.

Стрімке старіння населення вже призвело до бурхливого розвитку вікової медицини і відновлювальної косметології. В цій галузі теж очікується значне збільшення попиту на відновлювальні процедури і як слідство, потреба в матеріалах для них. Наприклад, для пацієнтів старшої вікової категорії характерні суттєві втрати м'яких тканин. Тому попит на матеріали, які здатні відновити втрачені об'єми м'яких тканин, буде зростати.

Сучасна біоінженерія зробила величезний крок вперед у напрямку створення штучних замінників пошкоджених тканин [1]. Головною їх особливістю є здатність на протязі тривалого часу без суттєвих негативних наслідків знаходитись у корозійно-агресивному середовищі живого організму і в тій чи іншій мірі восновнювати дефекти кістково-суглобової системи [2,3]. Але матеріали, які б повною мірою відповідали всім вимогам не гірше за свої природні аналоги [4], все ще не створені. Їх створення - складна матеріалознавча проблема, яка може бути вирішена тільки на стику декількох наук: хімії, медицини і матеріалознавства.

Але крім неї необхідно вирішити ще і соціальну проблему – доступності сучасних матеріалів останнього покоління. Сьогодні переважна більшість розроблених біоматеріалів мають статус експериментальних з усіма юридичними наслідками, що випливають з цього факту. Саме через це всі вони дорого коштують у застосуванні. Знизити їх ціну до прийнятної для масового попиту рівня законодавчим шляхом (з юридичної точки зору) неможливо. Кардинальне зниження собівартості можливе тільки при переході на поточне виробництво потужними фармацевтичними концернами (натомість випуску малими партіями в окремих дослідницьких лабораторіях). Це зробить доступними сучасні матеріали і технології широким верствам населення, включаючи людей літнього віку, і дозволить таким чином вирішити цю актуальну проблему соціальної екології і відновлювальної хірургії, яка постане перед людством у найближчі роки.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Сучасне біоматеріалознавство здатно запропонувати відновлювальній хірургії широкий спектр матеріалів – від металів (у тому числі зі спеціальних покриттям), керметів, композиційних матеріалів на основі високомолекулярних сполук до оксидної скло- і біокераміки, гелів, цементів і спецматеріалів для адресної доставки специфічних медикаментів у проблемні зони [5 - 9]. Всі вони прийшли на заміну аутоімплантатам, використання яких поступово знижується через певні труднощі, які пов'язані з їх обмеженими розмірами, ризиком неконтрольованої резорбції, а отримання - з нанесенням додаткової травми. Не зважаючи на те, що з біологічної точки зору вони є ідеальним матеріалом

для імплантатів, вони не можуть бути використані у людей з системними порушеннями кісткової системи, похилого віку і дітей. Ксеноімплантати від донорів та спецдонорів, які здатні привносити з собою аутоімунні пошкодження і інфекції (незважаючи на сучасні методи консервації) вже майже не мають майбутнього.

У напружених областях скелету знайшла своє використання інертна біокераміка на основі корунду і діоксиду цирконію.

Унікальну біологічну сумісність по відношенню до тканин організму виявляють матеріали на основі фосфатів кальцію [10]. Саме вони у останні два десятиліття знайшли широке використання у відновлювальній хірургії кістково-суглобової системи і хірургічній стоматології [11-16]. Основним видом фосфатно-кальцієвої кераміки, що сьогодні використовується, є остеопластичні матеріали на основі гідроксилапатиту і трьохкальцієвого фосфату. Ультрадисперсний біогенний гідроксилапатит, склад якого відповідає формулі $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$, є неорганічною складовою кісткової тканини і тканини зубів людини. Широкий спектр вітчизняних і закордонних досліджень присвячений розробці біокерамічних матеріалів на основі гідроксилапатиту біогенного походження, отриманого з бичачої кістки, з кісток свиней, з коралів, з шкарлупи курячих яєць [17-18]. На ринку представлений, наприклад, «Bio-Oss» (Geistlich, Швейцарія), отриманий з бичачої кістки, і гідроксилапатит, отриманий з кісток свиней виробництва Ізраїлю. Вітчизняні розробки, що стосуються матеріалів з попелу кісток тварин, досягли досить приголомшливих успіхів по відтворенню не тільки новітньої кістки, але і кровоносних судин і кісткового мозку [19]. Особливістю структури всіх цих гідроксилапатитів є щільно упаковані кристали і мікропориста поверхня, яка уповільнює їх біорезорбцію і остеорепаративні процеси. Але всім цим матеріалам притаманна така особливість, як алергенний відклик. Це створює досить значні ризики для при їх використанні. Окрім того, завадати їх масовому використанню можуть певні упередження, в першу чергу релігійні. Тому у хірургії кістково-суглобової системи людини і у відновлювальній хірургії все ширше використовують синтетичні нанокристалічні кальційфосфатні матеріали різного складу. З усіх кальційфосфатних матеріалів саме матеріали на основі апатитів і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ виявляють унікальну біологічну сумісність по відношенню до всіх тканин організму. Реакція гіперчутливості на введення синтетичних матеріалів на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ розвивається менш ніж у 0,8 % популяції. З цієї причини вони є найважливішими компонентами біоматеріалів, що застосовуються у відновлювальній хірургії. З [20-22] відомо, що матеріали на основі гідроксилапатиту, розмір кристалів яких складає від 10 до 500 мкм є не тільки остеоіндуктивними; вони також сприяють формуванню фібробластів – дермальних волокон, а також кровоносних судин. Метаболітами

гідроксиапатиту є іони кальцію і фосфору, які в нормі завжди містяться в організмі. Імпланти з керамічних матеріалів, що містять гідроксиапатит, при випробуваннях як *in vitro*, так і *in vivo*, показали мінімальні запальні реакції або їх відсутність, а також мінімальні запальні реакції або їх відсутність, а також відсутність системної токсичності [23-25].

Одним з перших клінічних застосувань гідроксиапатиту було його використання у якості трансплантатів для регенерації кісток і застосування в стоматології. Сьогодні $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ використовується в ортопедичній хірургії у якості кісткового цементу і при травмах у щелепно-лицевій хірургії [29]. Наповнювачі на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ використовуються при нетриманні сечі і для лікування міхурово-сечовивідникового рефлюксу [30, 31], при ларінгеальній недостатності [32], при аугментації голосових зв'язок [33], і навіть при компресійних переломах хребта [34].

Кальційфосфатні матеріали на основі гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і трьохкальцієвого фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ знаходять застосування і у якості імплантатів для м'яких тканин. Порожнини, що залишаються після виділення патологічно змінених м'язових тканин, необхідно заповнювати матеріалами, які є сумісними з прилеглими живими тканинами, що залишилися, і сприяють відновленню організму в найкоротші терміни. Для цих цілей використовують біокерамічні матеріали на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і домішок, що призначені для додання їм антимікробних властивостей, наприклад з колоїдним сріблом або такі, в яких іони кальцію заміщені сріблом [35]. Різке збільшення чисельності людей похилого віку призвело до бурхливого розвитку вікової медицини. Її пацієнтами стають переважно здорові люди похилого віку з відповідними віковими пошкодженнями м'язових тканин, що поступово втрачають об'єми. Для відновлення і збільшення об'єму непошкоджених м'язових тканин у віковій медицині широко використовується ін'єкційні дермальні наповнювачі. Ідеальними неорганічними імплантатами для м'яких тканин є ті, які не викликають алергічних реакцій, мають високу біосумісність з живими тканинами, є довговічними і не мають нахилу до мігрування в організмі. Практично всім цим вимогам відповідають все ті ж кальційфосфатні синтетичні матеріали оскільки відомо, що при підшкірному введенні синтетична кальційфосфатна кераміка на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ є біосумісною [21]. Реакція гіперчутливості на введення матеріалів на основі ГА розвивається менш ніж у 0,8 %. Але використання цих матеріалів не є абсолютно безпечним. Чим більше термін перебування імплантованого матеріалу в організмі, тим вище ймовірність виникнення ускладнень. Справжня поширеність несприятливих наслідків від їх застосування невідома, оскільки багато ускладнень залишаються незареєстрованими [24].

На сьогоднішній день на ринку представлено більш 200 дермальних наповнювачів [22]. Всі вони біологічно руйнуються і мають тривалість дії в середньому 6 - 18 місяців. Самий тривалий термін перебування в організмі мають дермальні філери з неорганічними наповнювачами на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і молочної кислоти, які є незворотніми (тобто вони не мають протидоту і при невдалому результаті не можуть бути нічим зруйновані). Ці філери мають високу в'язкість і вводяться в глибокі шари дерми для відновлення або збільшення обсягу м'яких тканин обличчя [26-28, 32]. Основним компонентом дермальних філерів є частки (мікросфери) синтетичного гідроксиапатиту діаметром від 25 до 45 мкм, що знаходяться в гелі-носії, який в основному складається з гліцерину. Структура гелю формується шляхом додавання невеликої кількості карбоксиметилцелюлози [2]. Для підтримки оптимального рівня pH використовується фосфатний буфер. Мікросфери гідроксиапатиту утворюють каркас, навколо якого фібробласти регенерують колагенові волокна, які поступово замінюють гелі-носії, що біодеградує [22, 36]. Усі дермальні наповнювачі викликають реакції м'яких тканин і фіброз [23]. Мікросфери $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (при введенні в дерму) стимулюють роботу фібробластів, забезпечуючи синтез колагену. Вони утворюють своєрідний каркас, навколо якого формується новий дермальний матрикс.

Біокерамічні матеріали на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ є речовинами, що біорезорбують. Продукти їх біорезорбції слідує тим же шляхом метаболізму, що і кісткові осколки, які утворюються при загальних переломах кісток: макрофаги поступово руйнують частинки кальційфосфатного матеріалу з утворенням іонів кальцію і фосфора, які є метаболітами гідроксиапатиту і завжди містяться в організмі. Згодом продукти розпаду неорганічного наповнювача повністю виводяться з організму. Цей процес відбувається до тих пір, поки не досягне повного фагоцитозу [2].

Взагалі процес резорбції кісткової тканини здійснюється остеокластами, які гідролізують білковий матрикс і розчиняють мінеральну складову живої кістки. Так само остеокласти розчиняють і імплантовані матеріали. Після фази резорбції і реверсії (яка є перехідним періодом) остеобласти заново образують немінералізований органічний матрикс нової кістки (остеоїд), який поступово мінералізується. Але на сьогоднішній день навіть достійменно невідомо, чи кристалізується біогенний апатит у місці росту кістки відразу, чи це відбувається послідовно через кристалізацію однієї чи декількох провідних фаз.

З моменту початку використання кальційфосфатних матеріалів у медицині підхід до їх використання змінився. Прийнята сьогодні регенераційна концепція передбачає, що біоматеріали виконують роль активного джерела елементів,

необхідних для побудови кісткової тканини [16]. Такий підхід вимагає певної швидкості процесу біорезорбції і накопичення метаболітів якому-небудь «депо» в організмі як бази для формування нової кістки. Від матеріалів для восповнення нестачі м'язових тканин, навпаки, вимагається стала і підвищена стійкість до розчинення тканинними рідинами організму. Це викликає необхідність розробки матеріалів з регульованою кінетикою розробції і керованим рухом їх метаболітів.

Біорезорбція і мінеральної складової кісткової тканини, і синтетичних біоматеріалів, як і весь цикл ремоделювання живої кістки - дуже складний процес, що здійснюється особливими клітинами. Він залежить від рН середовища і одночасно регулюється концентрацією статевих гормонів, щитовидної залози, метаболітів вітаміну D, інсуліну, залежить від віку та стану організму і т.і. Сьогодні розробники здебільшого замінюють дослідження біорезорбції матеріалів остеокластами в *in vivo* (в умовах живого організму) вивченням їх розчинності *in vitro* у модельних середовищах (в замкнутій системі чи при імітації відкритої системи), наприклад, у слабокислому розчині з рН 5,5 [16], хоча це є тільки першим наближенням. *In vitro* у процесі резорбції не беруть участь остеобласти, відрізняється швидкість і інтенсивність процесу, неможливо вивчити динаміку фонду мікроелементів в органах та тканинах, визначити шляхи виводу з організму того чи іншого продукту біорезорбції і повною мірою оцінити вплив імплантованого матеріалу на стан організму. Тому необхідною умовою розробки ефективних біоматеріалів з регульованою швидкістю біорезорбції, які відповідають вимогам, що ставляться до них рівнем сучасного біоматеріало-знавства, є вивчення цього процесу на піддослідних тваринах.

Ціль та задачі дослідження

Цілью цього дослідження є розробка синтетичних нанокристалічних кальційфосфатних матеріалів з регульованою кінетикою біорезорбції і оцінка можливості їх використання для восповнення дефектів кісткових тканин і нестачі м'язових тканин у відновлювальній хірургії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити **наступні задачі**:

Визначити оптимальні склади і температури випалу синтетичних нанокристалічних матеріалів як з регульованою швидкістю біорезорбції, так і з підвищеною стійкістю до розчинення тканинними рідинами організму, і керованими шляхами виводу метаболітів.

Дослідити біорезорбцію розроблених кальційфосфатних матеріалів шляхом вивчення зміни поверхні зразків після випробувань *in vivo* за допомогою електронної мікроскопії.

Дослідити накопичення метаболітів розроблених кальційфосфатних матеріалів в організмі

(як бази для формування нової кістки), а саме вивчити динаміку вмісту мікроелементів в органах і тканинах (в серці, нирках, печинці, легенях, головному мозку, та селезінці) піддослідних тварин.

Матеріали та методи дослідження

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання

У представленому дослідженні були використані нанопорошки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, які були власноруч синтезовані. Для цього використовували $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaF_2 марок «х.ч.» і «ч.д.а.», пентоксид фосфору у вигляді ортофосфорної кислоти марки «ч.д.а.», стеарат магнію $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (ТУ 6-09-16-1533-90) вода дистильована (ГОСТ 6709-72).

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ отримували з розчинів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і H_3PO_4 в дистильованій воді шляхом їх перемішування впродовж 8 годин і витримки впродовж 170 годин при кімнатній температурі для старіння, забезпечуючи досягнення співвідношення $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{PO}_4^{3-}) = 1,67$.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ високої чистоти синтезували з H_3PO_4 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марок «ч.д.а.» і «х.ч.» в твердій фазі шляхом триазового випалення таблетованих сумішей при температурі 1150 – 1250 °С з витримкою впродовж 2 годин і проміжним подрібненням при багатоступінчастому підйомі температури із швидкістю 120 – 150 °С в годину.

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ отримували з CaF_2 і попередньо синтезованого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у твердій фазі випаленням у температурному діапазоні 1200 – 1250 °С з витримкою впродовж 3 годин з подальшим подрібненням.

Для формування зразків використовували гідравлічний прес TP 20/40/60-2d і сталі пресформи. Для спікання зразків використовували високотемпературну камерну піч з Si-C нагрівачами, з повітряною атмосферою. Для контролю температур використовували платино-родієві термопари ПП-10th,90-Rt.

Фазовий склад матеріалів контролювався методом рентгенофазового аналізу на установках «Drone-3» і «Drone-3». Для вивчення динаміки вмісту мікроелементів в органах та тканинах піддослідних тварин (внаслідок біорезорбції кераміки) використовували спектрометр «Сатурн-1». Петрографічні дослідження проводили на поляризаційному мікроскопі МІН-8.

Відкриту поруватість і щільність зразків визначали гідростатичним зважуванням відповідно до ГОСТ 2409-95. Міцність на вигін визначали стандартним методом відповідно до ДСТУ 3716-98. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа мікроскопі Carl Zeiss, Германия.

4. 2. Методика визначення показників властивостей

Співвідношення Ca/P в пробах при синтезі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ контролювали за допомогою

хімічного аналізу. Усереднювання шихт проводили гомогенізацією у барабані кулькового млина або розтиранням у ступці. Формування зразків циліндричної форми проводили методом одноосного одно- та двостороннього холодного пресування при тиску 50 – 200 МПа. Фазовий аналіз вихідних матеріалів, прокурсорів і отриманої кальційфосфатної кераміки, а також фазовий склад поверхні після випробувань *in vivo* контролювали методом рентгенофазового аналізу (на установках «Drone-2» і «Drone-3»; розшифровка здійснювалась по довідкових таблицях ASTM на зразках препаратів вигляді пігулок діаметром 10 мм і завтовшки 2 мм. Мінералогічний склад при отриманні вихідних кальційфосфатних матеріалів, морфологію і розмір часток після випалу, характер поверхні зразків після випробувань *in vivo* визначали за допомогою електронномікроскопічних досліджень методом двохступневих самовідтінених целюлозо-вугільних реплік та реплік із добуванням, електронографії та мікродіфракції.

Відкрити поруватість і щільність зразків визначали гідростатичним зважуванням відповідно до ГОСТ 2409-95. Міцність на вигін визначали стандартним методом відповідно до ДСТУ 3716-98. Випробування тріщиностійкості проводили на випробувальній машині на зразках з прямим боковим надрізом при швидкості навантаження 0,5 мм/хв.

Визначення рівня резорбції розроблених матеріалів проводили *in vivo*. Для цього їх імплантували піддослідним тваринам на срок до 28 діб всередину очеревини; після чого матеріали доставали з очеревини і вивчали втрати маси, після чого двічі промивали, висушували і вивчали методом вугільних реплік.

Вивчення динаміки вмісту мікроелементів в органах та тканинах піддослідних тварин проводили атомно-абсорбційним методом (на спектрометрі «Сатурн-1») на безпородних самцях білих щурів масою 250 - 300 г, яким ці матеріали були імплантовані на срок від 7 до 28 діб всередину очеревини і які отримували його перорально у дозі 300 мг/кг ваги. Вивчали вміст Cu, Zn, Mg, K, Na, Ca, Fe, P серці, нирках, печинці, легенях, головному мозку, та селезінці.

Результати отримання показників

Результати хімічного аналізу продуктів синтезу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ показали, що співвідношення Ca/P в пробах близьке до стехіометричного (1,67). За даними аналізів продукт синтезу є нанокристалічним гідроксилапатитом і характеризується розміром кристалів від 25 до 60 нм. В процесі синтезу було визначено, що для синтезу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ високої чистоти не підходить $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки «ч» (комерційний продукт, присутній на ринку), який містить побічні фази, бо це призводить до появи небажаних домішок у його складі. Показана необхідність попереднього

синтезу трьохкальцієвого фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ високої чистоти; це може бути забезпечено використанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марок «ч.д.а.» або «х.ч.» і ортофосфорної кислоти тієї ж кваліфікації. Визначено оптимальне співвідношення компонентів з урахуванням летючості сполучень фосфору, що використовуються, і режими термообробки шихт. Результати РФА свідчили, що продуктами синтезу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ є монофазними нанокристалічними матеріалами високої чистоти.

З метою розробки кальційфосфатної кераміки з регульованою кінетикою біорезорбції були синтезовані кальційфосфатні матеріали на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і домішок $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ і $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ при різних співвідношеннях компонентів (у діапазоні 3 - 60 мас. %). Їх формували холодним ізостатичним пресуванням при тиску 120 - 200 МПа і термообробляли в діапазоні температур 1150 - 1200 °С.

Рентгенографування проб зразків показало, що основними кристалічними фазами в них є $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; підвищення вмісту $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ понад 10 мас. % в окремих випадках призводило до появи ліній періклазу. Встановлено, що при прискореному охолодженні змінюються загальна тривалість і темп кристалізації, а також температура початку кристалізації різних верств зерен і відносна кількість фазових складових препаратів.

Встановлені залежності фізико-хімічних властивостей зразків кальційфосфатних матеріалів від їх складу і температури показали, що міцність на стиснення зразків підвищується з підвищенням вмісту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ майже до 50 МПа для деяких зразків, але на тріщиностійкість у повітрі це майже не впливає. Але у вологому корозійно-агресивному середовищі живого організму міцність зразків матеріалів таких складів вище, що обумовлено їх меншою біорезорбцією.

Мінералогічний склад зразків матеріалів визначали методом двохступневих самовідтінених целюлозовугільних реплік. На рис. 1 і 2 наведені електронномікроскопічні фотографії мікроструктури матеріалів на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ оптимальних (з точки зору біосумісності і фізико-механічних властивостей) складів, які були випалені при 1200 °С.

Для визначення рівня біорезорбції розроблених матеріалів їх імплантували піддослідним тваринам на срок до 28 діб всередину очеревини. Втрати маси при цьому склали 0,1 – 1,38 мас. % для матеріалів на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і майже в 3 – 4,5 рази вище для матеріалів на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Домішки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ суттєво знижували втрати маси майже у всьому діапазоні концентрацій. Біорезорбцію розроблених кальційфосфатних матеріалів досліджували шляхом вивчення за допомогою електронної мікроскопії зміни поверхні зразків після їх випробувань *in vivo*. Для цього розроблені матеріали були імплантовані безпородним білим щурам вагою 250 - 300 г на срок від

7 до 28 діб всередину очеревини. На рис. 3 – 8 представлені мікроструктури матеріалів після 7, 14, 21 і 28 діб випробувань *in vivo*. Після цього було досліджено накопичення метаболітів розроблених кальційфосфатних матеріалів в організмі, які можуть розглядатися у якості бази для формування нової кістки. Було вивчена динаміка вмісту мікроелементів (Cu, Zn, Mg, K, Na, Ca, Fe, P) в органах і тканинах (серці, нирках, печинці, легенях, головному мозку, селезінці) піддослідних тварин, яким була імплантована біокераміка. Динаміка фонду мікроелементів у піддослідних тварин наведена у табл. 1. Було проведено повний комплекс медико-біологічних досліджень кальційфосфатних матеріалів, що були синтезовані за раніш описаними методами [37,38].

Обговорення результатів дослідження

Аналіз мікроструктури синтезованих кальційфосфатних матеріалів виявив, що всі образці характеризуються однорідною мелкозернистою мікроструктурою. Зразки обох складів (і на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, і на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) мають невелику рівномірну розподілену поруватість. Аналіз параметрів мікроструктури матеріалів показує, що використання $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і стеарату магнію $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (ТУ 6-09-16-1533-90) дозволяє досягти поставленої мети – сформувати рівномірну зернисту структуру зі зниженою схильністю до межкристалічної корозії в фізіологічному середовищі в цілому і в міжфазному шарі. Отримана нанокристалічна структура матеріалів забезпечує їх поліпшені механічні і остеointегративні властивості у порівнянні з великокристалічним біокерамічним матеріалом.

Отримані результати визначення показників фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів вказують на загальну тенденцію зростання уявної щільності і зниження відкритої поруватості зразків з підвищенням температури випалу і вмісту $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, і як наслідок – зниження швидкості біорезорбції.

Аналіз мікроструктури зразків матеріалів на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ показує, що вони мають дрібнокристалічну рівномірнотзернисту структуру (рис. 2). На деяких зразках спостерігаються межзернові тріщини, що закінчуються мікропорами. Коломофна маса, що немає форми, відсутня. Увесь об'єм зразка заповнений щільною структурою. Кристали матеріала, який випалювали при 1200 °С, мають більш чітку кристалографічну органку порівняно з тим матеріалом, який випалювали при 1100 – 1150 °С. На структурі зразків матеріалів основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ видно ділянки зі ступенями росту на кристалах, які мають прихованоблочну структуру (рис.1).

Забезпечення необхідної кінетики розробки рідинами організму може бути отримано збільшенням

вмісту іонів магнію в структурі матеріалу, а саме синтезом керамічних кальційфосфатних матеріалів, що містять іони Mg^{2+} (оскільки зниження вмісту магнію в кістковій тканин завжди призводить до апластична порушень). Однак це завдання ускладнюється тим що магній дестабілізує структуру гідроксиапатиту сприяючи кристалізації $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Синтезовані матеріали були імплантовані безпородним білим щурам на срок від 7 до 28 діб всередину очеревини. Як видно з наведених фотографій (рис. 3 – 8), швидкість біорезорбції помітно відрізняється: для матеріалів на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ вона значно перевищує швидкість біорезорбції матеріалів на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: вже після 7 діб знаходження в організмі піддослідних тварин мікроструктура матеріала де що змінюється: на поверхні з'являються окремі дрібні ямки розчинення, деякі мікротріщини розширюються (рис. 3). Для матеріалів на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ скільки небудь помітні зміни мікроструктури з'являються тільки після 28 діб їх перебування в організмі піддослідних тварин. На цей час мікроструктура матеріалу на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ кардинально змінюється: окремі дрібні ямки глибшають і покривають всю поверхню. Мікротріщини значно розширюються і зливаються, що є свідством резорбції матриксу.

Отримані результати визначення показників втрати маси розробленими матеріалами вказують на загальну тенденцію зменшення показників втрати маси і зниження швидкості біорезорбції у зв'язку зі збільшенням дисперсності їх структури, кількості кристалів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ і іонів Mg^{2+} у структурі матеріалу.

Вивчення динаміки фонду мікроелементів у піддослідних тварин виявило зміну їх динаміки. Так, матеріал на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ підвищує вміст Cu, An, Mg, і Ca у печинці; в нирках – Zn; у головному мозку Zn і Na; в легенях – Zn і Ca; в селезінці – Mg і Fe; знижує в серці вміст Ca, а в нирках, легенях і головному мозку – Mg. Причому значно більш інтенсивно, ніж матеріал на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, який теж підвищує вміст Cu, An, Mg, і Ca у печинці; в нирках – Zn; у головному мозку Zn і Na; в легенях – Zn і Ca; в селезінці – Mg і Fe; знижує в серці вміст Ca, а в нирках, легенях і головному мозку – Mg. У більшості випадків спостерігалось підвищення вмісту мікроелементів у всіх органах і тканинах, що, ймовірно, пов'язано з інтенсивною біорезорбцією імплантованих матеріалів. Виявлене значне підвищення вмісту кальцію у нирках і печинці піддослідних тварин свідчить про головні шляхи виведення продуктів біорезорбції – через нирки і печінку. Підвищення вмісту мікроелементів у всіх органах і тканинах могло бути і однією з причин активації ферментів, що беруть участь у окислювально-відновлювальних процесах організму, яка спостерігалась при імплантації розроблених матеріалів.

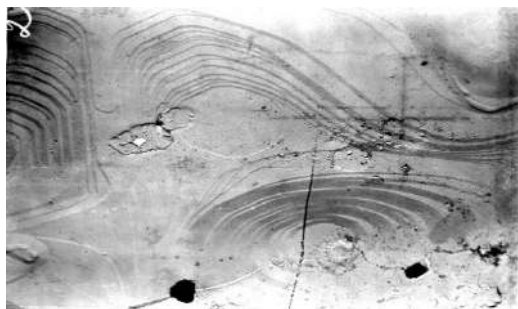


Рис. 1 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ після термообробки при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\times 32000$.

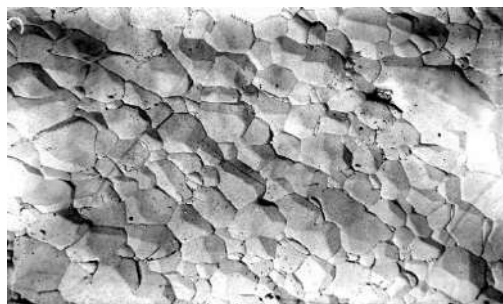


Рис. 2 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ після термообробки при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\times 32000$.



Рис. 3 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ після 7 діб випробувань *in vivo*, $\times 32000$.

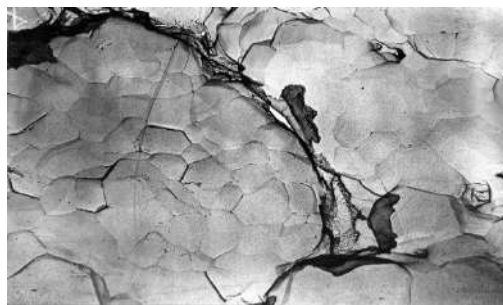


Рис. 4 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ після 14 діб випробувань *in vivo*, $\times 32000$.



Рис. 5 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ після 21 діб випробувань *in vivo*, $\times 32000$.

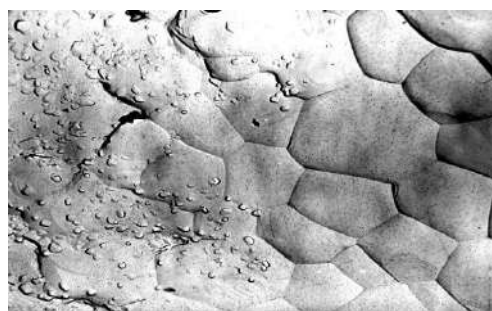


Рис. 6 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ після 21 діб випробувань *in vivo*, $\times 32000$.

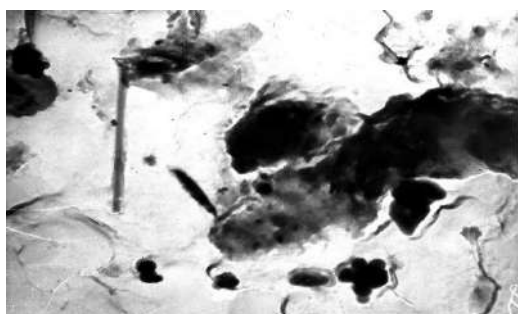


Рис. 7 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ після 28 діб випробувань *in vivo*, $\times 32000$.



Рис. 8 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ після 28 діб випробувань *in vivo*, $\times 32000$.

Таблиця 1 – Дослідження динаміки фонду мікроелементів при імплантації біокераміки in vivo

№	Матеріал	Орган	Мікроелементи, М + m , усл. од. екст.			
			Cu	Zn	Mg	K
1	1	Серце	0,454 ± 0,043	0,554 ± 0,662	8,941 ± 0,056	135,357 ± 88,21↓
2	2		0,498 ± 0,048	0,763 ± 0,091	0,992 ± 0,057	144,813 ± 5,614↓
3	3		0,428 ± 0,036	0,472 ± 0,033	1,128 ± 0,123	149,288 ± 7,33
4	1	Печінка	0,762 ± 0,140 ↑	1,904 ± 0,220 ↑	2,034 ± 0,201 ↑	133,21 ± 6,814↑
6	2		0,717 ± 0,058 ↑	2,242 ± 0,160 ↑	1,664 ± 0,152	40,415 ± 7,212↑
7	3		0,576 ± 0,028 ↑	1,304 ± 0,083	1,687 ± 0,125	28,731 ± 3,522
8	1	Нирки	0,184 ± 0,012	1,090 ± 0,079	0,746 ± 0,046	133,216 ± 6,415
9	2		0,191 ± 0,017	0,988 ± 0,091	0,712 ± 0,051	139,573 ± 8,917
10	3		0,214 ± 0,014	0,801 ± 0,066	1,169 ± 0,082	123,570 ± 7,850
11	1	Мозок	0,253 ± 0,032	1,215 ± 0,051 ↑	0,650 ± 0,052 ↓	128,413 ± 5,914
12	2		0,188 ± 0,011	1,131 ± 0,069 ↑	0,659 ± 0,059 ↓	132,562 ± 9,718
13	3		0,241 ± 0,029	0,677 ± 0,061	0,770 ± 0,061	111,295 ± 5,301
14	1	Легені	0,188 ± 0,015	0,834 ± 0,068 ↑	0,515 ± 0,090 ↑	138,496 ± 8,311
15	2		0,169 ± 0,022	0,721 ± 0,091 ↑	0,272 ± 0,021 ↓	140,215 ± 5,413
16	3		0,173 ± 0,009	0,599 ± 0,039	0,353 ± 0,025	115,706 ± 6,317
17	1	Селезінка	0,191 ± 0,080	0,556 ± 0,065	1,887 ± 0,156	129,314 ± 7,516
18	2		0,204 ± 0,075	0,599 ± 0,028	1,111 ± 0,074 ↑	133,418 ± 6,841
19	3		0,268 ± 0,013	0,494 ± 0,040	0,943 ± 0,090	124,802 ± 8,315
№	Матеріал	Орган	Мікроелементи, М + m , усл. Од. екст.			
			Na	Ca	Fe	P
1	1	Серце	61,357 ± 4,170↓	0,628 ± 0,086 ↓	15,821 ± 1,161↓	35,357 ± 0,821 ↓
2	2		90,720 ± 3,138↑	0,655 ± 0,060 ↓	16,716 ± 0,792↓	44,813 ± 0,514 ↓
3	3		79,911 ± 3,497	0,739 ± 0,557	17,101 ± 1,365	49,288 ± 7,33
4	1	Печінка	95,298 ± 12,76↑	0,876 ± 0,111 ↑	32,463 ± 2,360↑	133,21 ± 6,814↑
6	2		147,29 ± 11,70↑	0,995 ± 0,072 ↑	31,720 ± 3,138↑	40,415 ± 7,212↑
7	3		83,876 ± 3,497	0,335 ± 0,033	33,400 ± 3,191	28,731 ± 3,522
8	1	Нирки	117,27 ± 12,20↑	0,885 ± 0,140	25,961 ± 6,324↑	133,216 ± 6,415
9	2		120,60 ± 9,992↑	0,896 ± 0,082	16,678 ± 3,388	139,573 ± 8,917
10	3		94,886 ± 3,926	0,932 ± 0,120	16,763 ± 2,324	123,570 ± 7,850
11	1	Мозок	112,03 ± 7,861↑	0,964 ± 0,061	11,815 ± 0,934	128,413 ± 5,914
12	2		100,94 ± 4,774↑	0,830 ± 0,131	11,366 ± 2,362	132,562 ± 9,718
13	3		74,946 ± 6,828	0,999 ± 0,185	12,676 ± 1,341	111,295 ± 5,301
14	1	Легені	114,431 ± 20,63	1,615 ± 0,224 ↑	28,560 ± 4,396	138,496 ± 8,311
15	2		114,755 ± 4,14	1,533 ± 0,264 ↑	19,625 ± 1,651	140,215 ± 5,413
16	3		98,895 ± 7,44	1,170 ± 0,091	23,126 ± 1,885	115,706 ± 6,317
17	1	Селезінка	69,78 ± 16,418↓	0,365 ± 0,042	48,596 ± 2,114	129,314 ± 7,516
18	2		96,253 ± 23,388	0,474 ± 0,037	79,886 ± 5,321	133,418 ± 6,841
19	3		106,188 ± 3,911	0,416 ± 0,029	52,871 ± 7,719	124,802 ± 8,315

Примітки до таблиці 1: 1 – матеріал на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 2 - матеріал на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 3 – контроль
 ↑ - збільшення показника ($P > 0,05$), ↓ - зменшення показника ($P < 0,05$)

Проведення повного комплексу медико-біологічних досліджень розроблених матеріалів оптимальних складів виявило відсутність будь-яких негативних реакцій в прилеглих тканинах і специфічних віддалених наслідків впливу. Тому вони можуть бути використані для тканинної інженерії і для реконструкції дефектів скелету, і в якості неорганічних наповнювачів філерів для воспопнення пошкоджених або втрачених м'язових тканин.

Висновки

В процесі синтезу кальційфосфатних матеріалів визначено, що для синтезу трьохкальцієвого фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ біомедичного призначення не підходить $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки «ч», який містить побічні фази: це призводить до появи небажаних домішок у його складі. Показана необхідність попереднього синтезу трьохкальцієвого фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ високої чистоти, що забезпечується використанням H_3PO_4 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марок «ч.д.а.» або «х.ч.». Визначено оптимальне співвідношення компонентів з урахуванням летючості сполучень фосфору, що використовуються, і режими термообробки шихт.

Встановлено, що біокераміка на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ може бути отримана термообробкою при температурі 1100 – 1200 °C суміші попередньо синтезованих компонентів. Виявлено позитивний вплив домішки стеарату магнію на низькотемпературну активацію процесу синтезу нанокристалічних структур.

Визначені оптимальні склади і температури випалу синтетичних нанокристалічних матеріалів як з регульованою швидкістю біорезорбції, так і з підвищеною стійкістю до розчинення тканинними рідинами організму, а також з керованими шляхами виводу метаболітів.

Встановлено особливості процесу біорезорбції розроблених кальційфосфатних матеріалів шляхом вивчення зміни поверхні зразків після випробувань *in vivo* за допомогою електронної мікроскопії.

Встановлено динаміку вмісту метаболітів синтезованих матеріалів і мікроелементів в органах і тканинах піддослідних тварин. Виявлене підвищення вмісту кальцію у нирках і печінці піддослідних тварин свідчить про шляхи виведення продуктів біорезорбції.

Виявлено зв'язок підвищення вмісту мікроелементів в тканинах з інтенсивною біорезорбцією імплантованих матеріалів, що може бути однією з причин активації ферментів, що беруть участь у окислювально-відновлювальних процесах організму при імплантації розроблених матеріалів.

Визначено, що синтезовані матеріали є перспективними для тканинної інженерії: за своїм хімічним складом і біологічними властивостями вони можуть бути використані і для воспопнення дефектів кісткових тканин, і у якості неорганічних наповнювачів матеріалів для воспопнення нестачі м'язових тканин.

Впровадження розробленої технології буде сприяти вирішенню проблеми забезпечення сучасними матеріалами відновлювальної хірургії і одночасно дозволить вирішити глобальну проблему соціальної екології - підвищити якість життя великої кількості людей з паталогічною чи віковою втратою м'язових тканин чи тканин скелету.

Список літератури

1. **Hench, L. L.** Third-Generation Biomedical Materials / **Larry L. Hench, Julia M. Polak** // *Science*. – 2002. – Vol. 295, Issue 5557. – P. 1014-1017. – doi: 10.1126 / science. 1067404.
2. **Hench, L. L.** Bioceramics: From concept to clinic / **Larry L. Hench** // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74. – P. 1487-1510. – doi: 10.1111 / j.1151-2916.1991.tb07132.x.
3. **Logeart-Avramoglou, D.** Engineering bone: Challengez and abstracles / **D. Logeart-Avramoglou, F. Anagnoston, R. Bizios, H. Petite** // *J. Cell. Mol. Med.* – 2005. – Vol. 9. – P. 72-84.
4. **Барінов, С. М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / **С. М. Барінов, В. С. Комлев**. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
5. **Stock, V. A.** Tissue engineering: Current state and prospects / **V. A. Stock, J. P. Vacanti** // *Annu Rev. Med.* – 2001. – Vol. 52. – P. 443-451. – doi: 10.1146 annurev.med.52.1.443.
6. **Solgado, A. J.** Bone tissue engineering: State of art and future trend / **A. J. Solgado, O. P. Coutinho, R. L. Reis** // *Macromol. Biosci.* – 2004. – Vol. 4. – P. 743-765.
7. **Laudadio, P.** Bioceramics and human body / **P. Laudadio, L. Prestige, A. Revaglioli, R. Martinetti** // *Proc. Int. Congr., Faenza, 2-5 Apr., 1991, London; New York, 1992.* – P. 486-490.
8. **Liu, X.** Polymeric scaffold for bone tissue engineering / **X. Lin, P. X. Ma** // *Annals of Biomedical Engineering*. – 2004. – Vol. 32, Issue 3. – P. 477-486.
9. **Лукьянченко, В. В.** Металлы в имплантологии / **В. В. Лукьянченко, М. Г. Малясова** // *Ортопедия, травматологи и протезирование*. – 2008. – Issue 4. – P. 5-14.
10. **Gross, K. A.** Biomedical Application of Apatites / **K. A. Gross, C. C. Borndt** // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. – 2002. – Vol. 48, Issue 1. – P. 631-672.
11. **Тору, Н.** Керамика, упрочненная монокристаллами и способ её изготовления / **Н. Тору** // Заявка 2124775, Япония С 04 В заявл. 3.8.7.89; Опул. 14.5.90 Кокай токкё кого. Серия 3 (1). – 1990. – Vol. 28. – С. 429-434.
12. **De With, G.** Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics / **G. De With, A. J. Corbijn** // *J. Mater. Soc.* – 1989. – Vol. 2, Issue 9. – P. 3411-3415.
13. **McGhee, T. D.** A biologically active ceramic/ceramic composite for bone and tooth prostheses / **T. D. McGhee** // *Ist. Int. Ceram. Sci. and Technol. Congr., Anaheim, Calif., Oct. 31 – Nov. 3, 1989: Meet. Abstr. – [Columbus (Ohio)], – 1989. – P. 5.*
14. **Silva, V. V.** Hydroxyapatite-zirconium composites prepared by precipitation method // **Vivien V. Silva, Rosana S. Domingues** // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 1997. – Vol. 8. – P. 907-910.
15. Патент 17276 UA С 04 В 35/80 Кераміка для поповнення дефектів кісткової тканини, зміцнена монокристаллами, і спосіб її виготовлення / **Бережний А. С., Кривільова С. П., Жуков В. І.** (UA), заявл. 31.07.95 N95073573; опубл. 31.10.97.

16. Ковалева, Е. С. Биорезорбируемые порошковые материалы на основе $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ / Е. С. Ковалева, Я. Ю. Филиппов, В.И. Путляев, Ю. Д. Третьяков, В. К. Иванов, Н. И. Силкин, Л. Ф. Галиуллина, А. А. Родионов, Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, М. Х. Салахов // *Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки*. – 2010. – Том. 152, кн 1. – Р. 80-98.
17. Goloshchapov, D. L. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using when's eggshell / D. L. Goloshchapov // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, Issue 4. – Р. 4539-4549.
18. Товстоног, Г. Б. Структура и свойства биогенной гидроксиллапатитовой керамики микроволнового и обычного спекания / Г. Б. Товстоног, О. Е. Сыч, В. В. Скороход // *Порошковая металлургия и металлокерамика*. – 2015. – 2002. – Vol. 53, Issue 9-10. – Р. 566-573.
19. Дубок, В. А. Біокераміка - вчора, сьогодні, завтра / В. А. Дубок // *Порошкова металлургия*. – 2000. – Issue 7/8. – Р. 69-87.
20. Beleznyay, K. Vascular compromise from Soft tissue augmentation / K. Beleznyay, S. Humphrey, I. Carruthers, A. Carruthers // *J. Clin. Aesthetic Dermatology*. – 2014, No.7. – Р. 37-43.
21. Funt, D. Dermal fillers in aesthetics: an overview of adverse events and treatment approaches / D. Funt, T. Pavicic // *Clin. Cosmet. Investig. Dermatol.* – 2013. – Vol. 12, No 6. – Р. 295-316. – doi: 10.2147/CCID.S50546.
22. Cox, S. E. Complications of injectable fillers and neurotoxins / S. E. Cox, C. G. Adigun // *Dermatologic Ther.* – 2011. – Vol 24, No 6. – Р. 524-536. – doi: 10.1111/j.1529-8019.2012.01455.x.
23. Beer, K. Relationship between delayed reactions to dermal fillers and biofilm: facts and considerations / K. Beer, R. Avelar // *Dermatological Surgery* 2014. – Vol. 40, No 11. – Р. 1175-1179. – doi: 10.1097/01.
24. Hamilton, D. R. Skin augmentation and correction: the new generation of dermal fillers – A dermatologist's experience / D. R. Hamilton // *Clinics in Dermatology*. – 2009. – Vol. 27, – S. 12-22. – doi: http://dx.doi.org /10.1016/ j. clindermatol. 2008.12.001.
25. Jacovella, P. F. Calcium hydroxyapatite facial filler (Radiesse): indications, technique, and results / P. F. Jacovella // *Clin. Plast. Surg.* – 2006. – Vol. 33, – Р. 511 – 523. – doi: 10.1016/j.cps.2006.08.002.
26. Berlin, L. Calcium hydroxyapatite for facial rejuvenation / L. Berlin, J. L. Cohen, D. J. Goldber // *Semin Cutan Med. Surg.* – 2006. – Vol. 25, – Р. 132 – 137. – doi: 10.1111/j.1524-4725.2008.34245.x.
27. Jarcho, M. Biomaterial aspects of calcium phosphates. Properties and applications / M. Jarcho // *Dent. Clin. North Am.* – 1986. – Vol. 30, – Р. 25-47.
28. Lemperle, G. Human histology 66 persistence of various injectable filler substances for soft tissue augmentation / G. Lemperle, V. Morhenn, U. Carrier. *Aesthetic Plast. Surg.* – 2003. – Vol. 27, – Р. 354-366. – doi:10.1007 / s00266-003-3022-1.
29. Reddi, S. P. Hydroxyapatite cement in craniofacial trauma surgery: indication and early experience / S. P. Reddi, M. R. Stevens, S. N. Kline, P. Villanueva. // *J. Craniomaxillofac Trauma*. – 1999. N 5. – Р. 7-12.
30. Mayer, R. D. Multicenter prospective randomized 52-week trial of calcium hydroxyapatite versus bovine dermal collagen of stress urinary incontinence / R. D. Mayer, R. R. Dmochowski, R. A. Appell et al. // *Urology*. – 2007. – Vol. 60, – Р. 876-880.
31. Dirim, A. Renal transplant outcome after endoscopic treatment of vesicoureteral reflux using the subureteric injection of calcium hydroxyapatite / A. Dirim, H. Celik, E. Hasirci et al. // *Exp. Clin. Transplant*. 2008. – No. 8. (1) – Р. 45-48.
32. Sipp, J. A. Injection pharyngoplasty with calcium hydroxyapatite for treatment of velopalatal insufficiency / J. A. Sipp, J. Ashland, C. J. Hartnick // *Arch. Otolaryngol. Head Neck. Surg.* – 2008. – Vol. 134 (3). – Р. 268-271. – doi: 10.1001/archotol. 134.3.268.
33. Carroll, T. L. Long-term results of calcium hydroxyapatite for vocal fold augmentation / T. L. Carroll, C. A. Rosen // *Laryngoscope*. – 2011. – Vol. 121, No 2. – Р. 313 – 319. – doi: 10.1002/lary.21258.
34. Rauschmann, M. Bioceramic vertebral augmentation with a calcium sulphate/hydroxyapatite composite (Cerament Spine Support): in vertebral compression fractures due to osteoporosis / M. Rauschmann, T. Vogel, A. Verheyden et al. // *Eur. Spine J.* – 2010. – Vol. 19 (6). – Р. 887 – 892. – doi: 10.1007/s00586-010-1279-z.
35. Хон, В. Э. Влияние степени замещения кальция серебром в трёхкальциевом фосфате на его биологические свойства in vitro / В. Э. Хон, Н. В. Загородный, В. С. Комлев и др. // *Вестник травматологии и ортопедии имени н.н. Приорова*. – 2013. – N. 4. – Р. 23 – 28.
36. Feeney, J. N. Radiological impact of the use of calcium hydroxyapatite dermal filler / J. N. Feeney, J. J. Fox, T. Akhurst // *Clin. Radiol.* – 2009. – Vol. 64 (9). – Р. 887-892. – doi: 10.1016/j.crad. 2009. 05.004.
37. Кривилева, С. П. Исследование возможности синтеза гидроксиллапатита для медицинского назначения из растворов и гидротермальным методом [Текст] / С. П. Кривилева // *Вестник НТУ «ХПИ»*. – 2015. – N.50, Серия: «Химия, химическая технология и экология». – С. 41-47.
38. Кривильцова, С. П. Нанокристалічна біокераміка апатитного складу і її синтез / С. П. Кривилева // *Комунальне господарство міст*. – 2017. – N 137.- Серія: «Нові матеріали і технології 201. – С. 93-97.

Bibliography (transliterated)

1. Hench, L. L. Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 2002, **295** (5), 1014-1017. – doi: 10, 1126 / science, 1067404.
2. Hench, L. L. Bioceramics: From concept to clinic. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 1487-1510. – doi: j.1151-2916.1991. tb07132.x.
3. Logeart-Avramoglou, D., Anagnoston, F., Bizios, R., Petite, H. Engineering bone: Challenge and abstractions. *J. Cell. Mol. Med.*, 2005, **9**, 72-84.
4. Barinov, S. M., Komlev, V. S. Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Calcium phosphate based bioceramics]. Moscow: Nauka Publ., 2005, 204 p.
5. Stock, V. A., Vacanti, J. P. Tissue engineering: Current state and prospects. *Annu Rev. Med.*, 2001, **52**, 443-451. – doi: 10.1146 annurev.med.52.1.443.
6. Solgado, A. J., Coutinho, O. P., Reis, R. L. Bone tissue engineering: State of art and future trend. *Macromol. Biosci.*, 2004, **4**, 743-765.
7. Laudadio, P., Prestige, L., Revaglioli, A., Martinetti, R. Bioceramics and human body. Proc. Int. Congr., Faenza, 2-5 Apr., 1991, London; New York, 1992, 486-490.

8. **Liu, X., Ma, P. X.** Polymeric scaffold for bone tissue engineering. *Annals of Biomedical Engineering*, 2004, **32** (3), 477-486.
9. **Lukyanchenko, V. V., Malyasova, M. G.** Metally v implantologii [Metals in implantology] *Ortopediya, travmatologi i protezirovaniye*. [Orthopedics, traumatologists and prosthetics], 2008, **4**, 5-14.
10. **Gross, K. A.** Biomedical Application of Apatites. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2002, **48** (1), 631-672.
11. **Топу, Н.** Керамика, упрочненная монокристаллами и способ её изготовления / **Н. Топу** // Заявка 2124775, Япония С 04 В заявл. 3.8.7.89; Оpubл. 14.5.90 Кокай токко кого. Серия 3 (1). – 1990. – Vol. **28**. – С. 429 – 434.
12. **De With, G.** Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Soc.*, 1989, **2** (9), 3411-3415.
13. **McGhee, T. D.** A biologically active ceramic/ceramic composite for bone and tooth prostheses. Ist. Int. Ceram. Sci. and Technol. Congr., Anaheim, Calif., Oct. 31 – Nov. 3, 1989: Meet. Abstr. [Columbus (Ohio)], 1989, 5.
14. **Silva, V. V.** Hydroxyapatite-zirconium composites prepared by precipitation method. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1997, **8**, 907-910.
15. Pat. No. 17276, UA, С 04 В 35/80 Керамика dlya popovnennya defektiv kistkovoyi tkany, posylenoyi monokrystalamy ta sposobom yiyi vyhotovlennya [Ceramics for replenishing bone defects changed by single crystals, and the method of its manufacture] / **Berezhny A.S., Krivileva S. P., Zhukov V.I.** (UA), zayav. 31.07.95, N95073573; opubl. 31.10.97.
16. **Kovaleva, E. S., Rhipppov, Ya. Ya., Putlyayev, V. I., Tretyakov, Yu. D., Ivanov, V. K., Silkin, N. I., Galiullina, L.F., Rodionov, A. A., Mamin, G. V., Orlinskii, S. B., Salakhov, M. Kh.** Biorezorbiruemye poroshkovye materialy na osnove $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ [Bioresorbable powdered materials based on $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$]. Kazan univ. Publ., *Seria: natural Sciences*, 2010, **152**, book 1, 80-98.
17. **Goloshchapov, D. L.** Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using when's eggshell. *Ceramics International*, 2013, **39** (4), 4539-4549.
18. **Tovstonoh, H. B., Sych, O. E., Skorokhod, B. B.** Struktura ta vlastyosti biohennoyi hidroksylapatytovoyi keramiky mikrokhvyl'ovoho ta zvychnyoho spekannya [Structure and properties of biogenic hydroxylapatite ceramics of microwave and ordinary sintering]. *Poroshkovaya metallurgiya i metallokeramika* [Powder metallurgy and cermets], 2015, **53** (9-10), 566-573.
19. **Dubok, V. O.** Biokeramika - Vchora, s'ohodni, zavtra [Bioceramics - Yesterday, Today, Tomorrow] *Poroshkova metallurhiya* [Powder metallurgy], 2000, **7/8**, 69-87.
20. **Beleznyay, K., Humphrey, I., Carruthers, A.** Vascular compromise from Soft tissue augmentation. *J. Clin. Aesthetic Dermatology*, 2014, **7**, 37-43.
21. **Funt, D., Pavicic, T.** Dermal fillers in aesthetics: an overview of adverse events and treatment approaches, *Clin. Cosmet. Investig. Dermatol*, 2013, **12** (6), 295-316. – doi: 10.2147/CCID.S50546.
22. **Cox, S. E.** Complications of injectable fillers and neurotoxins. *Dermatologic Ther.*, 2011, **24** (6), 524-536. – doi: 10.1111/j.1529-8019.2012.01455.x.
23. **Beer, K., Avelar, R.** Relationship between delayed reactions to dermal fillers and biofilm: facts and considerations. *Dermatological Surgery*, 2014, **40** (11), 1175-1179. – doi: 10.1097/01.
24. **Hamilton, D. R.** Skin augmentation and correction: the new generation of dermal fillers – A dermatologist's experience. *Clinics in Dermatology*, 2009, **27**, 12-22. – doi: 10.1016/j.clindermatol.2008.12.001.
25. **Jacovella, P. F.** Calcium hydroxyapatite facial filler (Radiesse): indications, technique, and results. *Clin. Plast. Surg.*, 2006, **33**, 511-523. – doi: 10.1016/j.cps.2006.08.002.
26. **Berlin, L., Cohen, J. L., Goldber, D. J.** Calcium hydroxyapatite for facial rejuvenation. *Semin Cutan Med. Surg.*, 2006, **25**, 132-137. – doi: 10.1111/j.1524-4725.2008.34245.x.
27. **Jarcho, M.** Biomaterial aspects of calcium phosphates. Properties and applications. *Dent. Clin. North Am.*, 1986, **30**, 25-47.
28. **Lemperle, G., Morhenn, V., Carrier, U.** Human histology 66 persistence of various injectable filler substances for soft tissue augmentation. *Aesthetic Plast. Surg.*, 2003, **27**, 354-366. – doi:10.1007/s00266-003-3022-1.
29. **Reddi, S. P., Stevens, M. R., Kline, S. N., Villanueva, P.** Hydroxyapatite cement in craniofacial trauma surgery: indication and early experience. *J. Craniomaxillofac Trauma*, 1999, **5**, 7-12.
30. **Mayer, R.D., Dmochowski, R.R., Appell, R.A.** et al. Multicenter prospective randomized 52-week trial of calcium hydroxyapatite versus bovine dermal collagen of stressurinary incontinence. *Urology*, 2007, **60**, 876-880.
31. **Dirim, A., Celik, H., Hasirci, E.** et al. Renal transplant outcome after endoscopic treatment of vesicoureteral reflux using the subureteric injection of calcium hydroxyapatite. *Exp. Clin. Transplant.*, 2008, **8** (1), 45-48.
32. **Sipp, J. A., Ashland, J., Hartnick, C. J.** Injection pharyngoplasty with calcium hydroxyapatite for treatment of velopalatal insufficiency. *Arch. Otolaryngol. Head Neck. Surg.*, 2008, **134** (3), 268-271. – doi: 10.1001/archotol.134.3.268.
33. **Carroll, T. L., Rosen, C. A.** Long-term results of calcium hydroxyapatite for vocal fold augmentation. *Laryngoscope*, 2011, **121** (2), 313-319. – doi: 10.1002/lary.21258.
34. **Rauschmann, M., Vogel, T., Verheyden, A.** et al. Bioceramic vertebral augmentation with a calcium sulphate/hydroxyapatite composite (Cerament Spine Support): in vertebral compression fractures due to osteoporosis. *Eur. Spine J.*, 2010, **19** (6), 887-892. – doi: 10.1007/s00586-010-1279-z.
35. **Hon, V. E., Zagorodniy, N. V., Komlev, V. S.** et al. Vliyanye stepeny zameshcheniya kaltsiya s serebrom v trekhkaltsyevom fosfate na eho byolohycheskiye svoystva in vitro [Influence of the degree of substitution of calcium with silver in calcium phosphate on its biological properties in vitro] *Bulletin of Traumatology and Orthopedics named after N.N. Priorova*, 2013, **4**, 23-28.
36. **Feeney, J. N., Fox, J. J., Akhurst, T.** Radiological impact of the use of calcium hydroxyapatite dermal filler. *Clin. Radiol.*, 2009, **64** (9), 887-892. – doi: 10.1016/j.crad.2009.05.004.
37. **Krivileva, S. P.** Yssledovanye vozmozhnosti synteza hidroksyapatyta dlia medysynskoho naznacheniya yz rastvorov y hidrotermalnym metodom [Investigation of the possibility of synthesis of hydroxyapatite for medical purposes from solutions and hydrothermal method] *Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment*, 2015, **50** (1214), 41-47.
38. **Krivileva, S. P.** Nanokrystalichna biokeramika apatytnoho skladu i yiyi syntezy [Nanocrystalline bioceramics of apatite composition and its synthesis] **С. П. Кривилева** // *Municipal economy of cities. Serya: New materials and technologies*, Publishing house KhNAME, 2017, **137**, 93-97.

Сведения об авторах (About authors)

Кривільова Світлана Павлівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки і промислової екології, м. Харків, Україна; e-mail: spkri@ukr.net.

Svetlana Krivileva – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor of Department of "Chemical Technics and Industrial Ecology", National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; e-mail: spkri@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Кривільова, С. П. Синтетичні нанокристалічні кальційфосфатні матеріали для восповнення дефектів кісткових и нестачі м'язових тканин та їх синтез / **С. П. Кривільова** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017 – № 53 (1274). – С. 95-106. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.15.

Please cite this article as:

Krivileva, S. Synthetic nanocrystalline calcium phosphate materials for facing defects of bone and insuffication of muscular tissue and their synthesis. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 95–106, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.15.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кривилёва, С. П. Синтетические нанокристаллические кальцийфосфатные материалы для восполнения дефектов костных и недостатка мышечных тканей и их синтез / **С. П. Кривилёва** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 95-106. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.15.

АННОТАЦИЯ Выполнена оценка возможности использования нанокристаллических материалов кальцийфосфатного состава для восполнения дефектов костных тканей и в качестве неорганических наполнителей композиционных материалов для восполнения недостатка мышечных тканей. Определены составы, оптимальные соотношения компонентов и режимы термообработки смесей предварительно синтезованных компонентов. Выявлено положительное влияние примеси стеарата магния на низкотемпературную активацию процесса синтеза нанокристаллических структур. Методами электронной микроскопии и атомно-эмиссионного спектрального анализа исследовали микроструктуры материалов и динамику концентрации микро- и макроэлементов в органах и тканях в процессе их резорбции *in vivo*. Установлено, что по своим техническим и биологическим свойствам эти материалы перспективны для тканевой инженерии.

Ключевые слова: синтетические нанокристаллические материалы; биорезорбция; кальцийфосфаты; атомно-эмиссионный спектральный анализ; инженерия тканей; электронно-микроскопический анализ.

Поступила (received) 19.12.2017

УДК 541.128.13

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ ІЗОБУТИЛОВОГО СПИРТУ НА $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ ОКСИДНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

О. О. МАЦЬКІВ^{1*}, В. В. ІВАСІВ², Р. В. НЕБЕСНИЙ², Л. Й. СОЛОДЯК³

¹Кафедра цивільної безпеки, НУ «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

²Кафедра технології органічних продуктів, НУ «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

³Кафедра фундаментальних дисциплін, ЛФ Дніпропетровського Національного університету залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, м. Львів, УКРАЇНА

* email: o.olex.ul@gmail.com

АНОТАЦІЯ Вивчено кінетичні закономірності реакції окиснювального амонілізу ізобутилового спирту до метакрилонітрилу на $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ оксидному каталізаторі. Розраховані константи швидкостей, енергії активації та теплоти адсорбції реакції утворення продуктів окиснювального амонілізу ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому BaCl_2 , з оптимальним за виходом метакрилонітрилу співвідношенням $\text{Ba/Mo} = 0,1$ та запропоновано кінетичну модель, яка задовільно описує окиснювальний амоніліз ізобутилового спирту до метакрилонітрилу.

Ключові слова: ізобутиловий спирт; метакролеїн; метакрилонітрил; окиснювальний амоніліз; кінетична модель.

KINETIC OF THE AMMOXIDATION PROCESS OF ISOBUTYL ALCOHOL ON $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ OXIDE CATALYST

O. MATSKIV^{1*}, V. IVASIV², R. NEBESNYI², L. SOLODYAK³

¹ Department of Civil Safety, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

² Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

³ Department of Fundamental Subjects, LF of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after academician V. Lazaryan, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The kinetic regularities of the ammoxidation of isobutyl alcohol to methacrylonitrile on $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ oxide catalyst were studied. The effect of temperature and concentrations of the initial reagents (isobutyl alcohol and NH_3) on the formation rate of the reaction products (methacroleine, methacrylonitrile and CO_2) and the conversion rate of the reagents was established. It is shown that with the increase of temperature and concentration of isobutyl alcohol conversion rate of the alcohol and formation rate of the reaction products increases. The established dependence of formation rate of the products of the isobutyl alcohol ammoxidation on the concentration of NH_3 shows that the formation rate of methacrylonitrile is proportional to the concentration of NH_3 , and with the increase of NH_3 concentration, the formation rate of methacroleine is greatly reduced. The formation rate of CO_2 at lower temperatures is practically independent of the concentration of NH_3 . The orders of the reactions of products formation with respect to isobutyl alcohol and NH_3 are determined. Kinetic equations for the process are derived based on Mars–van Krevelen mechanism. Rate constants, activation energy and heat of adsorption were calculated by linearization of the kinetic equations using obtained experimental data on the reactions of formation of the products of the ammoxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O_x catalyst, promoted by BaCl_2 , with optimum by methacrylonitrile yield ratio $\text{Ba/Mo} = 0.1$. A kinetic model is proposed that satisfactorily describes the ammoxidation of the isobutyl alcohol to methacrylonitrile and therefore can be used for the technological calculations of the process design.

Keywords: isobutyl alcohol; methacroleine; methacrylonitrile; ammoxidation; kinetic model.

Вступ

Метакрилати є важливими мономерами хімічної промисловості. Полімерні матеріали на їхній основі характеризуються доброю прозорістю, ударною міцністю, здатністю пропускати УФ – випромінювання і стійкістю до старіння, тому широко застосовуються у різноманітних галузях промисловості, а виробництво метакрилатних мономерів і полімерних матеріалів на їхній основі займає одне з головних місць у хімічній промисловості будь-якої розвинутої країни світу.

Найперспективнішим методом виробництва метакрилатних мономерів є каталітичне окиснення

ізобутилену (ІБ) або трет-бутилового (ТБС) спирту у дві стадії – спочатку до метакролеїну (МА), а потім до МАК. Оскільки значні кількості ІБ витрачаються на отримання високооктанової домішки до бензинів – метилтретбутилового етеру (МТБЕ), а також для алкілування бутанів з утворенням розгалужених вуглеводнів C_8 , які мають високе октанове число, то пошук нових джерел сировини для виробництва метакрилатів є актуальною проблемою. Альтернативною до ізобутилену та трет-бутилового спирту сировиною для одержання МАК та її похідних може бути ізобутиловий спирт (ІБС), який міститься в «сивушній олії» – побічному продукті одержання етанолу зброджуванням крохмалистої чи цукристої

сировини. Потужність спиртових заводів України є досить високою, тому отримують значні кількості ІБС, який на даний час, в основному, використовується як розчинник. Тому актуальним є дослідження можливості використання ІБС для одержання метакрилатів, зокрема, окиснювальний амоніліз (ОАМ) ізобутилового спирту до метакрилонітрилу.

Типовими каталізаторами окиснювального амонілізу є складні змішані оксидні системи на основі оксидів перехідних металів [1]. Зокрема, часто використовуються каталітичні системи, що містять оксид молібдену [2-6] та оксид заліза [7-8]. Також відомий позитивний вплив додавання оксиду телуру до складу каталізатора на його каталітичну активність в процесі ОАМ [9].

В наших роботах [10-11] було досліджено окиснення та ОАМ ІБС на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному каталізаторі. Було визначено кращий за виходом МАН каталізатор – Fe-Te_{0,85}-Mo-Ba_{0,1}O_x та оптимальні умови процесу (T = 673 K, τ_к = 3,4 с), за яких конверсія ІБС становить 100 %, селективність за метакролеїном – 20 %, селективність за метакрилонітрилом – 72 % (91 % при рециркуляції утвореного метакролеїну) [11]. Для розроблення основ технології ОАМ ІБС необхідно вивчити кінетичні закономірності цього процесу.

Мета роботи

Метою даної роботи є вивчення кінетичних закономірностей процесу окиснювального амонілізу ізобутилового спирту для розроблення основ технології ОАМ ІБС на Fe-Te_{0,85}-Mo-Ba_{0,1}O_x - каталізаторі, який, згідно з роботою [11], є ефективним в реакції ОАМ ізобутилену.

Виклад основного матеріалу

Дослідження виконували імпульсним методом у диференціальному реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатора у кінетичній області перебігу реакції, яку перевіряли методом подрібнення зерен каталізатора та зміною лінійної швидкості потоку при постійному часі контакту (τ_к). Аналіз продуктів реакції здійснювали хроматографічним методом.

Кінетичні закономірності визначали за трьох температур: 613, 643 та 673 K. Вивчали вплив концентрацій вихідних реагентів (ІБС та NH₃) на швидкість утворення продуктів реакції (МА, МАН і СО₂) та швидкість перетворення реагентів.

Результати досліджень показано на рис. 1 - 8. Бачимо (рис. 1), що із збільшенням концентрації ІБС швидкість перетворення спирту зростає, особливо з підвищенням температури. Така сама залежність спостерігається і для швидкостей утворення МА і СО₂ (рис. 2 і 4). За результатами експериментів швидкість утворення МАН особливо зростає з підвищенням температури до 673 K (рис. 3), а із збільшенням

концентрації ІБС спочатку зростає, а потім майже не змінюється, особливо за нижчих температур. Сповільнення швидкості при високих концентраціях ІБС можна пояснити гальмуванням процесу внаслідок блокування активних центрів каталізатора надлишком ІБС.

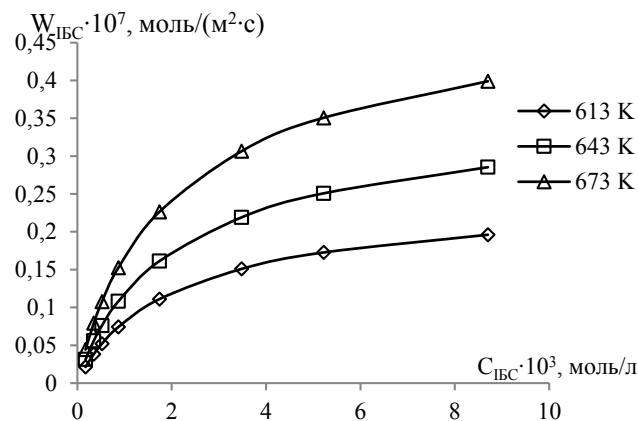


Рис. 1 – Залежність швидкості перетворення ІБС від концентрації ІБС. τ_к = 1,2 с, C_{NH3} = 2,68 · 10⁻³ моль/дм³, CO₂ = 8,81 · 10⁻³ моль/дм³

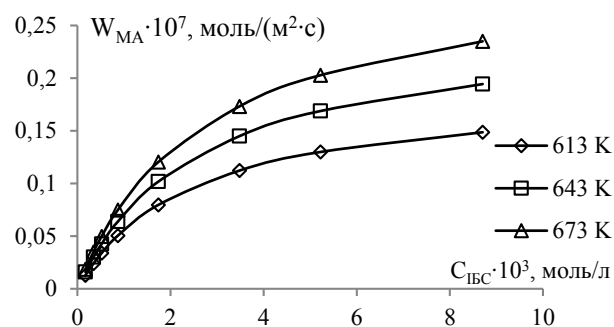


Рис. 2 – Залежність швидкості утворення МА від концентрації ІБС. τ_к = 1,2 с, C_{NH3} = 2,68 · 10⁻³ моль/дм³, CO₂ = 8,81 · 10⁻³ моль/дм³

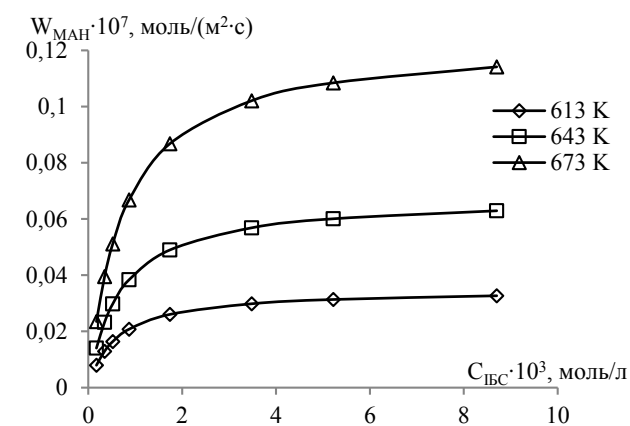


Рис. 3 – Залежність швидкості утворення МАН від концентрації ІБС. τ_к = 1,2 с, C_{NH3} = 2,68 · 10⁻³ моль/дм³, CO₂ = 8,81 · 10⁻³ моль/дм³

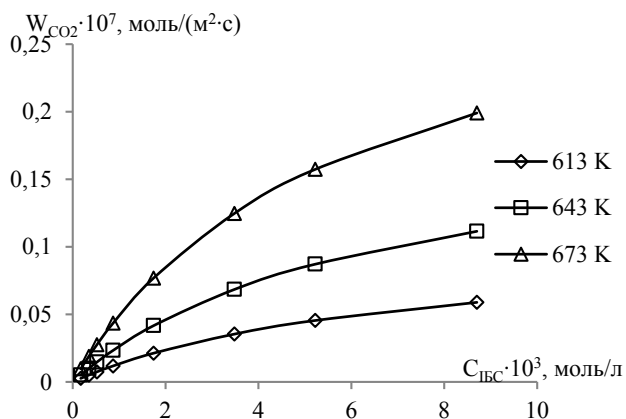


Рис. 4 – Залежність швидкості утворення CO_2 від концентрації ІБС. $\tau_k = 1,2$ с, $C_{NH_3} = 2,68 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = 8,81 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

За логарифмічною залежністю $\ln W_i$ від $\ln C_{ІБС}$ визначені порядки реакцій утворення продуктів за ІБС: швидкість утворення МА – 0,6; швидкість утворення МАН – 0,4; швидкість утворення CO_2 – 0,8; швидкість перетворення ІБС – 0,56.

Вивчаючи вплив NH_3 на швидкість перетворення ІБС (рис. 5) бачимо, що зі збільшенням концентрації аміаку швидкість перетворення ІБС спочатку зменшується, а потім за нижчих температур майже не залежить від концентрації NH_3 , а при 673 К починає ледь збільшуватися.

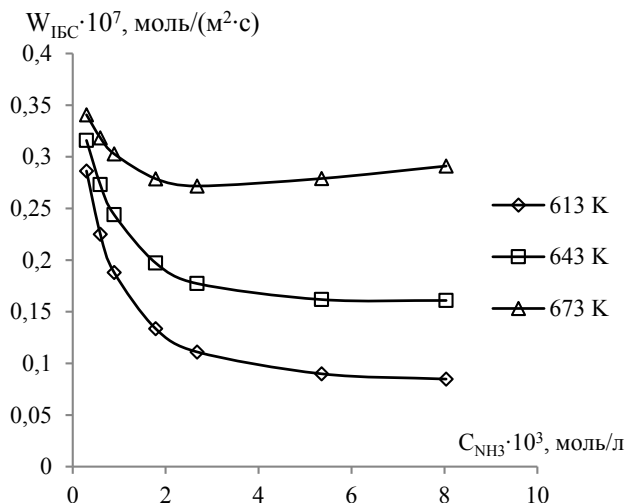


Рис. 5 – Залежність швидкості перетворення ІБС від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{ІБС} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Залежність швидкості утворення продуктів реакції ОАМ ІБС від концентрації NH_3 показує, що із збільшенням концентрації аміаку швидкість утворення МА різко зменшується (рис. 6), а швидкість утворення CO_2 за нижчих температур практично не залежить від концентрації NH_3 , лише при 673 К вона незначно зменшується (рис. 8). Для реакції утворення МАН спостерігається протилежна залежність (рис. 7)

– швидкість утворення МАН пропорційна концентрації NH_3 . Особливо вона зростає при підвищеній температурі – 673 К. Встановлено, що порядок реакції утворення МАН за NH_3 складає 0,8.

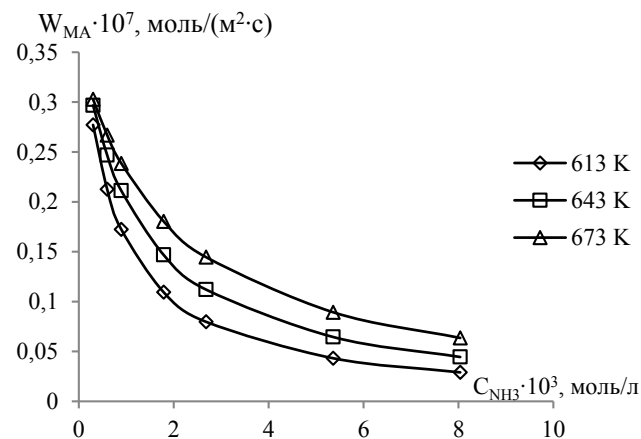


Рис. 6 – Залежність швидкості утворення МА від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{ІБС} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

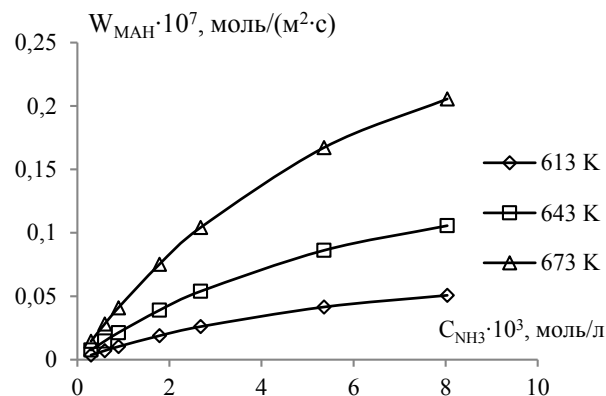


Рис. 7 – Залежність швидкості утворення МАН від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{ІБС} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

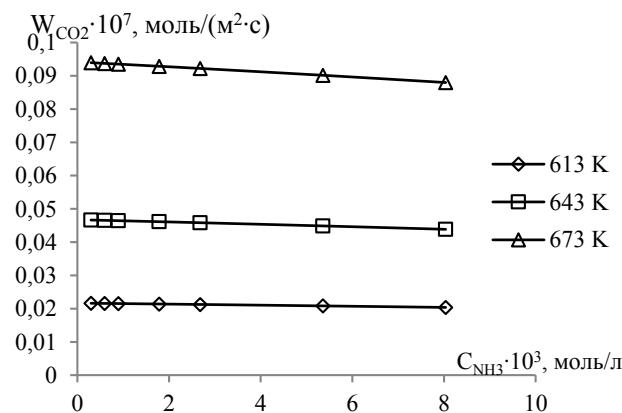


Рис. 8 – Залежність швидкості утворення CO_2 від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{ІБС} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Обговорення результатів

При виведенні кінетичних рівнянь реакцій утворення продуктів взято до уваги, що реакція перебігає за стадійним окисно-відновним механізмом і швидкість її можна описати рівнянням, запропонованим Марсом Ван-Кревеленом:

$$W_{IBC} = k_1 [R] \Theta, \quad (1)$$

де Θ – ступінь покриття поверхні каталізатора киснем:

$$\Theta = \frac{k_2 [O_2]}{v k_1 [R] + k_2 [O_2]}, \quad (2)$$

де k_1 – константа швидкості стадії відновлення, k_2 – константа швидкості стадії реокиснення активного центру поверхні, v – стехіометричний коефіцієнт; у нашому випадку $v = 1$, $[R]$ і $[O_2]$ – концентрації ІБС та кисню.

Отже, швидкість реакції окиснення ІБС (W_{IBC}) описується рівнянням:

$$W_{IBC} = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \quad (3)$$

Згідно результатів експериментів, рівняння швидкості утворення МАН можна описати рівнянням, в яке входить компонента, що описує вплив концентрації аміаку на швидкість утворення МАН:

$$W_{MAH} = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \cdot \frac{k_3 C_{NH_3}}{1 + b_1 C_{NH_3}}, \quad (4)$$

де k_3 – константа швидкості, що враховує вплив аміаку, b_1 – адсорбційний коефіцієнт.

У випадку утворення МА (рис. 6), із збільшенням концентрації NH_3 спостерігається зниження швидкості утворення МА в результаті його доокиснення до МАН. Отже, швидкість утворення МА можна записати таким рівнянням:

$$W_{MA} = \frac{k_2 C_{IBC} \cdot k_3 C_{O_2}}{k_2 C_{IBC} + k_3 C_{O_2}} \cdot \frac{1}{a_1 + b_2 C_{NH_3}} \quad (5)$$

У цьому рівнянні a_1 враховує швидкість реакції при відсутності NH_3 , а b_2 – адсорбційний коефіцієнт.

Реакція утворення CO_2 (рис. 8) також гальмується NH_3 і для її швидкості пропонується рівняння:

$$W_{CO_2} = \frac{k_4 C_{IBC} \cdot k_5 C_{O_2}}{k_4 C_{IBC} + k_5 C_{O_2}} \cdot \frac{1}{a_2 + b_3 C_{NH_3}} \quad (6)$$

Константи цих рівнянь розраховували таким чином: при постійній концентрації NH_3 другим множником рівнянь можна знехтувати і рівняння (4) буде таким:

$$W_i = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \quad (7)$$

Перетворюючи його в лінійну форму, отримаємо:

$$\frac{C_{IBC}}{W_i} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \frac{C_{IBC}}{C_{O_2}} \quad (8)$$

Лінійною апроксимацією залежності $\frac{C_{IBC}}{W_i}$ від

$\frac{C_{IBC}}{C_{O_2}}$ визначаємо k_1 і k_2 .

Досліджуючи вплив концентрації NH_3 на швидкість утворення МАН при постійній концентрації ІБС та O_2 перший множник рівняння (4) позначаємо А:

$$A = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \quad (9)$$

Знаючи k_1 і k_2 вираховуємо А і перетворюємо рівняння (4) у лінійну форму:

$$\frac{A \cdot C_{NH_3}}{W_{MAH}} = \frac{1}{k_3} + \frac{b_1}{k_3} C_{NH_3} \quad (10)$$

Лінійною апроксимацією залежності $\frac{A \cdot C_{NH_3}}{W_{MAH}}$

від C_{NH_3} визначаємо k_3 і b_1 . У випадку МА та CO_2 також визначали А, розраховували його значення і за лінійною апроксимацією залежності $\frac{A_i}{W_i}$ від C_{NH_3}

при постійних C_{IBC} та C_{O_2} визначали a_i та b_i .

Енергії активації, теплоти адсорбції та передекспоненційні множники реакцій визначали з лінійної апроксимації $\ln k_i$ від $1/T$.

Розраховані константи швидкостей, енергії активації та теплоти адсорбції наведені в табл. 1.

Порівнюючи енергії активації ($E_{акт}$) утворених продуктів, бачимо, що $E_{акт}$ для МА є найменшою, тому з підвищенням температури селективність за МА буде спадати. $E_{акт}$ утворення МАН та CO_2 є доволі високою, отже з підвищенням температури їх селективність буде збільшуватися, однак, оскільки E_{CO_2} більша ніж E_{MAN} , то з підвищенням температури селективність за CO_2 буде зростати у більшій мірі, тому необхідно обмежити підвищення температури. Коефіцієнт кореляції визначених кінетичних рівнянь з експериментальними даними становить 0,96 - 0,98.

Таблиця 1 – Константи швидкостей та кінетичні параметри реакцій утворення продуктів окиснювального амонілізу ІБС на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому BaCl₂, з оптимальним за виходом МАН співвідношенням Ва/Мо = 0,1

T _p , K	ІБС		МА				МАН				CO ₂			
	k ₁ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₂ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₃ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₄ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	a ₁	b ₁ , дм ³ /моль	k ₅ ·10 ⁴ , (дм ³) ² /моль·м ² ·с	k ₆ ·10 ⁴ , (дм ³) ² /моль·м ² ·с	k ₇ , (дм ³) ² /моль·м ² ·с	b ₂ , дм ³ /моль	k ₈ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₉ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	a ₂	b ₃ , дм ³ /моль
613	1,27	0,27	0,79	0,22	0,18	324,2	0,59	0,04	474,6	127,3	0,15	0,12	0,99	7,6
643	1,85	0,39	0,98	0,29	0,26	256,9	1,02	0,08	519,7	124,1	0,31	0,22	0,90	7,4
673	2,62	0,54	1,14	0,35	0,34	197,3	1,67	0,14	564,6	121,2	0,58	0,38	0,83	7,2
E, кДж/моль	41,6	40,2	20,8	27,8	36,3	-28,3	59,4	72,4	9,9	-2,8	75,8	65,1	-10,5	-3,1
k ₀	0,443	0,072	0,0047	0,0051	223	1,26	6,78	5,84	3327	73,49	43,59	4,26	0,127	4,12

Примітка: E – енергія активації для констант швидкості k_i або теплота адсорбції для адсорбційних коефіцієнтів b_i.

Висновки

Таким чином, встановлено, що із збільшенням температури та концентрації ІБС швидкість перетворення спирту і утворення продуктів реакції зростає. Залежність швидкості утворення продуктів реакції ОАМ ІБС від концентрації NH₃ показує, що швидкість утворення МАН пропорційна концентрації NH₃, а із збільшенням концентрації NH₃ швидкість утворення МА різко зменшується, швидкість утворення CO₂ за нижчих температур практично не залежить від концентрації NH₃. Запропоновані кінетичні рівняння (4 – 6) можна вважати кінетичною моделлю даного процесу, яка задовільно описує окиснювальний амоніліз ІБС до МАН і яку можна використати для розроблення основ технології ОАМ ІБС.

Список літератури

1. **Brazdil, J.** A critical perspective on the design and development of metal oxide catalysts for selective propylene ammoxidation and oxidation / **J. Brazdil** // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – № 543. – P. 225-233. – doi:10.1016/j.apcata.2017.06.022.
2. **Guerrero-Pérez, M.** Alumina supported Mo-V-Te-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile / **M. Guerrero-Pérez, L. Alemany** // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – № 341(1-2). – P. 119-126. – doi:10.1016/j.apcata.2008.02.032.
3. **Thanh-Binh, N.** Ammoxidation of acrolein to acrylonitrile over bismuth molybdate catalysts / **N. Thanh-Binh, J. Dubois, S. Kaliaguine** // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – № 520. – P. 7-12. – doi:10.1016/j.apcata.2016.03.030.
4. **Woo, J.** A study of M1/M2 phase synergy in the MoVTe(Nb,Ta)O catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile / **J. Woo, U. Sanghavi, A. Vonderheide, V. Gulianti** // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – № 515. – P. 179-189. – doi:10.1016/j.apcata.2016.01.038.
5. **Yu, J.** Propane ammoxidation over Mo-V-Te-Nb-O M1 phase: Density functional theory study of propane oxidative dehydrogenation steps / **J. Yu, Y. Xu, V. Gulianti** // *Catalysis Today*. – 2014. – № 238. – P. 28-34. – doi:10.1016/j.cattod.2014.02.053.
6. **Kubo, J.** Propane ammoxidation with lattice oxygen of Mo-V-O-based complex metal oxide catalysts / **J. Kubo, N. Watanabe, W. Ueda** // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – № 63(6). – P. 1648-1653. – doi:10.1016/j.ces.2007.11.011.
7. **Nagaraju, P.** Effect of P/Fe ratio on the structure and ammoxidation functionality of Fe-P-O catalysts / **P. Nagaraju, C. Srilakshmi, N. Pasha, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P. Prasad** // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – № 334(1-2). – P. 10-19. – doi:10.1016/j.apcata.2007.04.024.
8. **Bulánek, R.** Ammoxidation of propane over Fe-zeolites: Effect of reaction variables and catalyst composition and structure / **R. Bulánek, K. Raabová, G. Košová-Kučerová, L. Čapek** // *Catalysis Today*. – 2009. – № 141(3-4). – P. 254-259. – doi:10.1016/j.cattod.2008.03.035.
9. **Guerrero-Pérez, M.** Effect of tellurium addition to supported Mo-V-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile / **M. Guerrero-Pérez, M. Herrera, I. Malpartida, M. Larrubia, L. Alemany** // *Catalysis Today*. – 2008. – № 133-135. – P. 919-924. – doi:10.1016/j.cattod.2007.12.101.
10. **Жизневський, В. М.** Газофазне окиснення

ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-оксидному каталізаторі / **В. М. Жизневський, В. В. Гуменецький, О. О. Мацьків, В. В. Івасів** // *Каталіз і нафтехімія*. – 2006. – № 1. – С. 85-89.

11. **Жизневський, В. М.** Метакрилонітрil. Одержання окиснювальним амонілізом ізобутилового спирту / **В. М. Жизневський, О. О. Мацьків, І. Д. Івасків, В. В. Івасів** // *Хімічна промисловість України*. – 2007. – № 3. – С. 3-7.

Bibliography (transliterated)

1. **Brazdil, J.** A critical perspective on the design and development of metal oxide catalysts for selective propylene ammoxidation and oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2017, **543**, 225-233, – doi:10.1016/j.apcata.2017.06.022.
2. **Guerrero-Pérez, M., Alemany, L.** Alumina supported Mo–V–Te–O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **341**(1-2), 119-126, – doi:10.1016/j.apcata.2008.02.032.
3. **Thanh-Binh, N., Dubois, J., Kaliaguine, S.** Ammoxidation of acrolein to acrylonitrile over bismuth molybdate catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **520**, 7-12, – doi:10.1016/j.apcata.2016.03.030.
4. **Woo, J., Sanghavi, U., Vonderheide, A., Gulianti, V.** A study of M1/M2 phase synergy in the MoVTe(Nb,Ta)O catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **515**, 179-189, – doi:10.1016/j.apcata.2016.01.038.
5. **Yu, J., Xu, Y., Gulianti, V.** Propane ammoxidation over Mo–V–Te–Nb–O M1 phase: Density functional theory study of propane oxidative dehydrogenation steps. *Catalysis Today*, 2014, **238**, 28-34, – doi:10.1016/j.cattod.2014.02.053.
6. **Kubo, J., Watanabe, N., Ueda, W.** Propane ammoxidation with lattice oxygen of Mo–V–O-based complex metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 2008, **63**(6), 1648-1653, – doi:10.1016/j.ces.2007.11.011.
7. **Nagaraju, P., Srilakshmi, C., Pasha, N., Lingaiah, N., Suryanarayana, L., Prasad, P.** Effect of P/Fe ratio on the structure and ammoxidation functionality of Fe-P-O catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **334**(1-2), 10-19, – doi:10.1016/j.apcata.2007.04.024.
8. **Bulánek, R., Raabová, K., Košová-Kučerová, G., Čapek, L.** Ammoxidation of propane over Fe-zeolites: Effect of reaction variables and catalyst composition and structure. *Catalysis Today*, 2009, **141**(3-4), 254-259. – doi:10.1016/j.cattod.2008.03.035.
9. **Guerrero-Pérez, M., Herrera, M., Malpartida, I., Larrubia, M., Alemany, L.** Effect of tellurium addition to supported Mo-V-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile. *Catalysis Today*, 2008, **133-135**, 919-924. – doi:10.1016/j.cattod.2007.12.101.
10. **Zhiznevsky, V. M., Gumenetsky, V. V., Matskiv, O. O., Ivasiv, V. V.** Gazofazne okisnennja izobutylivovogo spirytu na Fe-Te-Mo-oksidnomu katalizatori. *Kataliz i neftehimija*, 2006, **1**, 85-89.
11. **Zhiznevsky, V. M., Matskiv, O. O., Ivas'kiv, I. D., Ivasiv, V. V.** Metakrilonitril. Oderzhannja okisnjuval'nim amonolizom izobutylivovogo spirytu. *Himichna promislovist' Ukraїni*, 2007, **3**, 3-7.

Відомості про авторів (About Authors)

Мацьків Олена Олександрівна – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», асистент кафедри цивільної безпеки; м. Львів, Україна, e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Olena Matskiv – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Assistant of Department of Civil Safety; Lviv, Ukraine; e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Небесний Роман Володимирович – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Roman Nebesnyi – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Leading Research Fellow of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Івасів Володимир Васильович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Volodymyr Ivasiv – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Research Fellow, Lviv Polytechnic National University, Leading Research Fellow of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Солодяк Лілія Йосифівна – кандидат технічних наук, ЛФ Дніпропетровського Національного університету залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, доцент кафедри фундаментальних дисциплін; м. Львів, Україна, e-mail: lilja-s@ukr.net.

Lilia Solodyak – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), LF of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after academician V. Lazaryan, Docent of Department of Fundamental Subjects; Lviv, Ukraine; e-mail: lilja-s@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мацьків, О. О. Кінетика процесу окиснювального амонілізу ізобутилового спирту на $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ оксидному катализаторі / **О. О. Мацьків, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Л. Й. Солодяк** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 107-113. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16.

Please cite this article as:

Matskiv, O., Ivasiv, V., Nebesnyi, R., Solodyak, L. Kinetic of the oxidative ammonolysis process of isobutyl alcohol on $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ oxide catalyst. *Bulletin of NTU "KhPI" Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 107–113, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мацьків, О. О. Кинетика процесса окислительного аммонолиза изобутилового спирта на $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ оксидном катализаторе / **О. О. Мацьків, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Л. Й. Солодяк** // *Вестник НТУ «ХПІ», Серія: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 107-113. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16.

АННОТАЦІЯ Изучены каталитические закономерности реакции окислительного аммонолиза изобутилового спирта до метакрилонитрила на $\text{Fe-Te}_{0,85}\text{-Mo-(BaCl}_2\text{)}_{0,1}$ оксидном катализаторе. Установлены константы скоростей, энергии активации и теплоты адсорбции реакций образования продуктов окислительного аммонолиза изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O_x катализаторе, промотированном BaCl_2 , с оптимальным за выходом метакрилонитрила соотношением $\text{Ba/Mo} = 0,1$, и предложено кинетическую модель, которая удовлетворительно описывает окислительный аммонолиз изобутилового спирта до метакрилонитрила.

Ключевые слова: изобутиловый спирт; метакролеин; метакрилонитрил; окислительный аммонолиз; кинетическая модель.

Поступила (received) 30.11.2017

УДК 66.074:661

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.17

ОБРОБКА ГАЗОРИДИННИХ СИСТЕМ НА ТРУБЧАСТИХ РЕШІТКАХ ІЗ СТАБІЛІЗАТОРОМ ПІННОГО ШАРУ

В. Ф. МОЙСЄЄВ, Є. В. МАНОЙЛО, М. І. ВАСИЛЬЄВ, К. Ю. РЕПКО, Д. В. ДАВИДОВ

каф. ХТПЕ, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

*email: bublikova1@gmail.com

АНОТАЦІЯ Промислова реалізація методу стабілізації газорідного шару дозволяє значно розширити галузь застосування пінних апаратів і відкриває нові можливості інтенсифікації технологічних процесів з одночасним створенням маловідхідних технологій. У статті встановлені основні параметри, що впливають на гідродинаміку трубчастих решіток із стабілізатором піни і без нього. Виявлено зв'язок гідродинамічних параметрів. Отримані залежності точніше характеризують гідродинамічну обстановку в апараті. Наводиться вплив наявності стабілізатора на характеристики динамічного двухфазного шару. Розглянуто гідродинамічні закономірності пінного шару на трубчастих решітках зі стабілізатором піни і його вплив на роботу апарата. Показано, що використання стабілізатора знижує брызговіднесення, а також збільшує ефективність виділення з газів компонентів, які важко уловити.

Ключові слова: промислові газові викиди; процес уловлювання; гідродинаміка, масообмін; пінний апарат; дослідження процесів очищення; стабілізація; пінний шар; інтенсивний апарат.

PROCESSING OF GAS-LIQUID SYSTEMS ON TUBULAR GRATINGS WITH STABILIZER OF A FOAM LAYER

V. MOISEEV¹, E. MANOILLO, M. VASYLIEV, K. REPKO, D. DAVIDOV

Department of Chemical techniques and industrial ecology, NTU «KhPI», Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The article is devoted to the study of hydrodynamic parameters in the processing of gas-liquid systems with stabilization of foam layer. The problem of processing industrial gas streams is solved by conducting the process in an intensive mode.

The industrial realization of a method of stabilization of gas liquid bed allows considerably to expand a field of application of frothy apparatuses and opens out new capabilities of an intensification of technological processes with simultaneous making of low-waste technologies. In the article the fundamental parameters influencing to hydrodynamics of tubular gratings with the stabilizing of foam and without it are highlighted. The connection of hydrodynamic quantities is revealed. The received relations characterize hydrodynamic conditions in the apparatus more precisely. The relations of gas content to a density of forced-circulation and velocity of gas, and also influence of availability of the stabilizing agent to performances of dynamical two-phase bed are resulted. Is considered sparks ablation on tubular gratings with the stabilizing of foam and its influence to activity of the apparatus.

Thus, the main result of the work is to update the technology of gas cleaning by the reduction of sparks ablation. It is reached by application of the padding stabilizing, which besides augments efficiency of separation from gases difficultly trapped components. The article establishes the basic parameters influencing the hydrodynamics of tubular lattices with and without a foam stabilizer. The connection of hydrodynamic parameters is revealed. The obtained dependencies more precisely characterize the hydrodynamic situation in the apparatus.

Key words: industrial gas emissions; catching process; hydrodynamics, mass transfer; foam apparatus; research of processes of clearing; stabilization; foam layer; intensive apparatus

Вступ

У наш час чітко визначилося напрямок, пов'язаний з проведенням дифузійних і подібних до них процесів в інтенсивних режимах розвинуеною турбулентності при великих швидкостях потоків газів і рідин. Саме турбулізація газорідної системи призводить до суттєвого збільшення інтенсивності масообмінних апаратів.

Одним із способів турбулізації системи газ – рідина є перетворення її в дуже рухливу нестабільну піну за рахунок кінетичної енергії газу. Пінний режим обробки газів і рідин став передовою ідеєю в хімічній технології. Пінний режим і пінні апарати «класичного» типу описані в роботах [1,2].

Інтенсифіковані апарати зі стабілізатором пінного шару знайшли широке застосування для уловлювання пилу з газів і для абсорбції газів в хімічній і суміжних галузях промисловості. Завдяки своїй високій ефективності, великій одиничній потужності, хорошим експлуатаційним якостям, їх застосування дозволяє вдосконалити стадії очищення газу в технологічних і санітарних цілях, збільшити ККД та підвищити надійність газоочисного устаткування.

Ціль роботи

Ціллю роботи є вивчення гідродинамічних параметрів при обробці газорідних систем зі стабілізацією пінного шару. Проблема обробки

промислових газових потоків вирішується за допомогою проведення процесу у інтенсивному режимі.

Промислова реалізація методу стабілізації газорідинного шару значно розширює сферу застосування пінних апаратів і відкриває нові можливості інтенсифікації технологічних процесів з одночасним створенням маловідхідних технологій.

Викладення основного матеріалу

Гідродинаміка трубчастих і близьких до них за характеристиками колосникових решіток без стабілізатора піни досить повно досліджена в ряді робіт [3-5] вітчизняних і зарубіжних дослідників [6-10]. Встановлено, що основний вплив на гідродинаміку зрошуваних решіток надають швидкість газу в повному перерізі апарату, W_z , вільний перетин решітки, S_0 , і щільність зрошення L_0 .

Зміна властивостей рідини і газу чинить менший вплив на гідродинаміку решіток. Так, зміна в'язкості рідини в межах від 0,1 до 2,3 Па не впливає на H , ΔP , φ_z .

Оскільки при абсорбції та очищенні газів параметри σ_p , μ_p , ρ_p незначно відрізняються від тих же параметрів для води, а μ_z , ρ_z – близькі за значеннями μ і ρ повітря, дослідження гідродинаміки трубчастих решіток із стабілізатором піни доцільно проводити на системі повітря-вода.

На рис. 1, а зображена схема потоків газу і рідини через трубчасту протитечіну решітку без стабілізатора, на рис. 1, б – зі стабілізатором пінного шару. З рис. 1, а видно, що мінімальний опір ΔP для проходу газу буде при висоті рідини над отвором – h_p , а гідравлічний напір, що викликає витікання рідини, дорівнює Δh . Швидкість витікання рідини з щілини визначають з рівняння:

$$W_{0p} = \mu_p \varphi_{0p} \sqrt{2g\Delta h} \quad (1)$$

де: W_{0p} – швидкість рідини в щілинах решітки, м/с; μ_p – коефіцієнт витрати через щілину.

Вирішуючи рівняння (1), отримаємо:

$$\Delta h = \frac{1}{2g} \left(\frac{W_{0p}}{\mu_p \varphi_{0p}} \right)^2 \quad (2)$$

Очевидно, що витікання рідини буде відбуватися при досягненні рівності:

$$(h_{жс} + \Delta h) \rho_p g = \Delta P + \Delta h \rho_p g, \quad (3)$$

де: $\rho_{жс}$ – щільність рідини, кг/м³; ΔP – гідравлічний опір зрошуваної трубчастої решітки, Па.

Розподіл потоків на решітці обчислюємо з умови витрати мінімуму енергії на подолання гідравлічного опору решітки газом або на створення різниці рівнів на решітці згідно рис. 1 а.

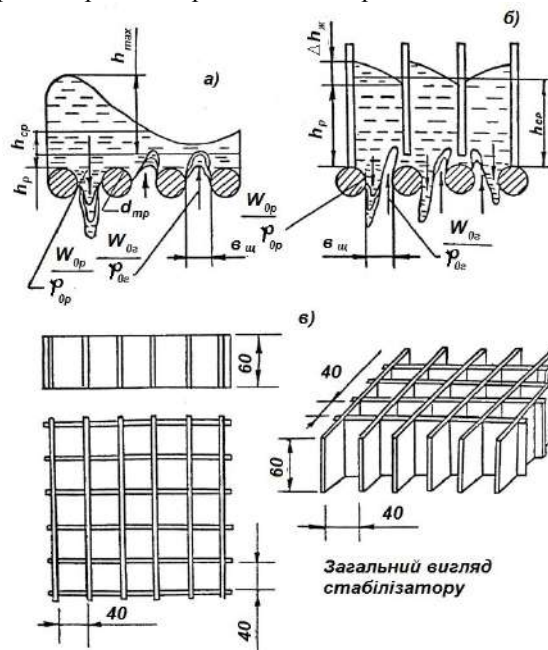


Рис. 1 – Схема проходження потоку газу і рідини через трубчасту решітку: а – без стабілізатора піни; б – із стабілізатором піни; в – стабілізатор піни

Під час роботи решітки в пінному режимі при збільшенні W_z і незмінній щільності зрошення повинна збільшитися частка перетину решітки, зайнята газом φ_{0z} , і знизиться частка перетину, зайнята стікаючою рідиною φ_{0p} . Для протікання незмінної кількості рідини крізь ґрати повинна збільшитися швидкість витікання рідини. У свою чергу, швидкість витікання рідини може збільшитися тільки при збільшенні Δh тобто при збільшенні гребенів хвилі на поверхні шару піни. Особливо помітно збільшення Δh стає при хвилювому режимі.

Визначаючи нижню межу роботи трубчастих решіток без стабілізатора, отримаємо наступне рівняння:

$$W_{0z} = 8,1 \left(\frac{\sigma_{ш}}{L_0} \right)^{0,5} d_{mp}^{0,33} \quad (4)$$

Як відомо, для початку роботи решітки на ній необхідно створити певний запас рідини. Встановлено, що трубчасті решітки мають більшу провалюючу здатність, ніж сітчасті і колосникові. Тому для початку роботи трубчастих решіток необхідні великі навантаження по газу і рідині. При певних значеннях вільного перетину решітки та щільності зрошення піноутворення починається при певній швидкості газу в повному перерізі апарату.

Мінімальну швидкість газу, при якій на решітці починає утворюватися пінний шар, назвемо критичною швидкістю $W_{z,кр}$.

Результати дослідів показали, що при постійній щільності зрошення для початку роботи решітки потрібно тим більша швидкість, чим більше вільний перетин решітки (рис. 2). З рисунку 2 видно, що протитечієві трубчасті решітки зі стабілізатором починають працювати при значно менших значеннях $W_{z,кр}$, ніж грати без стабілізатора. Крім того, протитечієві трубчасті решітки без стабілізатора не працюють при щільності зрошення менше $3 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$, тоді як грати зі стабілізатором стійко працюють при щільності зрошення $0,6 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$. Вплив діаметра трубок під час проведення дослідів не було виявлено. Математична обробка даних призводить до залежності, м/с:

$$W_{z,кр} = 372 S_0^{3,0} L_0^{0,3} \quad (5)$$

Відхилення експериментальних значень $W_{z,кр}$ від розрахункових складає $\pm 8,6\%$.

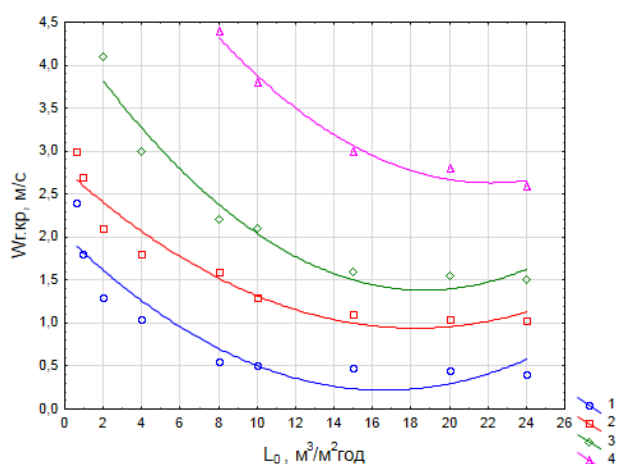


Рис. 2 – Залежність нижньої межі роботи трубчастих грат від щільності зрошення. S_0 : 1, 3 – 0,152; 2, 4 – $0,192 \text{ м}^2/\text{м}^2$; $d_{\text{тр}} = 0,02 \text{ м}$; 3, 4 – зі стабілізатором, 1, 2 – без стабілізатора

Порівняння режимів роботи зі стабілізаторами і без нього показує, що застосування стабілізатора значно розширює діапазон стійкої роботи трубчастих решіток в пінних апаратах. Ця обставина важлива при обробці технологічних газів з сушильних печей, реакторів та інших видів обладнання, кількість газів, що видаляються може змінюватися в широких межах в залежності від потреб технології.

Висота шару піни. Одним з основних показників гідродинамічних режимів роботи пінного апарату служить висота піни H . Висота піни дозволяє судити про розвиток поверхні контакту фаз, про гідродинамічні та конструктивні параметри апарату. Слід зазначити, що залежності, що були

отримані раніше дослідниками при швидкості газу в пінному перетині апарату не більше 2 м/с . У вивчених нами межах $W_z = 1,8 - 4,5 \text{ м/с}$ для трубчастих решіток без стабілізатора отримана формула

$$H = 1,19 \cdot 10^{-3} W_z^{1,2} L_0^{0,25} S_0^{-1,4} \quad (6)$$

Розрахунки H , виконані за відомими залежностями та (6), при швидкостях газу в повному перетині апарату до 2 м/с приблизно збігаються. Однак при $W_z = 3 - 4 \text{ м/с}$ розрахунки H , виконані за відомим залежностям перевищують експериментальні значення H на $80 - 100\%$, в той час як величини, розраховані за формулою (6), відрізняються від експериментальних на $9,5\%$.

Дослідження, проведені нами на трубчастих решітках зі стабілізатором піни, показали, що так само, як і на решітках без стабілізатора, при збільшенні швидкості газу в повному перерізі апарату висота шару піни неухильно зростає (рис. 3). При цьому H на решітках зі стабілізатором вище, ніж на решітках без стабілізатора (рис. 3, рис. 4) при одних і тих же значеннях W_z, S_0, L_0 . На решітках зі стабілізатором чіткіше, ніж без стабілізатора, виражена межа пінного шару, що дозволяє точніше визначити висоту шару піни.

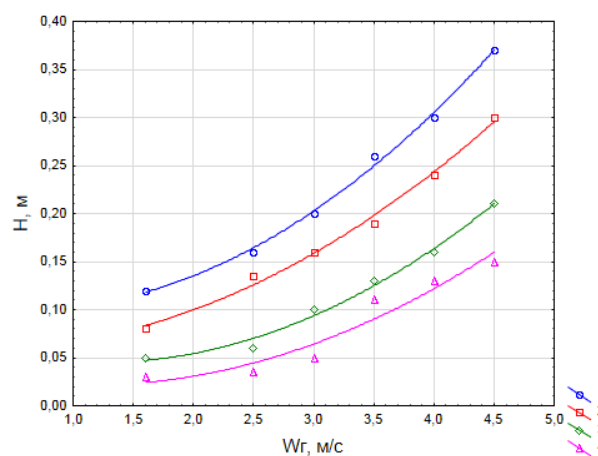


Рис. 3 – Залежність висоти шару піни від швидкості газу в повному перерізі апарату: $d_{\text{тр}} = 0,03 \text{ м}$; L_0 : 1 – 20; 2, 3, 4 – $5 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$; S_0 : 1, 2 – 0,142; 3, 4 – $0,169 \text{ м}^2/\text{м}^2$; 4 – зі стабілізатором, 1, 2, 3 – без стабілізатора

На решітках без стабілізатора пінний шар зазвичай не має чітко вираженої межі, і амплітуда коливань пінного шару може перевищувати навіть середні значення висоти шару. Ймовірно, цим пояснюється надзвичайно великий розкид значень висоти піни (за даними різних авторів). За візуальними спостереженнями на решітках зі стабілізатором піна щільніша і більш однорідна, ніж на решітках без стабілізатора, в ній відсутні газові

порожнечі, практично немає розгойдування газорідного шару в усьому дослідженому діапазоні швидкостей.

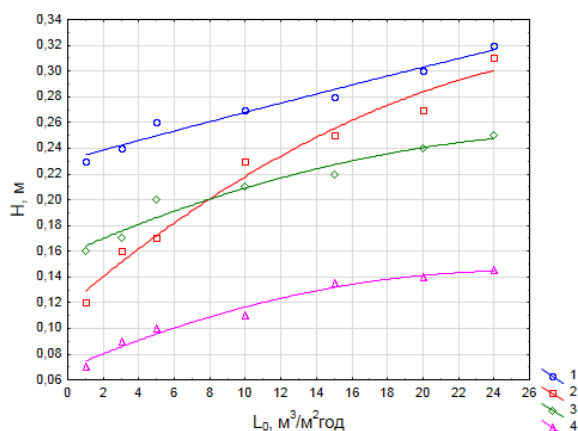


Рис. 4 – Залежність висоти шару піни від щільності зрошення. $S_0 = 0,142 \text{ м}^2/\text{м}^2$; $d_{mp} = 0,03 \text{ м}$, $W_z: 1, 2 - 4; 3 - 3,0; 4 - 2,0 \text{ м/с}$; 2 - зі стабілізатором, 1, 3, 4 – без стабілізатора

Залежність висоти шару піни від іншого гідродинамічного фактора L_0 показана на рис. 4, з якого видно, що криві, які виражають залежність $H = f(L_0)$ на решітках зі стабілізатором, мають менший кут нахилу, ніж аналогічні криві для решіток без стабілізатора. Також відзначено, що при малих щільності зрошення порядку $1-5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ висота шару піни на решітках зі стабілізатором в 1,5–2 рази перевищує висоту шару піни на решітках без стабілізатора. У міру збільшення щільності зрошення відмінності в висоті шару піни для решіток із стабілізатором і без нього стають незначними, досягаючи при $L_0 = 24 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ лише 10%. Таким чином застосування стабілізатора найбільш ефективно в області малих значень щільності зрошення, тобто в області малої стійкості роботи трубчастих решіток.

Для трубчастих решіток із стабілізатором була отримана залежність висоти пінного шару від основних факторів:

$$H = 1,43 \cdot 10^{-3} W_z^{1,2} L_0^{0,2} S_0^{-1,6} \quad (7)$$

Похибка розрахунків за формулою (7) не перевищує $\pm 7,3\%$. Порівнюючи залежності (6) і (7), можна бачити, що висота шару піни на трубчастих решітках зі стабілізатором більшою мірою залежить від вільного перетину решіток, ніж на решітках без стабілізатора і в дещо меншій мірі – від щільності зрошення. Збільшення висоти шару піни на решітках зі стабілізатором і її більш інтенсивна турбулізація створюють передумови для більш ефективного уловлювання погано розчинних газових компонентів в хімічній технології.

Висота вихідного шару рідини є одним з найбільш істотних факторів, що впливають на процеси тепло- масопередачі і пиловловлювання в пінних апаратах. Від висоти вихідного шару рідини в значній мірі залежить гідравлічний опір решіток із шаром пилу, час перебування рідини на решітці, висота шару піни.

При вивченні роботи пінних і барботажних апаратів різних конструкцій приділяли велику увагу визначенню параметрів, від яких залежить h_0 , розробляли способи і пристрої для створення і підтримки певної висоти вихідного шару рідини. Проте, визначенню висоти вихідного шару рідини на протитечієвих решітках приділялося значно менше уваги, ніж на інших типах решіток. Наявні в літературі дані дозволяють встановити фактори, що впливають на висоту вихідного шару рідини на протитечієвих решітках. Для умов роботи протитечієвих дірчастих решіток отримана залежність:

$$h_0 = f(W_z, L_0, S_0, d_0) \quad (8)$$

Для трубчастих решіток із стабілізатором піни можна записати:

$$h_0 = f(W_z, L_0, S_0, d_{mp}) \quad (9)$$

Розглянемо вплив параметрів залежності (9) на h_0 .

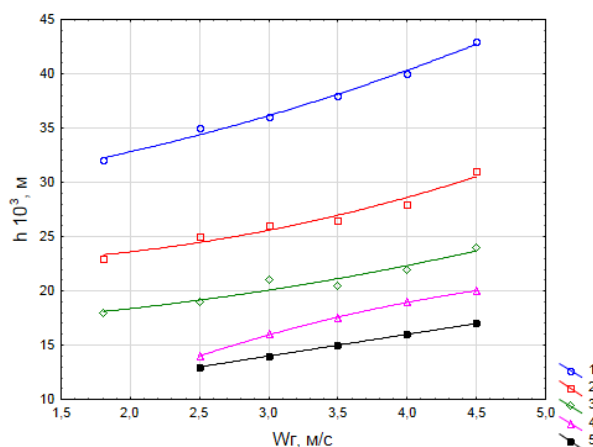


Рис. 5 – Залежність висоти вихідного шару рідини від швидкості газу в повному перерізі апарату: $L_0 = 5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$; $d_{mp}: 1 - 0,03; 2, 3, 4 - 0,027; 5 - 0,02 \text{ м}$; $S_0: 1 - 0,142; 2, 4 - 0,169; 3 - 0,20; 5 - 0,233 \text{ м}^2/\text{м}^2$; 4 – зі стабілізатором, 1, 2, 3, 5 – без стабілізатора

Як показали експерименти на модельній установці, висота вихідного шару рідини неухильно зростає при збільшенні швидкості газу в повному перерізі апарату від 1,8 до 4,5 м/с (рис. 5). З порівняння значень точок на кривих 2 і 3 можна

бачити вплив стабілізатора на висоту вихідного шару рідини. Так, при одній і тій же швидкості газу значення h_0 на решітці $\text{м}^2/\text{м}^2$ зі стабілізатором (крива 2) більш ніж в 2 рази перевищує значення h_0 на решітці без стабілізатора піни (крива 4).

Вплив вільного перетину решітки на висоту вихідного шару рідини на трубчастих решітках має велике значення (рис. 6).

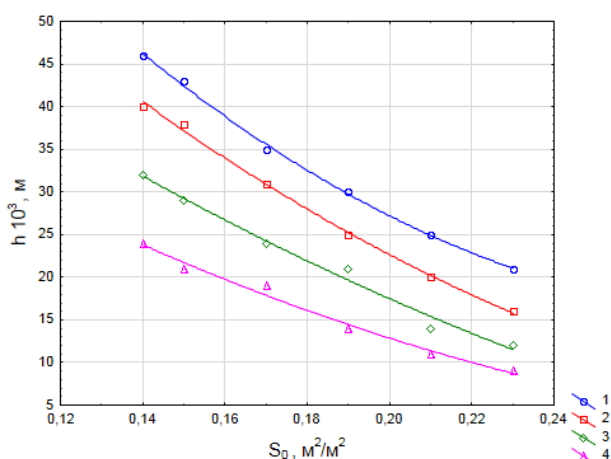


Рис. 6 – Залежність висоти вихідного шару рідини від вільного перетину решітки. W_z : 1, 3 – 2; 4 – 4 м/с, L_0 : 1 – 15; 2, 3, 4 – 5 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$; 4 – зі стабілізатором, 1, 2, 3 – без стабілізатора

З рисунку 6 видно, що збільшення вільного перетину трубчастої решітки зі стабілізатором в 1,5 рази призводить до зниження висоти вихідного шару рідини на решітці приблизно в 2 рази (криві 1, 2, 3). Разом з тим крива 3, що виражає залежність висоти вихідного шару рідини від вільного перетину решітки без стабілізатора, має дещо менший кут нахилу. Крива 4 проходить значно нижче, ніж крива 2, тобто при даних одних і тих же значеннях швидкості газу в повному перерізі апарату і щільності зрошення в усьому дослідженому матеріалі вільних перетинів решіток, висота вихідного шару рідини на трубчастих решітках зі стабілізатором вище, ніж на решітках без стабілізатора. Таким чином, для створення одиниці h_0 на решітках зі стабілізатором непродуктивні витрати на подолання опору сухої решітки нижче, ніж без стабілізатора.

Певний вплив на висоту вихідного шару рідини надає і щільність зрошення. З цього рис. 7 можна бачити, що вихідний шар рідини при використанні стабілізатора вище, ніж без стабілізатора. Особливо помітний ефект від застосування стабілізатора при малої щільності зрошення (до 5–8 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$), де висота вихідного шару рідини на решітках зі стабілізатором в 1,5–2 рази вище, ніж без нього. Залежність висоти вихідного шару рідини від щільності на трубчастих решітках зі стабілізатором з урахуванням всіх факторів:

$$h_{0c} = 0,75 \cdot 10^{-3} W_z^{0,25} L_0^{0,3} S_0^{-1,6} \quad (10)$$

Відхилення величин h_0 , отриманих за рівнянням (10), відрізняється від експериментальних значень не більше ніж на $\pm 6,7\%$. Для трубчастих решіток без стабілізатора була отримана наступна формула:

$$h_0 = 0,38 \cdot 10^{-3} W_z^{0,36} L_0^{0,57} S_0^{-1,4} \quad (11)$$

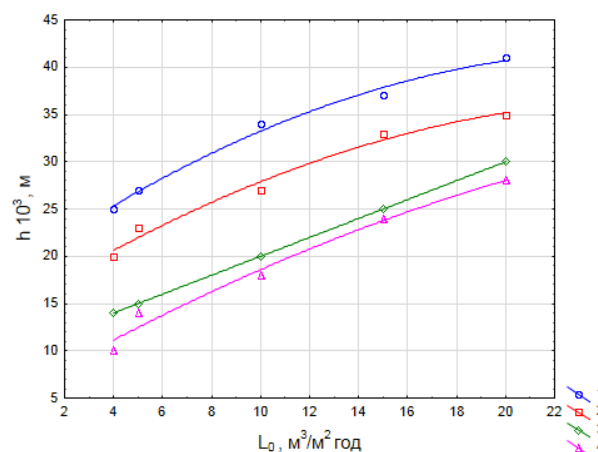


Рис. 7 – Залежність висоти вихідного шару рідини від щільності зрошення. S_0 : 1, 2, 4 – 0,171; 3 – 0,211 $\text{м}^2/\text{м}^2$; W_z : 1 – 4, 2, 3, 4 – 2 м/с; 4 – зі стабілізатором, 1, 2, 3 – без стабілізатора

Як видно з формул (10) і (11), на висоту вихідного шару рідини на решітках зі стабілізатором швидкість газу в повному перерізі апарату і щільність зрошення впливають менше, ніж на трубчастих решітках без стабілізатора. Тим часом величина вихідного шару рідини на решітках зі стабілізатором значно більше, ніж на решітках без стабілізатора. Збільшення h_0 , як і H на трубчастих решітках зі стабілізатором в порівнянні з решітками без стабілізатора дозволяє використовувати трубчасті решітки для очищення газів і отримання розчинів в у широкому спектрі технологій.

Гідравлічний опір трубчастих ґрат. На гідродинаміку зрошуваних решіток основний вплив роблять швидкість газу в повному перерізі апарату, щільність зрошення і вільний перетин решіток. Вивчення нами висоти шару піни і висоти вихідного шару рідини на трубчастих решітках зі стабілізатором піни підтвердило вплив таких параметрів як W_z, S_0, L_0, d_{mp} на H, h_0 . З огляду на отримані залежності для H, h_0 , а також дані інших авторів за розрахунками загального гідравлічного опору зрошуваних решіток P , можна записати для системи повітря – вода:

$$\Delta P = f(W_z, L_0, S_0, d_{mp}) \quad (12)$$

Оскільки значення H, h_0 в разі застосування стабілізатора перевищують H, h_0 без нього, цілком закономірно було б очікувати, що і зрошуваних трубчастих решіток із стабілізатором виявиться вище гідралічного опору зрошуваних решіток без стабілізатора.

Гідралічний опір решіток із шаром піни ΔP , більшість дослідників поділяють на складові:

$$\Delta P = \Delta P_{cp} + \Delta P_{\sigma} + \Delta P_{cl} \quad (13)$$

де: ΔP_{cp} – гідралічний опір сухої решітки, Па; ΔP_{σ} – гідралічний опір, що виникає за рахунок сил поверхневого натягу при виході газу з щілин, Па; ΔP_{cl} – гідралічний опір пінного шару, Па.

Гідралічний опір сухих трубчастих решіток є сумою втрат на стиск струменя при вході в отвори, втрат на тертя в отворах, втрат на розширення струменя при виході з отвору. Гідралічний опір трубчастих решіток може бути виражено залежністю:

$$\Delta P_{cp} = f(Re_0, S_0), \quad (14)$$

З формули (14) випливає, що на ΔP_{cp} може впливати d_{mp} оскільки при постійному вільному перетині решітки ширина щілини буде залежати від діаметра трубок, а в результаті зміни щілини буде змінюватися Re_0 . Опір сухої решітки зазвичай виражають формулою

$$\Delta P_{cp} = \xi_{0z} \frac{\rho_z W_0^2}{2}, \quad (15)$$

де ρ_z – щільність газу, кг/м³. ξ_{0z} – коефіцієнт місцевого опору, віднесений до швидкості газу в щілинах решітки.

У загальному випадку коефіцієнт місцевого опору залежить від критерію Рейнольдса і величини вільного перетину решіток. Вид залежності $\xi_{0z} = f(Re_0)$ змінюється від характеру руху газу. При ламінарному режимі, коли $\Delta P \approx W_z$

$$\xi_{0z} = \frac{C}{Re_0} \quad (16)$$

де C – постійна.

При турбулентному режимі, коли, $\Delta P \approx W_z^{1,75}$

$$\xi_{0z} = \frac{C_1}{Re_0^{0,25}} \quad (17)$$

І при режимі розвинутою турбулентності, що є автотельним, коли $\Delta P \approx W_0^2$

$$\xi_{0z} = \frac{C_2}{Re_0^0}$$

Показано, що автотельний режим в пінних апаратах настає вже при $W_z \geq 1,2$ м/с, тобто практично з самого початку пінного режиму. Можна зробити висновок, що при пінному режимі ξ_{0z} не залежить від ширини щілини при незмінному S_0 і швидкості газу в щілинах решітки. Вивчення впливу вільного перетину решітки на коефіцієнт місцевого опору призводить до залежності, яка виражається формулою:

$$\xi_{0z} = 0,273 S_0^{-0,55} \quad (18)$$

Відхилення значень ξ_{0z} , розрахованих по (18), від експериментальних складають $\pm 3,9\%$.

У промислових пінних апаратах визначення вільного перетину трубчастих решіток і їх коефіцієнтів місцевих опорів представляє відомі труднощі. Визначення вільного перетину трубчастих решіток лабораторних пінних апаратів також важко, так як ширина щілини в таких решітках дорівнює 1,0–2,5 мм, і помилки вимірів порядку 0,1–0,2 мм можуть привести до серйозних погрешностей у визначенні S_0 та ξ_{0z} . Для визначення вільного перетину трубчастих решіток за відомим ΔP_{cp} були знайдені коефіцієнти місцевих опорів, віднесені до швидкості газу в повному перерізі апарату ξ_{nz} з виразу:

$$\Delta P_{cp} = \xi_{nz} \frac{\rho_z W_z^2}{2} \quad (19)$$

Вільний перетин решіток при цьому визначали методом просвічування решіток паралельним пучком світла, що дозволяє вимірювати більш точно S_0 , ніж за допомогою механічних вимірів. Характер залежності $\xi_{nz} = f(S_0)$ описується рівнянням:

$$\xi_{nz} = 0,273 S_0^{-2,55} \quad (20)$$

Відхилення значень ξ_{nz} , розрахованих за рівнянням (20) складають $\pm 4,1\%$ від експериментальних. Користуючись рівнянням (26), можна по заміряному ΔP_{cp} і обчисленому по (19) ξ_{nz} знайти вільний перетин трубчастої решітки без безпосереднього виміру ширини щілин. Установка стабілізатора піни на решітку практично не змінює гідралічний опір сухої решітки, оскільки вільний перетин стабілізатора складає 0,95–0,98 м²/м².

Гідралічний опір, що виникає за рахунок шару сил поверхневого натягу. Втрати тиску на подолання сил поверхневого натягу рідини ΔP_{σ} виникають при виході газу з отворів і вході газу в шар рідини на решітці. Для трубчастих решіток в

знаменнику формули замість $e_{\text{ш}}$ повинно стояти $(d_{\text{мп}} + e_{\text{ш}})$, а сама формула для втрат тиску набуває вигляду:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{d_{\text{мп}} + e_{\text{ш}}} \quad (21)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу, Н/м; $e_{\text{ш}}$ – ширина щілини між колосниками, м.

Розраховані за відомою формулою значення ΔP_{σ} для системи повітря – вода лягають в координатах $\Delta P_{\sigma} - S_0$ на прямі, які описуються рівнянням

$$\Delta P_{\sigma} = 7,6 \cdot 10^{-6} S_0^{-0,23} d_{\text{мп}}^{-1,0} \quad (22)$$

Для інших систем рівняння набуде вигляду:

$$\Delta P_{\sigma} = 1,02 \cdot 10^{-3} \sigma_{\text{ж}} S_0^{-0,23} d_{\text{мп}}^{-1,0} \quad (23)$$

Гідравлічний опір пінного шару. З трьох складових (13) загального гідравлічного опору зрошуваної решітки $\Delta P_{\text{сп}}, \Delta P_{\sigma}, \Delta P_{\text{кл}}$, дві перших складових вважають непродуктивними витратами напору. На створення власне шару піни витрачається втрата напору $\Delta P_{\text{кл}}$. При розрахунку $\Delta P_{\text{кл}}$ по відомим залежностям не завжди відома величина вихідного шару рідини, в результаті чого розрахунок $\Delta P_{\text{кл}}$ представляє певні труднощі. Розрахунок протитечійних решіток можна вести за формулою:

$$\Delta P_{\text{кл}} = 0,5 \cdot \xi_n W_z^2 \rho_z S_0^{-2} \varphi_{0,z}^{-2} \quad (24)$$

де ξ_n – коефіцієнт гідравлічного опору при проходженні газами шару піни, $\varphi_{0,z}$ – частка щілини решітки, зайнята газом.

Відома формула для розрахунку решітки з прутків діаметром 3–5 мм:

$$\Delta P_{\text{кл}} = 2,9 W_z^2 \left(\frac{\rho_z}{S_0^2} \right) \left(\frac{L}{G} \right)^{0,4} \left(\frac{\rho_z}{\rho_p} \right)^{0,2} \quad (25)$$

Величину $\Delta P_{\text{кл}}$ можна знайти з (13), якщо відомі $\Delta P, \Delta P_{\text{сп}}, \Delta P_{\sigma}$:

$$\Delta P_{\text{кл}} = \Delta P - \Delta P_{\text{сп}} - \Delta P_{\sigma} \quad (26)$$

Загальний гідравлічний опір зрошуваної трубчастій решітки для системи повітря – в да можна визначити за формулою

$$\Delta P = 9,5 W_z^{0,85} L_0^{0,1} S_0^{-1,6} \quad (27)$$

Гідравлічний опір сухої решітки при наявності зрошення визначають з урахуванням частки перетину, зайнятої газом:

$$\Delta P_{\text{сп}} = \frac{\xi_{0,z} W^2 \rho_z}{2 S_0^2 \varphi_{0,z}^2} \quad (28)$$

$$\varphi_{0,z} = 1 - \frac{\left[\left(\frac{L}{G} \right)^2 \frac{\rho_z}{\rho_p} \frac{\beta_p}{\xi_{0,z} \mu_p} \right]^{0,33}}{1 + \left[\left(\frac{L}{G} \right)^2 \frac{\rho_z}{\rho_p} \frac{\beta_p}{\xi_{0,z} \mu_p} \right]^{0,33}} \quad (29)$$

де L – витрата рідини в апараті, кг/год; G – витрата газу через апарат, кг/год; β_p – відношення середнього статистичного тиску газорідинного шару в зоні стикання рідини через отвори. Для системи повітря – вода автори ряду робіт рекомендують $\beta_p = 0,5$; для пінних рідин рекомендують:

$$\beta_p = 1,11 \left(\frac{\rho_z}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{0,118} \quad (30)$$

де μ_p – коефіцієнт витікання рідин. Для колосникових решіток багато авторів приймають $\mu_p = 0,62$, тобто як «коефіцієнт витрати через отвір у тонкій стінці». Однак, як справедливо відзначається всіма авторами, вивчили трубчасті решітки, форма отворів трубчастих решіток відрізняється від форми отворів колосникових решіток. Тому для трубчастих решіток слід приймати $\mu_p = 0,97$ – «коефіцієнт витрати через короткий циліндричний патрубок з добре закругленими краями».

Враховуючи що

$$L = L_0 S \rho_p, \quad (31)$$

$$G = 3600 W_z S \rho_z \quad (32)$$

и приймаючи $\beta_p = 0,5$, після математичних перетворень отримаємо для системи повітря – вода:

$$\varphi_{0,z} = \frac{1}{1 + 0,038 L_0^{0,67} \xi_{0,z}^{-0,33} W_z^{-0,67}} \quad (33)$$

Для інших систем, приймаючи $\beta_p = 1,11 \left(\frac{\rho_z}{\rho_p} \right)^{0,118}$ отримаємо:

$$\varphi_{0,z} = \frac{1}{1 + 0,045 L_0^{0,67} W_z^{-0,67} \xi_{0,z}^{0,33} \rho_z^{0,37} \rho_p^{-0,37}} \quad (34)$$

комбінуючи залежності (27), (28), (33) для системи повітря-вода можемо записати:

$$\Delta P_{cl} = 9,5W_z^{0,85}L_0^{0,1}S_0^{-1,6} - \frac{0,35S_0^{-2,55}W_z^2}{1 + 0,059W_z^{-0,67}L_0^{0,67}S_0^{0,18}} - 7,6 \cdot 10^6 S_0^{-0,23}d_{mp}^{-1,0} \quad (35)$$

З формули (35) видно, що

$$\Delta P_{cl} = f(W_z, L_0, S_0, d_{mp}) \quad (36)$$

Обробка експериментальних даних дозволила нам отримати наступну залежність:

$$\Delta P_{cl} = 2,36W_z^{0,25}L_0^{0,3}S_0^{-1,6} \quad (37)$$

Порівнюючи (10) і (37), можна помітити, що

$$\Delta P_{cl} = h_0 9,81 \cdot 1000 \quad (38)$$

Оскільки 9,81 є величина прискорення вільного падіння тіл м/с², а 1000 – величина щільності води кг/м³ для системи повітря – вода можна записати:

$$\Delta P_{cl} = h_0 g \rho_p \quad (39)$$

Таким чином, для трубчастих решіток підтверджується отримана раніше іншими авторами залежність. Для визначення ΔP на решітках без стабілізатора була отримана формула

$$\Delta P = 10,7W_z^{0,66}L_0^{0,32}S_0^{-1,4} \quad (40)$$

З порівняння (27) і (40) видно, що на загальний гідрравлічний опір трубчастих решіток із стабілізатором W_z і S_0 роблять більший, а L_0 – менший вплив, ніж без стабілізатора піни.

Очевидно, це залежить від створюваного на решітці без стабілізатора вихідного шару рідини, на величину якого L_0 впливає більшою мірою, ніж на решітках зі стабілізатором. Помічену раніше можливість роботи в хвильовому режимі решіток без стабілізатора при підвищенні щільності зрошення можна пояснити стабілізуючою дією високого вихідного шару рідини на решітці. Про це говорять зображені гідродинамічні показники трубчастих решіток із стабілізатором і без нього при щільності зрошення понад 20 м³/м²-год. За результатами досліджень були побудовані номограми для розрахунку пінних апаратів з трубчастими решітками зі стабілізатором піни.

Обговорення результатів

Залежності висоти шару піни на трубчастих решітках від швидкості газу в повному перерізі

апарату, отримані нами при постійних значеннях h_0 , показані на рис.8. Видно, що при однакових значеннях висоти вихідного шару рідини висота шару на

Однаковий ж вихідний шар рідини на решітці без стабілізатора можна отримати при меншому вільному перетині решітки в порівнянні з решітками зі стабілізатором. В цьому випадку гідрравлічний опір сухої решітки, тобто мимовільні витрати енергії будуть вище, ніж при використанні решітки зі стабілізатором. Крім того, більший вільний перетин решітки зі стабілізатором при тому ж самому діаметрі труб, що і без стабілізатора, дозволить мати велику ширину щілин в решітці, і, як наслідок, підвищить надійність роботи технологічних ліній, що обробляють гази, що містять пил, схильний до злипання, і розчини, які містять речовини, що кристалізуються. Залежності для решіток із стабілізатором (рис. 8) апроксимуються виразом

$$H = 1,91h_0W_z^{0,95}L_0^{-0,1} \quad (41)$$

Для решіток без стабілізатора:

$$H = 3,6h_0W_z^{0,84}L_0^{-0,32} \quad (42)$$

З формул (41) і (42) видно, що вплив щільності зрошення на висоту шару піни при певній висоті вихідного шару рідини на трубчастих ґратах зі стабілізатором істотно менше, ніж на решітках без стабілізатора. Виявлено вплив на висоту піни щільності зрошення, особливо на решітках без стабілізатора.

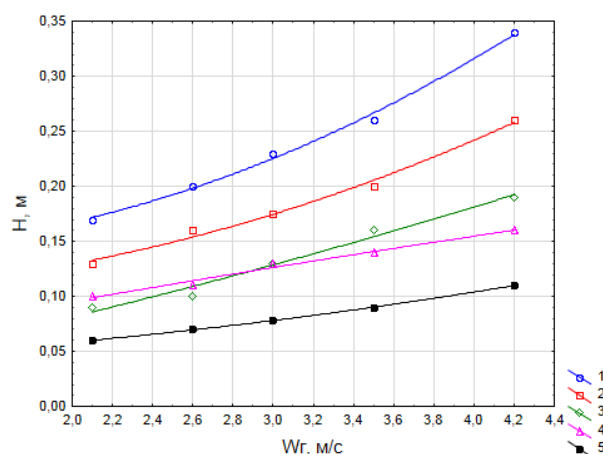


Рис. 8 – Залежність висоти шару піни від швидкості газу в повному перерізі апарату: $L_0 = 5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$; $d_{mp} = 0,02 \text{ м}$, h_0 : 1 – 0,045; 2 – 0,035; 3, 4 – 0,025; 5 – 0,015 м; 4 – зі стабілізатором, 1, 2, 3, 5 – без стабілізатора

Гідрравлічний опір трубчастих решіток із стабілізатором на 20-30% нижче гідрравлічного опору трубчастих решіток без стабілізатора при однакових

значеннях висоти вихідного шару рідини (рис. 9). Це, можна пояснити великими витратами енергії на подолання газом сухої решітки меншого перетину без стабілізатора.

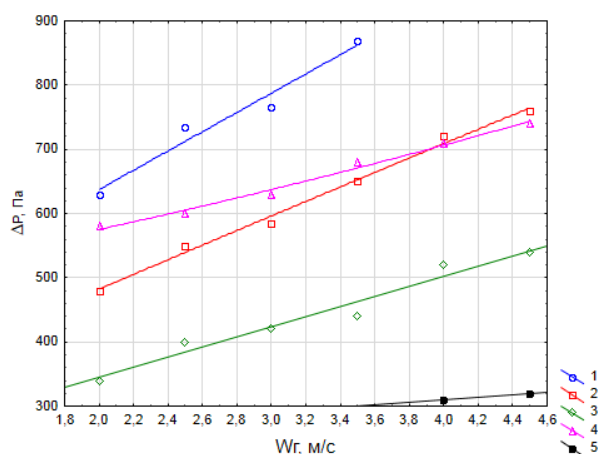


Рис. 9 – Залежність опору решітки з шаром піни від швидкості газу в повному перерізі апарату: h_0 : 1 – 0,045; 2 – 0,035; 3, 4 – 0,025; 5 – 0,015 м; $L_0 = 5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$. 4 – зі стабілізатором, 1, 2, 3, 5 – без стабілізатора

Таким чином, застосування стабілізатора піни дозволить не тільки підвищити надійність технологічних ліній, в складі яких є пінні апарати з трубчастими решітками, а й знизити витрати енергії на проведення тепло- масообмінних процесів. Крім того, з'являється можливість, витративши однакову кількість енергії, зменшити число ступенів в одному апараті при тій же сумарній висоті піни, що і без стабілізатора.

Висновки

Промислова реалізація методу стабілізації газорідного шару дозволяє значно розширити сферу застосування пінних апаратів і відкриває нові можливості інтенсифікації технологічних процесів з одночасним створенням маловідхідних технологій. У статті встановлено основні параметри, що впливають на гідродинаміку трубчастих решіток із стабілізатором піни і без нього. Виявлено зв'язок гідродинамічних параметрів. Отримані залежності точніше характеризують гідродинамічну обстановку в апараті. Дослідження показують, що застосування стабілізатора значно розширює діапазон стійкої роботи трубчастих решіток в пінних апаратах. Це важливо коли кількість продукції змінюється в широких межах в залежності від потреб технології. Застосування стабілізатора піни дозволить не тільки підвищити надійність технологічних ліній, в складі яких є пінні апарати з трубчастими решітками, а й знизити витрати енергії на проведення тепло- масообмінних процесів.

Список літератури

1. Мухленов, И. П. Пенный режим и пенные аппараты / И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат. – М.: Химия. – 1977. – 304 с.
2. Тарат, Э. Я. Интенсивные колонные аппараты для обработки газов жидкостями / Э. Я. Тарат, О. С. Балабеков, Н. П. Болтов. – Л.: Изд. ЛГУ им. А.А.Жданова, 1976. – 244 с.
3. Мухленов, И. П. Абсорбция и пылеулавливание в производстве минеральных удобрений / И. П. Мухленов, О. С. Ковалев. – М.: Химия. – 1987. – 206 с.
4. Гельперин, Н. И. Определение поверхности контакта фаз в массообменном аппарате с псевдооживленной шаровой насадкой / Гельперин, Н. И., Гришко, В. З., Михайлов, В. А. // Теор. основы хим. технол. – 1972. – Т. 6., №4, – с. 534-538.
5. Микулин, Г. И. Дистилляция в производстве соды / Г. И. Микулин, И. К. Поляков. – М., Л.: Госхимиздат, 1956. – 348 с.
6. Perry, D. C. Gas absorption and reaction in a wet pneumatic foam / D. C. Perry, P. Stevenson // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – V. 126. – P. 177-185. – doi:10.1016/j.ces.2014.11.037.
7. Marias, F. Effects of Freeboard Volatile Release During Fluidized Bed Incineration of a Model Waste // F. Marias, J. R. Puiggali, G. Flamant // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2001. – V. 79, Issue 4, – P. 244-252. – doi:10.1205/095758201750362280.
8. Woźniak, M. An investigation of mass transfer in a countercurrent three-phase fluidized bed // M. Woźniak, K. Østergaard // *Chemical Engineering Science*. – 1973. – V. 28, Issue 1. – P. 167-171. – doi:10.1016/0009-2509(73)85097-3.
9. Yin, F. H. CFD Simulation and Experimental Study of Liquid Dispersion in Randomly Packed Metal Pall Rings / F. H. Yin, A. Afacan, K. Nandakumar, K. T. Chuang // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2002. – V. 80, Issue 2. – P.135-144. – doi:10.1205/026387602753501852.
10. Jungkee, Jang. CFD simulation of a pharmaceutical bubbling bed drying process at three different scales / Jungkee Jang, Hamid Arastoopour // *Powder Technology*. – 2014. – V. 263. – P. 14-25. – doi:10.1016/j.powtec.2014.04.054.

Bibliography (transliterated)

1. Mukhlenov, I. P., Tarat, E. Y. A. Penny rezhim i pennyye apparaty. – M.: Khimiya. – 1977. – 304 s.
2. Tarat, E. Y. A., Balabekov, O. S., Boltov, N. P. Intensivnyye kolonnyye apparaty dlya obrabotki gazov zhidkostyami. – L.: Izd. LGU im. A.A.Zhdanova, 1976. – 244 s.
3. Mukhlenov, I. P., Kovalev, O. S. Absorbtsiya i pylaulavlianiye v proizvodstve mineral'nykh udobreniy. – M.: Khimiya. – 1987. – 206 s.
4. Gel'perin, N. I., Grishko, V. Z., Mikhaylov, V. A. Opredeleniye poverkhnosti kontakta faz v massoobmennom apparate s psevdoozhivlennoy sharovoy nasadkoy. *Teor. osnovy khim. Tekhnol*, 1972, 6., №4, 534-538.
5. Mikulin, G. I., Polyakov, I. K. Distillyatsiya v proizvodstve sody. – M., L.: Goskhimizdat, 1956. – 348 s.
6. Perry, D. C., Stevenson, P. Gas absorption and reaction in a wet pneumatic foam. *Chemical Engineering Science*, 2015, 126, 177-185. – doi:10.1016/j.ces.2014.11.037.

7. **Marias, F., Puiggali, J. R., Flamant, G.** Effects of Freeboard Volatile Release During Fluidized Bed Incineration of a Model Waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 2001, **79**, 4, 244-252. – doi:10.1205/095758201750362280.
8. **Woźniak, M., Østergaard, K.** An investigation of mass transfer in a countercurrent three-phase fluidized bed. *Chemical Engineering Science*, 1973, **28**, 1, 167-171. – doi:10.1016/0009-2509(73)85097-3.
9. **Yin, F. H., Afacan, A., Nandakumar, K., Chuang, K. T.** CFD Simulation and Experimental Study of Liquid Dispersion in Randomly Packed Metal Pall Rings. *Chemical Engineering Research and Design*, 2002, **80**, 2, 135-144. – doi:10.1205/026387602753501852.
10. **Jungkee, Jang, Hamid, Arastoopour.** CFD simulation of a pharmaceutical bubbling bed drying process at three different scales. *Powder Technology*, 2014, **263**, 14-25. – doi:10.1016/j.powtec.2014.04.054.

Відомості про авторів

Моїсєєв Віктор Федорович – кандидат технічних наук, професор Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедра Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Victor Moiseev - Candidate of Technical Sciences, Professor National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Манойло Євгенія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедра Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна, e-mail: bublikova1@gmail.com.

Eugenia Manoilo - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine; e-mail: bublikova1@gmail.com.

Васильєв Михайло Ілліч – кандидат технічних наук, доцент Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедри Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Mykhailo Vasyliiev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Репко Каліф Юрійович – магістр, аспірант Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедра Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Kalif Repko – ph.d. student, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Давидов Денис Валерійович – студент Національного Технічного Університету «Харківський Політехнічний Інститут», кафедра Хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна.

Denys Davydov - Student National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Department of Chemical techniques and industrial ecology, Kharkiv, Ukraine.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю таким чином:

Моїсєєв, В. Ф. Обробка газорідних систем на трубчастих решітках із стабілізатором пінного шару / **В. Ф. Моїсєєв, Є. В. Манойло, М. І. Васильєв, К. Ю. Репко, Д. В. Давидов** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* - Харків: НТУ «ХПІ». - 2017. – № 53 (1274). – С. 114-123. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.17.

Please cite this article as:

Moiseev, V. F., Manoilo, E. V., Vasyliiev, M. I., Repko, K. Yu., Davydov, D. V. Processing of gas-liquid systems on tubular gratings with stabilizer of a foam layer. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 114–123, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.17.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Моисеев, В. Ф. Обработка газожидкостных систем на трубчатых решетках со стабилизатором пенного слоя / **В. Ф. Моисеев, Е. В. Манойло, М. И. Васильев, К. Ю. Репко, Д. В. Давыдов** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серія: Новые решения в современных технологиях.* - Харьков: НТУ «ХПИ». - 2017. – № 53 (1274). – С. 114-123. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.17.

АННОТАЦІЯ Промислова реалізація методу стабілізації газожидкостного слоя дозволяє значительно расширить область применения пенных аппаратов и открывает новые возможности интенсификации технологических процессов с одновременным созданием малоотходных технологий. В статье установлены основные параметры, влияющие на гидродинамику трубчатых решеток со стабилизатором пены и без него. Выявлена связь гидродинамических параметров. Полученные зависимости точнее характеризуют гидродинамическую обстановку в аппарате. Приводится влияние наличия стабилизатора на характеристики динамического двухфазного слоя. Рассмотрены гидродинамические закономерности пенного слоя на трубчатых решетках со стабилизатором пены и его влияние на работу аппарата. Показано, что использование стабилизатора снижает брызгоотнесение, а также увеличивает эффективность выделения из газов компонентов, которые трудно уловить.

Ключевые слова: промышленные газовые выбросы; процесс улавливания; гидродинамика; массообмен; пенный аппарат; исследование процессов очищения; стабилизация; пенный слой; интенсивный аппарат.

Поступила (received) 02.12.2017

УДК 504.064

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.18

ВПЛИВ СУМСЬКОЇ ТЕЦ НА ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ПРИЛЕГЛИХ ТЕРИТОРІЙ

Г. М. М'ЯКАЄВА

Кафедра прикладної екології, Сумський державний університет, м. Суми, УКРАЇНА
e-mail: hannamiakaieva@gmail.com

АНОТАЦІЯ Представлена оцінка впливу Сумської ТЕЦ на екологічний стан прилеглих територій м. Суми при надходженні забруднюючих речовин з газовими викидами та при фільтрації в зоні аерації і золошлакозаспоживача. Проведена оцінка забруднення снігового покриття та ґрунтів за сумарним показником забруднення, рослинності - за коефіцієнтом біогеохімічної активності, показали, що діяльність Сумської ТЕЦ призводить до збільшення концентрацій важких металів в деponуючих середовищах. Рівень забруднення снігового покриття за середніми значеннями Zs відноситься до припустимого, ґрунтів в зоні аерації – припустимий, в зоні золовідвалу: для верхнього горизонту – середній, для нижнього – низький.

Ключові слова: теплова електростанція; важкі метали; міграція; золовідвал; ґрунти; сніговий покрив; рослинність.

THE IMPACT OF SUMY TPP ON THE ENVIRONMENT OF SURROUNDING AREA

H. MIAKAIEVA

Applied Ecology Department, Sumy State University, Sumy, UKRAINE

ABSTRACT The purpose of the work is to determine the influence of thermal power plant on atmospheric air and soil and the study of heavy metals migration in environmental components. The estimation of the influence of Sumy TPP on the environment condition of the surrounding territories of Sumy during the income of pollutants with gas emissions and filtration from the zone of aeration and ash and slug dump is presented. For studies of the impact of the TPP on the adjacent territory was organized a network of observation points in the zone of influence the Sumy TPP. The assessment of atmospheric air pollution was carried out by studying the snow cover. Complex estimation of the pollution of adjacent territories to the thermal power plant was carried out using the total pollution index. Samples of snow cover, soil and vegetation were sampled, and tested for the content of heavy metals. An assessment was made of the pollution of snow cover and soils by the total pollution index and for the grass pollution by the coefficient of biogeochemical activity. Studies have shown that the level of snow cover pollution in the aeration zone of Sumy TPP is low. The level of soil contamination in the aeration zone of Sumy TPP is low, and the soils in the ash and slug dump zone: for the upper horizon are high, for the lower - medium, indicating the complex impact of atmospheric air pollution and the migration of substances from the body of the ash dip. The study of the most common types of grass *Taraxacum officinale* and *Elytrigia repens* showed the ways of migration of heavy metals and allowed to recommend these plants for bioindication of soil contamination by heavy metals. The assessment of the pollution of territories adjacent to the thermal power plant showed that the activity of Sumy TPP leads to increasing of heavy metals concentrations in environment.

Key words: thermal power plant; heavy metals; migration; ash and slug dump; soils; snow cover; plants.

Вступ

Зростаючий попит на електроенергію і тепло зумовлює підвищення обсягів їх виробництва, що призводить до комплексного негативного впливу об'єктів теплоенергетики на довкілля та підвищення ризику для населення, яке проживає в зоні впливу ТЕЦ [1,2]. На сьогоднішній день підприємства теплоенергетики України відносяться до основних забруднювачів навколишнього середовища. За даними Національної доповіді про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2015 році [3] у розрізі видів економічної діяльності найбільша частка викидів забруднюючих речовин – 41,1 % (без урахування діоксиду вуглецю) - припадає на постачання електроенергії, газу, води.

Основу енергетики України сьогодні складають теплові електростанції на органічному паливі, що забезпечують 75-80 % усього виробництва

електроенергії. Нова енергетична політика України направлена на зменшення споживання природного газу і перехід на використання твердого палива різних типів. Розвиток теплової енергетики прогнозується з переважним використанням вугілля, частка якого в у 2030 році в паливному балансі становитиме 85,1 % [4]. Так як при спалюванні вугілля утворюється більше забруднюючих речовин, зокрема важких металів, ніж при спалюванні газу, то це призводить до збільшення екологічного навантаження на оточуюче середовище.

Екологічний вплив теплоелектростанцій на довкілля полягає у хімічному та механічному забрудненні атмосферного повітря, зміні природного режиму водовикористання, тепловому та хімічному забрудненні поверхневих і підземних вод, відчуженні та порушенні земельних ресурсів. Крім прямого впливу потрібно враховувати, що всі принесені з газовими викидами теплоелектростанцій хімічні

елементи мають здатність до міграції в ґрунти, підземні і поверхневі води, що створює додаткове забруднення в цих середовищах. В публікаціях, присвячених екологічному впливу ТЕС на довкілля проблемі золошлакових відходів, викидів в атмосферу сполук вуглецю, азоту, сірки приділено велику увагу. Однак негативний вплив важких металів, які містяться в продуктах спалювання, досліджено значно менше. Важкі метали відносяться до пріоритетних забруднюючих речовин, спостереження за якими обов'язкові у всіх середовищах [1]. При визначенні впливу конкретного підприємства на забруднення прилеглих територій важкими металами важливо звертати увагу на рухомі форми важких металів, дослідження яких дає можливість оцінити здатність забруднюючих речовин переходити із твердої фази ґрунту в ґрунтовий розчин, а після цього переміщуватись вниз по ґрунтовому профілю, потрапляти в ґрунтові та підземні води і по трофічному ланцюгу переходити в організм людини.

Тому для оцінки впливу об'єктів теплоенергетики на довкілля потрібен моніторинг не тільки всіх складових навколишнього середовища, але і дослідження шляхів міграції забруднюючих речовин.

Оцінці впливу теплоелектростанцій на компоненти довкілля присвячено цілий ряд робіт вітчизняних та зарубіжних науковців [5-12]. В роботах [6-10] розглянуто вплив теплоелектростанцій на атмосферне повітря. Авторами [9, 10] показано, що склад викидів при спалюванні твердого палива, вміст важких металів, радіоактивність, і, відповідно, вплив на довкілля, залежать від родовища вугілля. Використання показників шкідливості палива дозволяє розробити заходи по зменшенню викидів забруднюючих речовин та контролю стану компонентів навколишнього середовища. Осадження забруднюючих речовин з газових викидів призводить до забруднення ґрунту [11] та міграції важких металів в підземні та поверхневі води.

Для оцінки забруднення атмосферного повітря викидами теплоелектростанцій використовують моніторинг снігового покриву. Дослідження снігового покриву прилеглих до ТЕЦ територій [12] показало, що забруднюючі речовини з газовими викидами переносяться на значні відстані та сприяють забрудненню ґрунтів при таненні снігу.

Одним з найважливіших біогеохімічних бар'єрів для більшості політантів на шляху їх міграції в поверхневі та підземні води є ґрунти. Це враховується при екологічному нормуванні. У найбільш цілісному вигляді екологічне нормування ґрунтів реалізовано у Німеччині в системі стандартів DIN, які встановлено, перш за все, з метою захисту підземних вод від забруднення; при цьому критерії забрудненості залежать від пояса (зони) охорони джерела підземних вод, а також від типу і, відповідно, проникності ґрунтів [13]. На поведінку важких металів в ґрунті впливають окислювально-відновні

умови і кислотність [1,14-16]. Міграційна здатність міді, нікелю, кобальту і цинку у лужному середовищі знижується на 1-2 порядки в порівнянні з окислювальним; в кислому середовищі більшість металів більш рухливі. У більшості випадків накопичення важких металів виявляється в верхньому 20-сантиметровому шарі і перевищує їх вміст в нижчих шарах в 2-3 і більше разів.

В роботі [2] Прибиловою В.М. досліджена міграція забруднюючих речовин в підземні води в районі розміщення ТЕЦ, та показано, що основними джерелами забруднення вод є викиди забруднюючих речовин підприємства, які осаджуються на поверхні ґрунтів та фільтрація забруднених вод через слабо екрановане ложе золовідвалу. Золовідвали теплоелектростанцій є джерелом комплексного забруднення ґрунтів при фільтрації та аераційному перенесенні забруднюючих речовин з поверхні відвалу [17-19] та потенційним джерелом забруднення природних вод.

З метою оцінки стану довкілля під впливом техногенної діяльності часто використовується біоіндикація [20-23]. Глибина біоіндикації може бути різною від простої візуальної діагностики рослин до вивчення імунних та генетичних змін в організмі індикаторів.

Забрудненість компонентів навколишнього середовища створює стресові умови, які викликають накопичення важких металів в рослинах, що й використовується для біоіндикації забруднених територій. В роботі [22] показано, що забруднення рослин-індикаторів залежить від типу ґрунтів та хімічного елементу. При цьому різні рослини здатні до накопичення певного важкого металу. Дослідження, проведені авторами [24], показали, що кульбаба, полин, підбіл звичайний мають високу акумуляційну здатність до важких металів, що дозволяє розглядати ці рослини як перспективні для фіторе mediaції міських територій.

Проведений аналіз літературних даних показав складність питання оцінки впливу об'єктів теплоенергетики на довкілля та відсутність стандартизованої системи визначення форм знаходження важких металів у природних об'єктах. В зв'язку з цим виникає необхідність проведення різних видів моніторингу складових навколишнього середовища.

Ціль роботи

Метою роботи є визначення впливу Сумської ТЕЦ на забруднення атмосферного повітря і ґрунтів та дослідження міграції важких металів в компонентах навколишнього середовища.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити міграцію важких металів з газових викидів Сумської ТЕЦ в довкілля шляхом вивчення снігового покриву в зоні впливу теплоелектростанції;

- визначити вміст важких металів у ґрунтах зони аерації та в районі розміщення золошлакозасполичувача Сумської ТЕЦ;
- провести визначення вмісту важких металів в представницьких видах трав'янистої рослинності.

Викладення основного матеріалу

ТОВ «Сумитеплоенерго», до складу якого входить Сумська ТЕЦ, є одним з найбільших забруднювачів повітря Сумської області. Викиди підприємства за 2015 р. становили 2,92 тис. тонн або 16,69 % від загального обсягу викидів по Сумській області [25], що негативно впливає на стан довкілля. За даними інвентаризації викидів, Сумська ТЕЦ викидає в атмосферне повітря 35 забруднюючих речовин, серед них цілий ряд важких металів. Викиди важких металів збільшились при переході на тверде паливо.

При проведенні досліджень впливу Сумської ТЕЦ на довкілля враховувались природно-кліматичні фактори. Переважаючими для міста в цілому являються вітри з південно-східною і північно-західною складовими, повторюваність яких складає відповідно 17,5 % і 15 %, що чинить істотний вплив на забруднення атмосферного повітря в місті. Сумська ТЕЦ розташована в північно-східному районі міста. Низинний рельєф цієї частини міста і погана провітрювана посилюють несприятливу дію викидів забруднюючих речовин на якість навколишнього середовища.

Майданчик Сумської ТЕЦ розташований на правому березі р. Псел. Верхня частина геологічного розрізу даної території складається четвертинних, палеогенових і крейдових відкладів. Золошлаковідвал розташований на лівому низькому березі р. Псел. Ґрунти в районі дослідження представлені чорноземами мало- і слабо гумусовими, чорноземами опідзоленими, луговими солонцюватими. Безпосередньо на майданчику золовідвалу розріз доповнюється техногенними насипними утвореннями - золошлаковою сумішшю і ґрунтами, що складають обвалування [26].

Для досліджень впливу підприємства на прилеглі території була організована мережа спостережних пунктів в зоні впливу Сумської ТЕЦ та золошлакозасполичувача (рис. 1).

Оцінка забруднення атмосферного повітря проводилась по сніговому покриву у відповідності з [27]. Проби снігового покриву відбирались із навітряної та підвітряної сторони підприємства на відстані 500, 1000 і 1500 м від підприємства та на відстані 100 м від золошлакозасполичувача. Контрольні зразки проб (фонові проби) були відібрані на відстані 10 км від джерела викидів. Сніг відбирався в лютому, на початку періоду сніготанення з рівної поверхні. Об'єм талої води становив 2,5 л. Визначення рН відібраних проб здійснювалось потенціометричним методом за допомогою

потенціометра «Checker», концентрації важких металів – методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрофотометрі С115-М1. Вміст завислих речовин визначався гравіметричним методом.

Відбір проб ґрунтів проводився відповідно до вимог ГОСТ 17.4.4.02-84 (DSTU 180 14 255:2005, DSTU 4405:2005). Для оцінки перенесення речовин з атмосферного повітря та безпосередньо з тіла золовідвалу відбір проб проводився пошарово з глибини 0-20 см і 20-40 см. Об'єднану пробу складали не менше, ніж з п'яти точкових проб, взятих з одного майданчика. Маса кожної проби становила не менше 1 кг.

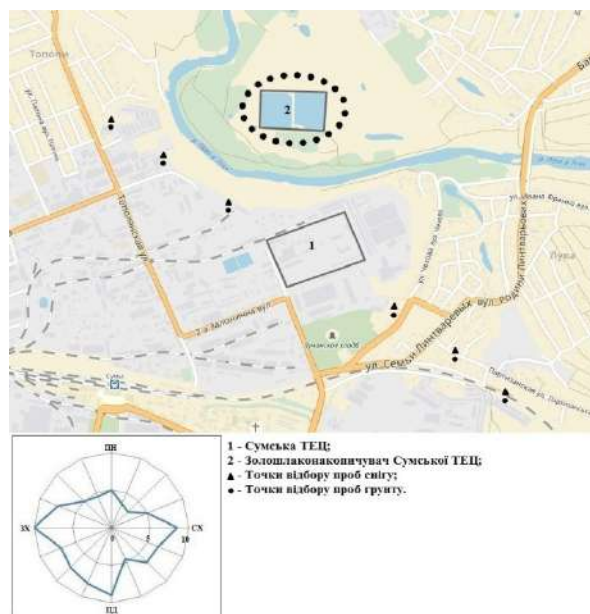


Рис. 1 – Схема точок відбору проб

З метою біоіндикації забрудненості прилеглих до Сумської ТЕЦ територій в місцях відбору ґрунтових проб проводився збір трав'янистої рослинності. Найбільш репрезентативними серед відібраних видів рослин виявилась Кульбаба лікарська (*Taraxacum officinale*) та Пірій повзучий (*Elytrigia repens*). Вибір рослин визначався їх таксономічною належністю та кількістю на досліджуваних територіях.

Проби ґрунтів та рослин були відібрані методом конверта з подальшим просушуванням та просіювання через сита, а проби рослин подрібнювались до порошкоподібного стану. Повітряно-сухі проби зберігались в скляній тарі. Для приготування витяжки з повітряно-сухих зразків був використаний ацетатно-амонійний буферний розчин із рН = 4,8. Проби рослин попередньо піддавали мокрому озоненню сумішшю концентрованих кислот HNO_3 : HClO_4 в об'ємному відношенні 4:1.

Комплексну оцінку ступеню забруднення по сумарному показнику забруднення проводили за формулою (1) [27]:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{ci} - (n-1), \quad (1)$$

де Z_c – сумарний показник забруднення; K_{ci} – коефіцієнт концентрації i -ї забруднюючої речовини, n – число речовин.

Коефіцієнт концентрації враховує токсичність забруднюючих речовин по відношенню до фонових територій:

$$K_{ci} = C_i / C_{\phi i}, \quad (2)$$

де C_i – концентрація i -ї забруднюючої речовини; $C_{\phi i}$ – фонові концентрації i -ї забруднюючої речовини.

Результати дослідження снігового покриву в районі розташування Сумської ТЕЦ наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Концентрація забруднюючих речовин в пробах талої води

Назва речовини	Фонові концентрації, мг/л	Концентрація забруднюючих речовин на відстанях, мг/л		
		Пд-Сх		
		500	1000	1500
Тверді частинки	5,8	140	85,1	70
Cr	0,001	<0,005	<0,005	<0,005
Ni	0,005	0,012	0,054	0,022
Cu	0,003	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	0,01	0,012	0,025	0,014
pH	5,85	6,81	7,31	7,13
Пн-Зх				
Тверді частинки	5,8	500	1000	1500
Cr	0,001	136	66,7	50,4
Ni	0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	0,003	0,012	0,018	0,01
Zn	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH	5,85	0,012	0,016	0,007

Сумарний показник забруднення снігу на різних відстанях від Сумської ТЕЦ наведений в таблиці 2.

Відповідно до сумарного показника забруднення в районі Сумської ТЕЦ спостерігається допустимий рівень забруднення снігового покриву.

Результати досліджень концентрації важких металів в ґрунтах наведені в таблицях 3, 4. Для оцінки ступеню забруднення ґрунтів був розрахований сумарний показник хімічного забруднення важкими металами за формулою 1 для південно-східного напрямку (табл. 5).

Таблиця 2 – Сумарний показник забруднення снігу

Назва речовини	K_{ci}					
	Пд-Сх			Пн-Зх		
	500	1000	1500	500	1000	1500
Тверді частинки	24,1	14,7	12,1	23,4	11,5	8,7
Cr	5	5	5	5	5	5
Ni	2,4	10,8	4,4	2,4	3,6	2
Cu	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Zn	1,2	2,5	1,4	1,2	1,6	0,7
Z_c	31,1	31,3	21,2	30,4	20,1	14,7

Величина інтенсивності накопичення ВМ рослинністю визначалась коефіцієнтом біологічного поглинання (КБП), який дорівнює відношенню вмісту елемента у золі рослини до його вмісту в ґрунті. Коефіцієнт біогеохімічної активності (БХА) визначався як сума КБП. Аналіз коефіцієнта біологічного поглинання дозволив виявити закономірності поглинання важких металів рослинами (табл.6).

Таблиця 3 – Концентрація важких металів в пробах ґрунту в зоні аерації

Назва речовини	Фонова концент-рація, мг/кг	Концентрація ЗР на відстанях, мг/кг		
		Пд-Сх		
		500	1000	1500
Горизонт 0 - 20 см				
Cr	50	100	210	150
Ni	30	60	90	80
Cu	30	60	95	80
Zn	60	60	75	60
Горизонт 20-40 см				
Cr	50	90	180	110
Ni	40	55	80	70
Cu	30	30	50	45
Zn	60	60	80	60
		Пн-Зх		
Горизонт 0 - 20 см				
Cr	50	90	130	100
Ni	30	50	75	60
Cu	30	50	80	60
Zn	60	60	70	60
Горизонт 20-40 см				
Cr	50	60	80	60
Ni	30	40	60	50
Cu	30	30	40	30
Zn	60	50	60	55

Таблиця 4 - Концентрація забруднюючих речовин в пробах ґрунту в районі золошлаковідвалу

Горизонт	Забруднююча речовина, мг/кг			
	Cu	Zn	Ni	Cr
0 - 20 см	695	212	45	71
20 – 40 см	412	160	28	52

Таблиця 5 - Коефіцієнти концентрації та сумарний показник забруднення ґрунтів по ґрунтовим горизонтам

Забруднююча речовина	K_{ci}	
	Горизонт 0 - 20 см	Горизонт 20-40 см
Зона аерації		
Cr	3,07	2,53
Ni	2,56	1,71
Cu	2,95	1,38
Zn	1,08	1,11
Зона золошлакозакрипача		
Cr	1,42	1,04
Ni	1,50	0,93
Cu	23,17	13,73
Zn	3,53	2,67
Зона аерації		
Cr,Ni,Cu,Zn	6,66	3,73
Зона золошлакозакрипача		
Cr,Ni,Cu,Zn	26,62	15,37

Таблиця 6 - Коефіцієнти біологічного поглинання рослинами в зоні розміщення Сумської ТЕЦ

Місце відбору проб	Елемент	Вміст ВМ, мг/кг	КБП
Кульбаба лікарська <i>Taraxacum officinale</i>			
Зона аерації	Cr	0,9	0,005
	Ni	3,9	0,04
	Cu	5,7	0,06
	Zn	7,4	0,1
	БХА		0,21
Зона золошлаковідвалу	Cr	0,36	0,005
	Ni	1,8	0,04
	Cu	50	0,07
	Zn	19	0,09
	БХА		0,21
Пирій повзучий <i>Elytrigia repens</i>			
Зона аерації	Cr	0,84	0,004
	Ni	0,9	0,01
	Cu	2,85	0,09
	Zn	3,4	0,04
	БХА		0,14
Зона золошлаковідвалу	Cr	0,36	0,005
	Ni	0,68	0,015
	Cu	62	0,09
	Zn	11	0,05
	БХА		0,16

При візуальному огляді наземної частини Кульбаби лікарської на території золошлакозакрипача виявлено плямистий хлороз з переходом у некроз, що свідчить про забруднення ґрунтів.

Обговорення результатів

При оцінці екологічної небезпеки забруднення навколишнього середовища в зоні впливу Сумської ТЕЦ приймали до уваги не тільки інтенсивність, але і присутність елементів, віднесених до першого і другого класів небезпеки. Серед поллютантів, контрольованих в ході дослідження, до I класу небезпеки відносяться Zn, до II класу небезпеки – Ni, Cu, Cr. Проведені дослідження показали, що розташування Сумської ТЕЦ на підвищенні та значна висота труб (62 м та 100 м) сприяють «перекиду» забруднюючих речовин. Це пояснює максимальні концентрації забруднювачів на відстані 1000 м від джерела забруднення.

Дослідження снігового покриву показали, що забруднення атмосферного повітря призводить до зростання рН снігу на відстані 1000 м від теплоелектростанції. Цей фактор буде сприяти підвищенню лужності ґрунтів при таненні снігу та рухомості аніонних форм важких металів, і, відповідно, полегшить міграцію забруднюючих речовин в підземні води. Як свідчать дані табл. 1, майже у всіх контрольних точках спостерігається перевищення вмісту важких металів в сніговому покриві. Найбільший рівень забруднення спостерігається для Ni (близько 10 фонових концентрацій) та Zn (близько 2 фонових концентрацій).

Результати досліджень ґрунтів в зоні аерації Сумської ТЕЦ, наведені в табл. 3, показали перевищення фонових концентрацій досліджуваних важких металів у верхньому шарі ґрунту в південно-східному напрямку, що відповідає найбільшим концентраціям забруднюючих речовин у сніговому покриві та свідчить про аерозольне забруднення. Максимальний внесок в забруднення ґрунтів в зоні аерації Сумської ТЕЦ чинить хром, а в зоні золошлакозакрипача – мідь. Найбільша міграція вниз по профілю спостерігається для хрому, цинку та міді. Збільшення вмісту ВМ та їх здатності до міграції залежить не тільки від значення рН ґрунту, а й від основних агрохімічних показників ґрунту – цим пояснюється відмінність отриманих результатів. Вміст Cu та Zn нижчий в зоні аерації, ніж в точках відбору проб біля золошлакозакрипача, що свідчить про вплив накопичення золошлакових відходів на екологічний стан ґрунтів.

Отримані дані свідчать про припустимий рівень забруднення ґрунтів в зоні аерації Сумської ТЕЦ, середній рівень забруднення ґрунтів на глибині 0-20 см і низький - на глибині 20-40 см в зоні

розташування золошлаконакопичувача, про що свідчить сумарний показник забруднення.

Дослідження представницьких видів рослинності в районі Сумської ТЕЦ показало, що рослини Пирію повзучого *Elytrigia repens* накопичують іони міді в кількостях, які значно перевищують концентрації в ґрунті. Це пояснюється біогенністю даного елемента, який входить в склад активного центру поліфенолоксидаз та приймає участь в фотосинтезі. Для інших досліджуваних елементів виявлено фізіологічний бар'єр, який перешкоджає їх надходженню в рослину. Розподіл вмісту важких металів в пирії повзучому має вигляд: $Cu > Zn > Ni > Cr$. Для кульбаби найбільший КБП спостерігається для цинку, що вказує на підвищену міграцію іонів цинку в рослину з талої води при інтенсивному періоді росту в весняний період. Розподіл вмісту важких металів в Кульбабі лікарській *Taraxacum officinale* має вигляд: $Zn > Cu > Ni > Cr$.

Аналіз залежностей поглинання трав'янистими рослинами іонообмінних форм важких металів дає можливість використання рослин як біоіндикаторів забруднення довкілля важкими металами. Зокрема, пирій повзучий *Elytrigia repens* доцільно використовувати для індикації забруднення ґрунту іонами міді, а Кульбабу лікарську *Taraxacum officinale* – іонами цинку.

Висновки

Багаторічна діяльність ТОВ «Сумтеплоенерго» викликала зміни у стані компонентів довкілля в зоні впливу теплоелектростанції. Виявлені перевищення фонових значень концентрацій важких металів в сніговому покриві та ґрунтах, що призвело до порушення природного співвідношення форм знаходження важких металів. Вміст іонообмінних форм важких металів у ґрунтах зменшується у ряду: $Cu > Zn > Pb > Ni > Cr$. Рівень забруднення снігового покриву за середніми значеннями Zs відноситься до припустимого, ґрунтів в зоні аерації – припустимий, в зоні золовідвалу: для верхнього горизонту – середній, для нижнього – низький, що свідчить про комплексний вплив забруднення атмосферного повітря та міграції речовин з тіла золошлаконакопичувача. Оцінка інтенсивності поглинання представницькими видами рослинності іонів важких металів показала максимальну здатність до акумуляції іонів міді у пирія повзучого, іонів цинку – у кульбаби лікарської.

Список літератури

1. Крупская, Л. Т. // Геоэкология ландшафтов зоне влияния теплоэлектростанции: монография / Л. Т. Крупская, В. Т. Старожилов - В.: ДВГУ, 2009. – 122с.
2. Прибилова, В. М. Особливості накопичення забруднювачів в зоні впливу Змієвської ТЕС / В. М. Прибилова, В. О. Жемерова, І. К. Решетов // Вісник

- Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна: Геологія-географія-екологія. – 2010. - № 882 – С. 62.
3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2015 році. [Електронний ресурс].
 4. Розпорядження Кабінету Міністрів України «Про схвалення Енергетичної стратегії України на період до 2030 року» від 15 березня 2006 р. № 145-р.
 5. Нечасва, Т. П. Фактори екологічного впливу електроенергетичних об'єктів на довкілля / Т. П. Нечасва, С. В. Шульженко, Д. П. Сас, М. В. Прасюк. // Проблеми загальної енергетики. – 2008. - №18 - С. 54-60.
 6. Свояк, Н. І. Проведення екологічної оцінки об'єктів теплоенергетики малих та середніх потужностей / Н. І. Свояк // Вісник ЧДТУ. – 2009. - №3 - С. 107-111.
 7. Gang, Xu. Comprehensive evaluation of coal-fired power plants based on grey relational analysis and analytic hierarchy process / Gang Xu, Yong-ping Yang, Shi-yuan Lu, Le Li, Xiaona Song // Energy Policy. – 2011. – 39. – P.2343-2351. – doi: 10.1016/j.sbspro.2012.04.132.
 8. Xiaoyu, Liu. Best available techniques and pollution control: a case study on China's thermal power industry / Xiaoyu Liu, Zongguo Wen // Journal of Cleaner Production. – 2012. – 23. – P.113-121. – doi:10.1016/j.jclepro.2011.09.027.
 9. Бочкарев, В. А. Анализ влияния качества топлива на экологические показатели котельных агрегатов малой мощности в Иркутской области / В. А. Бочкарев, А. В. Бочкарева // Вестник ИргТУ. – 2016. - т. 20, №11. - С. 119 – 126.
 10. Тайлашева, Т. С. Оценка вредных выбросов в атмосферу от котельных Томской области / Т. С. Тайлашева, Л. Г. Красильникова, Е. С. Воронцова // Известия Томского политехнического университета. – 2013. - т. 322, № 4. - С. 52-55.
 11. Ковальчук, О. П. Моніторинг вмісту важких металів у ґрунтах територій, прилеглих до Добротвірської ТЕЦ / О. П. Ковальчук, В. В. Снітинський, Р. С. Шкумбатюк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. - т. 27, № 4. – С. 87-90.
 12. Демиденко, Г. А. Влияние золоотвала Красноярской ТЭЦ-1 на снежный покров прилегающей территории / Г. А. Демиденко // Вестник КрасГАС. – 2015. - №9, С.88. – 91.
 13. Гусева, Т. В., Молчанова, Я. П., Сурнин, В. А. Нормирование и оценка качества почв и грунтов производственных площадок. Промежуточный технический отчет. Программа сотрудничества ЕС-Россия. Проект Гармонизация экологических стандартов. - М.: ГТИЦ, 2008. - 24 с.
 14. Dragović, S. Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources / S. Dragović, N. Mihailović, B. Gajić // Chemosphere. - 2008. - V. 74 - P. 491-495. – doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.063.
 15. Kodom, K. Heavy Metal Pollution in Soils from Anthropogenic Activities. / K. Kodom // LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2011. – P. – 101-108.
 16. Prashant, Agrawal. Assessment of Contamination of Soil due to Heavy Metals around Coal Fired Thermal Power Plants at Singrauli Region of India / Prashant Agrawal, Anugya Mittal, Rajiv Prakash, Manoj Kumar et al. // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2010. – 85. – P.219-223. - doi: 10.1007/s00128-010-0043-8.

17. **Singh, R. K.** The leaching characteristics of trace elements in coal fly ash and an ash disposal system of thermal power plants / **R. K. Singh, N. C. Gupta, B. K. Guha** // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental*, 2012. – 34. – P.602-608. – doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.171.
18. **Kanmani, S.** Assessment of heavy metal contamination in soil due to leachate migration from an open dumping site / **S. Kanmani, R. Gandhimathi**, // *Applied Water Science*, 2013. – 3. – P.193-205. – doi: 10.1007/s13201-012-0072-z.
19. **Черенцова, А. А.** Оценка влияния золоотвала Хабаровской ТЭЦ-3 на компоненты окружающей среды / **А. А. Черенцова** // *Электронное научное издание «Ученые заметки ТОГУ»*. – 2012. – том 3. – №1. – С. 29-42.
20. **Ayodhya, D. Kshirsagar.** Use of Algae as a Bioindicator to Determine Water Quality of River Mula from Pune City, Maharashtra (India) / **Ayodhya D. Kshirsagar** // *Universal Journal of Environmental Research and Technology*. – 2013. – 3. – P.79-85.
21. **Sophia, Barinova, Tatjana, Chekryzheva.** Phytoplankton dynamic and bioindication in the Kondopoga Bay, Lake Onego (Northern Russia) / **Sophia Barinova, Tatjana Chekryzheva** // *Journal of Limnology*. – 2014. – 73(2). – P. 282-297. – doi: 10.4081/jlimnol.2014.820.
22. **Войтюк, Ю. Ю.** Закономірності розподілу важких металів у ґрунтах зони впливу ДМК ім. Ф.Е. Дзержинського / **Ю. Ю. Войтюк, І. В. Кураєва, В. Й. Манічев, В. Ф. Філатов** // *Наукові праці УкрНДМІ НАН України*. – 2013р. – № 13 (частина II) – С. 103 -117.
23. **Якимчук, Р. А.** Цитогенетична оцінка мутагенного впливу на кореневу меристему *Triticum Aestivum* забруднень територій, прилеглих до теплових електростанцій / **Р. А. Якимчук** // *Вісник Харківського національного аграрного університету. Серія біологія*. – 2015. – №1(34). – С. 62-70.
24. **Куриленко, В. В.** Геоэкологическая характеристика Кронштадта и оценка загрязненности его территории тяжелыми металлами / **В. В. Куриленко, Н. Г. Осмоловская, Д. А. Максимова, Л. Н. Докучаева** // *Вестник СПбГУ. Сер. 7*. – 2015. – № 2. – С. 107-124.
25. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Сумській області у 2015 році [Електронний ресурс].
26. **Пляцук, Л. Д.** Моніторинг підземних вод в районі розміщення Сумської ТЕС / **Л. Д. Пляцук, Г. М. М'якаєва, О. В. М'якаєв** // *Екологічна безпека: Розробка та експлуатація систем екологічного моніторингу*. – 2016. – № 2 (22). – С. 29-34.
27. МР 5174-90. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве.
3. **Natsionalna dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Ukraini v 2015 rotsi** [National report on the state of the environment of Ukraine in 2015].
4. **Rozporiadzhennia Kabinetu Ministriv Ukrainy «Pro skhvalennia Enerhetychnoi stratehii Ukrainy na period do 2030 roku» vid 15 bereznia 2006 r. № 145-r** [Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine “About Approval of the Energy Strategy of Ukraine for the period up to 2030”]. 15.03.2006, 145.
5. **Nechaieva, T. P., Shulzhenko, S. V., Sas, D. P., Prasiuk, M. V.** Faktory ekolohichnoho vplyvu elektroenerhetychnykh ob'ektiv na dovkillia [Factors of environmental impact of electricity generation facilities]. *Problemy zahalnoi enerhetyky*, 2008, **18**, 54-60.
6. **Svoiak, N. I.** Provedennia ekolohichnoi otsinky ob'ektiv teploenerhetyky malykh ta serednykh potuzhnosti [Conducting an environmental assessment of heat and power facilities of small and medium capacities]. *Visnyk ChDTU*, 2009, №3, 107-111.
7. **Gang, Xu.** Comprehensive evaluation of coal-fired power plants based on grey relational analysis and analytic hierarchy. *Energy Policy*, 2011, **39**, 2343-2351.
8. **Xiaoyu, Liu.** Best available techniques and pollution control: a case study on China's thermal power industry. *Journal of Cleaner Production*, 2012, **23**, 113-121.
9. **Bochkarev, V. A., Bochkareva, A. V.** Analiz vliyaniya kachestva topliva na ekologicheskie pokazateli kotelnykh agregatov maloy moschnosti v Irkutskoy oblasti [Analysis of the influence of fuel quality on environmental indicators of low power boiler station in Irkutsk region]. *Vestnik IrGTU*, 2016, 20, **11**, 119 – 126.
10. **Taylasheva, T. S., Krasilnikova, L. G., Vorontsova, E. S.** Otsenka vrednykh vyibrosov v atmosferu ot kotelnykh Tomskoy oblasti [Assessment of harmful emissions from the boiler station in Tomsk region]. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2013, 322. 4, P. 52-55.
11. **Kovalchuk, O. P., Snitinskiy, V. V., Shkumbatyuk, R. S.** Monitoring vmlstu vazhkykh metalliv u Gruntah teritoriy, prileglykh do Dobrotrivskoyi TETs [Monitoring of the content of heavy metals in soil on territories adjacent to Dobrovitska TPP]. *Naukoviy visnik NLTU Ukraini*, 2017, 27, 4, 87-90.
12. **Demidenko, G. A.** Vliyanie zolootvala Krasnoyarskoy TETs-1 na snezhnyy pokrov prilegayushey territorii [Influence of ash and slug dump of Krasnoyarsk TPP-1 on snow cover of the adjacent territory]. *Vestnik KrasGAU*, 2015, 9, 88 – 91.
13. **Guseva, T. V., Molchanova, Ya. P., Surnin, V. A.** Normirovanie i otsenka kachestva pochv i gruntov proizvodstvennykh ploschadok. Promyshlennyye tekhnicheskiy otchet. Programma sotrudnichestva ES-Rossiya. Proekt Garmonizatsiya ekologicheskikh standartov [Ratification and assessment of soil and ground quality of production sites. Interim technical report. The EU-Russia cooperation program. Project “Harmonization of environmental standards”]. M.: GTTs, 2008, 24.
14. **Dragović, S., Mihailović, N., Gajić, B.** Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 2008, **74**, 491–495.
15. **Kodom, K.** Heavy Metal Pollution in Soils from Anthropogenic Activities. *LAP LAMBERT Academic Publishing*, 2011, 120.
16. **Prashant, Agrawal.** Assessment of Contamination of Soil due to Heavy Metals around Coal Fired Thermal Power Plants at Singrauli Region of India. *Bulletin of*

Bibliography (transliterated)

1. **Krupskaya, L. T., Starozhilov, V. T.** Geoekologiya landshaftov v zone vliyaniya teploelectrostantsii: monografiya [Geocology of landscapes in zone of thermal power plant influence]. DVGU, Vladivostok, 2009, 122.
2. **Prybylova, V. M., Zhemerova, V. O., Reshetov, I. K.** Osoblyvosti nakopychennia zabrudniuvachiv v zoni vplyvu Zmiievskoi TES [Features of pollutants accumulation in zone of influence of Zmiivska TPP]. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu im. V.N. Karazina: Heolohiia-heohrafiia-ekolohiia*, 2010, № **882**, 62.

- Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, **85**, 219-223.
17. **Singh, R. K.** The leaching characteristics of trace elements in coal fly ash and an ash disposal system of thermal power plants. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental*, 2012, **34**, 602-608.
18. **Kanmani, S.** Assessment of heavy metal contamination in soil due to leachate migration from an open dumping. *Applied Water Science*, 2013, **3**, 193-205.
19. **Cherentsova, A. A.** Otsenka vliyaniya zolootvala Habarovskoy TETs-3 na komponentyi okruzhayushey sredy [Assessment of the influence of the ash dump of Khabarovsk CHPP-3 on the components of the environment]. *Elektronnoe nauchnoe izdanie «Uchenyie zametki TOGU»*, 2012, **3**, 1, 29-42.
20. **Ayodhya, D. Kshirsagar.** Use of Algae as a Bioindicator to Determine Water Quality of River Mula from Pune City, Maharashtra (India). *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 2013, **3**, 79-85.
21. **Sophia, Barinova, Tatjana, Chekryzheva.** Phytoplankton dynamic and bioindication in the Kondopoga Bay, Lake Onego (Northern Russia). *Journal of Limnology*, 2014, **73**(2), 282-297.
22. **Voitiuk, Iu. Iu., Kuraieva, I. V., Manichev, V. I., Filatov, V. F.** Zakonomirnosti rozpodilu vazhkykh metaliv u gruntakh zony vplyvu DMK im. F.E.Dzerzhinskoho [Patterns of heavy metals distribution in soils in the zone of influence of DMK them. F.E. Dzerzhinsky] *Naukovi pratsi UkrNDMI NAN Ukrainy*, 2013, 13 (part II), 103 -117.
23. **Yakymchuk, R. A.** Tsytohenetychna otsinka mutahennoho vplyvu na korenevu merystemu Triticum Aestivum zabrudnen terytorii, prylehlykh do teplovykh elektrostantsii [Cytogenetic assessment of mutagenic effects of contaminated territories adjacent to thermal power plants on the roots meristem of Triticum Aestivum]. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho ahrarnoho universytetu. Seriya biolohiia*, 2015, 1(34), 62-70.
24. **Kurilenko, V. V., Osmolovskaya, N. G., Maksimova, D. A., Dokuchaeva, L. N.** Geoekologicheskaya harakteristika Kronshtadta i otsenka zagryaznennosti eko terytorii tyazhelyimi metallami [Geoecological characteristics of Kronstadt and assessment of pollution of the eco territory with heavy metals]. *Vestnik SPbGU*, 2015, Ser. 7, 2, 107-124.
25. **Dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Sumskii oblasti u 2015 rotsi** [Report on the state of the environment in the Sumy region in 2015].
26. **Pliatsuk, L. D., Miakaieva, H. M., Miakaiev, O. V.** Monitorynh pidzemnykh vod v raioni rozmishchennia Sumskoi TETs [Monitoring of groundwater in the area of the Sumy TPP]. *Ekolohichna bezpeka, Kremenchuk*, 2016, 2(22), 29-34.
27. **MR 5174-90.** Metodicheskie rekomendatsii po otsenke stepeni zagryazneniya atmosfernogo vozduha naselennykh punktov metallami po ih sodержaniyu v snezhnom pokrove i pochve. [Methodical recommendation for evaluation of atmospheric pollution and air pollution of settlements with metals using data of their content in the snow cover and soil] M., 1990.

Відомості про авторів (About authors)

М'якаєва Ганна Миколаївна – Сумський державний університет, аспірантка кафедри прикладної; м. Суми, Україна; E-mail: hannamiakaieva@gmail.com.

Hanna Miakaieva - Sumy State University postgraduate student, department of applied ecology; Sumy; Ukraine; E-mail: hannamiakaieva@gmail.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

М'якаєва, Г. М. Вплив Сумської ТЕЦ на екологічний стан прилеглих територій / **Г. М. М'якаєва** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017 – № 53 (1274). – С. 124-131. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.18.

Please cite this article as:

Miakaieva, H. The impact of Sumy TPP on the environment of surrounding area. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 124–131, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.18.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мякаева, А. Н. Влияние Сумской ТЭЦ на экологическое состояние прилегающих территорий / **А. Н. Мякаева** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 124-131. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.18.

АННОТАЦІЯ Представлена оцінка впливу Сумської ТЕС на екологічне стан прилеглих територій г. Суми при поступленні забруднюючих речовин з газовими викидами і фільтрації в зоні аерації і золошлакозбираючого. Обрані проби снігового покриву, ґрунту і рослинності досліджені на вміст важких металів. Проведена оцінка забруднення ґрунту по сумарному показнику забруднення, рослин по коефіцієнту біогеохімічної активності. Проведені дослідження показали, що діяльність Сумської ТЕС призводить до збільшення концентрацій важких металів в деponуючих середовищах. Рівень забруднення снігового покриву по середнім значенням Z_c відноситься до допустимого, ґрунт в зоні аерації - допустимий, в зоні золоотвалу: для верхнього горизонту - середній, для нижнього - низький.

Ключові слова: теплова електростанція; важкі метали; міграція; золоотвал; ґрунт; сніговий покрив; рослинність.

Поступила (received) 08.12.2017

УДК 666.0

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19

ВИРОБНИЦТВО ОПТИЧНОГО СКЛА 1-ОЇ КАТЕГОРІЇ ПУЗИРНОСТІ У КЕРАМІЧНИХ СУДИНАХ

Д. В. ПЕТРОВ^{1*}, С. В. ФІЛОНЕНКО¹, Л. Л. БРАГІНА²

¹ Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», Ізюм, УКРАЇНА

² Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

*email: petrovdmityr@ukr.net

АНОТАЦІЯ Показана актуальність розробки та впровадження нових технологічних методів підвищення якості оптичного скла для використання його як у цивільних галузях, так і у приладах оборонної сфери. Проаналізовано існуючі методи підвищення якості скла за пузирністю та виявлено їх недоліки при виробництві оптичного скла марки БК (баритовий крон). Здійснено розробку ефективного та економічного методу виробництва цього скла останнім циклом при його багатопередільному наварі із забезпеченням якості першої категорії за пузирністю. Наведені результати промислових випробувань та впровадження розробленого методу виробництва оптичного скла марки БК.

Ключові слова: оптичне скло; баритовий крон; технології оптичного скловиробництва; оптико-електронні системи; багатоциклічне виробництво скла; підвищення виходу придатної продукції.

PRODUCTION OF OPTICAL GLASS OF THE 1ST CATEGORY OF BUBBLES IN CERAMIC CRUCIBLES

D. PETROV^{1*}, S. PHILONENKO¹, L. BRAGINA²

¹ State Enterprise «Izyum's Instrument-Making Plant», Izyum, UKRAINE

² Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The urgency of the development and implementation of new technological methods for improving the quality of optical glass improving for its use in both civilian and defense equipment sectors is shown. The technological complexity of the production of the barite crown due to the high concentration (up to 35%) BaO is substantiated. The purpose of the work is to create a new technological method, which allows produce an optical glass of the first category of bubbles. According to industrial results, existing methods for improving the quality of optical glass of bubbles were considered. Existing methods fully fulfill the conditions of the task for the production of other types of optical glass (K-8, K-108 type). But the production of a barite crown in a pot furnace involves the active formation of gas in the melt, which requires the removal of the foam layer from its surface. Therefore, existing methods have significant drawbacks in the optical glass BC production. After studying the technological processes of optical glass-making, a new technological method has been implemented that achieves the required quality of bubbles and justifies its economic expediency. The main essence of the new method is the production of a barite crown by the last cycle in the multi-cycle melting of optical glasses similar in composition. To fully implement the method, it is necessary to correct the composition barite crown's batch to prevent the crystalline phase formation. The new method allows to abandon the production and use of ceramic crucibles with the expensive synthetic protective layer. The results of the industrial researches and introduction optical glass grade BC are presented.

Key words: optical glass; barite crowns; optical glass production technology; optoelectronic systems; multi-cycle glass production; increase in yield of suitable products.

Вступ

У зв'язку з високим рівнем конкуренції на світовому ринку на сьогоднішній день у галузі вітчизняного виробництва є гостра необхідність підвищення якості продукції. Особливо це стосується оптичного скловиробництва, унікального за своєю технологією та продукцією. Для підтримання його економічного рівня особлива увага приділяється тим маркам скла, на які є великий попит і, відповідно, на які припадають значні виробничі обсяги, або ж стеклам, унікальним за своїми оптичними характеристиками.

Деякі марки стекел характеризуються складністю навару, а також високими вимогами до їх якості [1]. Для кожного типу скла існує оптимальна якість, до котрої можливо наблизитися завдяки виробничому досвіду при систематичній оцінці дій, науковим дослідженням залежності властивостей стекел від їх складу та ступеня технічного використання цих результатів, тощо [2]. Це стосується й оптичних стекел типу БК (баритовий крон), з яких виготовляють пластини-сітки для шкали приладів та великогабаритної фотокіноапаратури.

Одним з головних критеріїв якості оптичного скла є мінімальна (за різними категоріями) кількість

пузирів, включень та звелів [3]. Вимоги до показника «пузирність» БК-стекло передбачають 3-7 бульбашок на кілограм. Але при виробництві таких стекло відбуваються інтенсивні процеси газовиділення [4], що пов'язано з особливостями їх складу, а саме значній кількості у шихті $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - до 35%. Процеси газоутворення при виробництві даного типу оптичного скла відбуваються аж до середини етапу студки. Для забезпечення вказаних вище вимог навар скла в основному здійснюється в платинових тиглях у індукційних печах[5]. Максимальна температура варіння в них становить 1400 °С, що обумовлено температурою розм'якшення платини. Так як температура варіння стекло марки БК складає близько 1480 °С, навар їх у платинових тиглях є неможливим.

Його здійснення безпосередньо в керамічних судинах у газовій регенераторній печі теж є дуже складним і проблематичним тому, що при виробництві оптичного скла у таких умовах неможливо забезпечити його високу категорію за кількістю пузирів через пористу структуру керамічних стінок та дна судини [6].

Мета роботи

Розробка технології отримання скла марки БК 1-ої категорії за пузирністю є складною, але важливою й актуальною науково - практичною задачею, вирішення якої дозволить суттєво підвищити процент виходу годного та якість кінцевої продукції. Тому мета даної роботи полягала у розробці промислового методу навару оптичного скла типу БК в керамічному посуді із забезпеченням 1- ої категорії за пузирністю.

Експериментальна частина

Виробництво оптичного скла здійснювалось у регенераторній горшковій печі з газовим нагрівом. Максимальна температура у пічному просторі складала 1580 °С. Заміри температури камери печі проводили з використанням термопар типу ТПР, температури поверхні скломаси – з використанням пірометрів типу Промінь М+. Навар оптичного скла здійснювали у керамічному тиглі з маси складу, мас. %: глина – 10-12, каолін – до 12, шамот – до 35, горшковий бій – 45-50%.

Контроль якості оптичного скла за пузирністю шляхом визначення кількості та розмірів пузирів проводили на лампових установках, згідно ГОСТ 3520-92.

Оцінку звельності здійснювали за тінювою картиною на проекційній установці, згідно ГОСТ 3521-81.

Для проведення промислової варки оптичного скла використовували сировинні матеріали марки ос. ч.

Усі прилади та методики відповідали діючому стандарту якості ISO 9001:2015.

Результати та їх обговорення

Для виробництва оптичного скла з високою якістю за пузирністю використовують *метод багатопередільного навару*, який включає (наприклад, для стекло марок К-8 та К-108) циклічне проведення від 2 до 6 варок[7]. Це пояснюється тим, що, як відмічалось раніше, при наварі в керамічних тиглях через пористі отвори в їх стінах утворюється значна кількість пузирів. При наступних наварах в цьому ж тиглі залишки скломаси на стінках перекривають доступ до цих пор. Тому після другої варки технологічного циклу є можливість отримати оптичне скло з малою кількістю пузирів. Так, при багатопередільному наварі марок К-8, К-108 вже після другого переділу, при дотриманні технологічного режиму, отримують скло 1-ої категорії за пузирністю.

Однак такий метод можна застосовувати далеко не до всіх видів стекло. В першу чергу це стосується характеру виділення газів з розплаву скломаси під час самої варки оптичного скла [8]. При інтенсивному виділенні газів з розплаву на етапі освітлення задля звільнення поверхні скломаси від пузирів проводиться технологічна операція «хальмовка» – видалення з поверхні скломаси пінно-газового шару металевим ковшем. При цьому частина зібраної піни потрапляє на подину печі. Подальший навар з такими дефектами дна печі є неприпустимим через неможливість установки керамічного тигля в піч за його рівнем. Розбіжність геометричної осі судини і осі обертання мішалки може привести до порушення утворення потоків скломаси при перемішуванні, що в підсумку призведе до затягування звельного шару на етапі студки. Тому даний метод можна застосовувати тільки у разі стекло з малоактивними процесами газовиділення на етапі освітлення[9]. Група стекло БК до таких марок не відноситься через, як було сказано раніше, значну кількість $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ у складі його шихти. Тому для таких стекло було розроблено спеціальний захисний шар для стінок і дна керамічних судин, який не вносив би істотних змін до складу розплаву і перекривав доступ до пор керамічних стінок судини.

Використання в оптичному скловарінні спеціального захисного шару, або намазки, на внутрішній поверхні керамічного судини дозволяє істотно поліпшити якість скла за кількістю бульбашок[10]. Синтетична захисна намазка є спільною розробкою Ізюмського приладобудівного заводу та Державного оптичного інституту ім. Вавілова. Синтетичною ця намазка зветься через використання у її складі синтетичного шамоту на основі суміші з 40-60 % кварцової муки, 35-45 % оксиду алюмінію та 2-10 % спеціального скла, наявність якого й обумовила класифікацію шамоту як синтетичного.

При дослідно-промислових варках стекло марок К-8, ОЧК-6 і Ф-3 кількість пузирів в них розміром 0,25 мм становило 5-6 штук на 1 кг скла, як

свідчать дані, що наведені Сокольскою А.Л. (Звіт № 44. Освоєння синтетичної намазки щодо стекел різних марок).

З урахуванням згаданого вище була здійснена розробка синтетичного складу захисного шару для керамічних судин при наварі стекел марок БК, до складу якої увійшли 80 % синтетичного шамоту та 20 % глини. Цю суміш перетирали й наносили на внутрішню поверхню лабораторного керамічного тигля об'ємом 500 мл. Випал відбувся в лабораторній печі з карбід-кремнієвими нагрівачами. При наварі в ній баритового крону в посудині з захисним шаром кількість бульбашок на 1 кг склала 7-8 штук, що задовольняє умови поставленого завдання.

Однак впровадження такого методу у виробництво викликало істотні труднощі, обумовлені тим, що повне спікання синтетичного шамоту відбувається при температурі 1600 - 1610 °С, які не досягаються на існуючому на ІПЗ теплотехнічному обладнанні. Неповне спікання синтетичного шамоту призводить до відшарування його від внутрішніх стінок керамічної судини і, як наслідок, до потрапляння захисного шару в розплавлену скломасу. За цієї причини, а також тому, що застосування синтетичної намазки може знизити показник світлопоглинання на 0,1 - 0,3% [11], було розглянуто можливість виробництва скла марки БК **останнім циклом при багатопередільному наварі**.

При ретельному аналізі даних було виявлено, що найближчими до БК за елементним складом є стекла марок К-8 та К-108, які, до всього іншого, виробляються багатопередільним наваром. Однак його використання потребує коригування синтетичного складу стекел марки БК, оскільки при такому методі навару на стінках і дні судини присутні залишки скломаси попереднього скла. За результатами відповідних розрахунків було прийнято, що масова частка залишку скла К-8 становить 50 кг.

Важливим моментом при коригуванні складу шихти, яка буде засипатися останнім циклом в посудину із залишками попередньої скломаси іншої марки, є дотримання оксидного балансу, у даному випадку ВаО і SiO₂. Це пов'язано з необхідністю запобігти утворенню кристалічних фаз: кварцу та дісіліката барію, – на стадії варки скла [12].

На графіку температурних меж кристалізації скла типу БК (рис.1) зображені температурні зони, в яких може відбуватися кристалізація скла, що відображено пунктирної лінією. Оскільки для виробництва скла дуже важливі значення його динамічної в'язкості η при певних так званих характеристичних температурах, які відповідають окремим технологічним етапам, коригування слід проводити за кристалізаційною здатністю скла та значеннями η . Тому на рис.1 наведено також технологічну шкалу в'язкості.

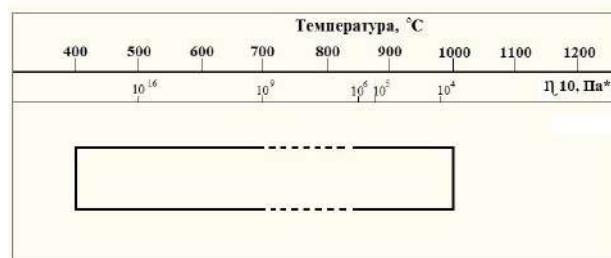


Рис. 1 – Графік температурних меж кристалізації та технологічна шкала в'язкості скла типу БК

Вміст SiO₂ в склі К-8 становить до 70%, а в БК - до 50%, вміст ВаО в К-8 - до 3%, в БК - до 23% [7]. З цих пропорцій видно, що при коригуванні складу БК необхідно зменшувати в ньому кількість SiO₂ і додавати ВаО. Відповідні розрахунки масових пропорцій виконували з урахуванням значень показника заломлення n_e стекел К-8 та БК, які суттєво відрізняються. Так, для скла К-8 воно дорівнює $n_e = 1,5183$, для скла БК $n_e = 1,5713$. Тобто різниця між ними становить 0,0530, яка при наступних розрахунках буде визначатися, як 530 одиниць.

Теоретична маса скла БК становить 2100 кг. Відношення залишку маси К-8 на загальну масу скла позначимо, як K :

$$K = M(K-8)/M(БК), \quad (1)$$

де $M(K-8)$ – залишок маси К-8, $M(БК)$ – теоретична маса БК.

За цією формулою K становить 0,0238. Щоб визначити, скільки одиниць (E) внесе цей залишок К-8 на загальну масу БК, необхідно розрахувати

$$E = K \times D \quad (2)$$

де K – відношення залишку маси скла К-8 на загальну масу БК, D – різниця між значеннями n_e .

За цією формулою E складає 12,61.

З цих розрахунків видно, що 50 кг скла марки К-8 зменшать n_e БК на 12,61 одиниць. Відповідно, потрібно зробити коригування на збільшення n_e , зберігаючи при цьому оксидний баланс ВаО і SiO₂.

З практичного досвіду та документації Ізюмського приладобудівного заводу відомо, що 1% SiO₂ зменшує значення n_e на 13 одиниць, тоді як 1% ВаО збільшує значення n_e на 18 одиниць. У нашому випадку необхідно зменшити SiO₂ і додати ВаО, при цьому збільшивши n_e на 12-13 одиниць. Віднявши 0,4% SiO₂ ($13 \times 0,4 = + 5,2$) і додавши 0,4% ВаО ($18 \times 0,4 = + 7,2$), ми скорегуємо n_e на 12,4 одиниць, що задовольняє умові збереження n_e скла типу БК.

При розрахунку шихти без коригування слід враховувати, що в 2100 кг скломаси входить 700 кг склобою. Тому розрахунок слід проводити з врахуванням його маси, тобто на 1400 кг. Кількість компонентів в шихті здійснюється за формулою:

$$N(x) = W \times P \times C \times B \quad (3)$$

де W – маса шихти, P – відсотковий вміст речовини на загальну масу шихти, C – коефіцієнт чистоти матеріалу, B – шихтний множник.

За розрахунками маса кварцового піску у шихті дорівнює 700 кг, нітрату барію – 505 кг.

Розрахунок остаточного коригування проводиться на загальну масу скла, тобто на 2100 кг, за формулою (3), тільки необхідно підставляти загальну масу 2100 кг, -0,4% вмісту SiO_2 і + 0,4% вмісту ВаО. У результаті було виявлено, що в новому складі шихти кварцового піску повинно бути менше на 8,41 кг (тобто 691,6 кг), а нітрату барію – на 14,4 кг більше (тобто 519,4 кг). Таким чином, виконання розрахунків через значення n_e дозволило скоригувати склад шихти для виробництва оптичного скла марки БК.

Використання методу навару останнім переділом дозволило отримати оптичне скло марки БК з якістю першої категорії за пузирність. Обсяг виробничої варки склав 1,4 т, що задовольняє щомісячну потребу.

Висновки

Розроблено метод варки останнім циклом багатопередільного навару оптичного скла марки БК, з використанням якого у промислових умовах отримано згадане скло із якістю першої категорії за пузирність.

Застосування розробленого методу дозволило відмовитись від виготовлення та використання керамічних судин з вартісним синтетичним захисним шаром, що забезпечило не тільки високу якість такої складної продукції, але й технологічність та економічність її виготовлення.

Список літератури

1. Петров, Д. В. Дослідження спектральних властивостей скломатриці оптичного кольорового скла для інтерференційного фільтру / Д. В. Петров, Л. Л. Брагіна, С. В. Філоненко // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 32 (1254). – С. 139-143. – doi:10.20998/2413-4295.2017.32.22.
2. Yaitskiy, S. Analysis of the Bacor Refractories after their Service in Glass Furnace / S. Yaitskiy, L. Bragina, Y. Sobol // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 10, No.3 – P.373 - 377. – doi: 10.23939/chcht10.03.373.
3. Зверев, В. А. Оптические материалы. Часть 2/ В. А. Зверев, Е. В. Кривопустова, Т. В. Точилина. – СПб.: ИТМО, 2013. – 248 с.
4. Немилов, С. В. Оптическое материаловедение: Оптическое стекло: учебн. пособие/ С. В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.
5. Петров, Д. В. Применение метода высокочастотного нагрева при наваре стекла. Тези доповідей X регіональної наукової студентської конференції,

- присвяченої 125-річчю НТУ «ХПІ»./ Д. В. Петров, Т. И. Храмова. – Харків, 2010. – 95 с., 139 с.
6. Петровский, Г. Т. Отчет 1Ф08-10-79/ТТ14-508-79. Разработка технологий изготовления прижимных стекол с малой пузирностью для крупногабаритной фото-кино аппаратуры / Г. Т. Петровский – ИПЗ, 1980 г. – 65 с.
 7. Бесцветное оптическое стекло. Каталог. – Изюм: Изюмский казенный приборостроительный завод, 2009 – 52 с.
 8. Ross, C. Ph. Glass Melting Teghnology: A Technical and Economic Assessment/ C. Ph. Ross, G. L. Tinch. – Westerville: Glass Manufactory Industry Council, 2004. – 274 p.
 9. Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology / J. E. Shelby. – New York: The royal society of chemistry, 2003. – 288 p.
 10. McCollm, I. J. Dictionary of Ceramic Science and Engeering/ I. J. McCollm. – New York: Springer, 2010. – 384 p.
 11. Hartmann, P. Optical Glass / P. Hartmann. – Bellingham: SPIE, 2014. – 180 p.
 12. Savvova, O. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements/O Savvova, L. Bragina, G.Voronov, Y. Sobol, O. Babich, O.Shalygina, M. Kuriakin // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No.2 – P.214-219. – doi 10.23939/chcht11.02.214.
 13. Marker, A. J. Optical Glass Technology/ A. J. Marker Geometrical Optics, 1985, – No.3. –P.32-41. – doi: 10.1117/12.946499.

Bibliography (transliterated)

1. Petrov, D., Bragina, L., Philonenko, S. Investigation of spectral properties of the glass matrix of the optical color glass for interference filter. Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017 32 (1254), 139–143. - doi:10.20998/2413-4295.2017.32.22.
2. Yaitskiy, S. Analysis of the Bacor Refractories after their Service in Glass Furnace, Chemistry & Chemical Technology.2017, 10 (3), 373 - 377. – doi: 10.23939/chcht10.03.373.
3. Zverev, V. A., Krivopustova, E. V., Tochilyna, T. V. Opticheskie materialy. Part 2, SPb.: ITMO, 2013, 248.
4. Nemilov, S. V. Opticheskoe materialovedenie: Opticheskoe steklo: uchebn. posobie. – SPb: SPbU ITMO, 2011, 175p.
5. Petrov, D. Primenenie metoda vysokochastotnogo nagreva pri navare stekla [Application of the high-frequency heating method for glass production]. Abstracts of the X regional scientific student's conference devoted to the 125th anniversary of NTU "KhPI". – Kharkiv: NTU "KhPI", 2010, 95.
6. Petrovskiy, G. Otchet 1F08-10-79/ТТ14-508-79. Razrabotka tehnologiy izgotovleniya priyimnih stekol s maloy puzirnost'yu dlya krupnogabaritnoy foto-kinoy apparatury [Development of manufacturing technologies for pressure glasses with small bubbles for large-size photo-cinema equipment] – Izyum: IPZ, 1980, 65.
7. Beszvetnoe opticheskoe steklo. Katalog. – Izyum: IKPZ, 2009, 126.
8. Ross, C. Ph., Tinch, G. L. Glass Melting Teghnology: A Technical and Economic Assessment, Westerville: Glass Manufactory Industry Council, 2004, 274.
9. Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology, New York: The royal society of chemistry, 2003, 288.

10. **McColm, I. J.** Dictionary of Ceramic Science and Engineering, New York: Springer, 2010. 384.
11. **Hartmann, P.** Optical Glass Bellingham: SPIE, 2014. 180.
12. **Savvova, O.** Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements, *Chemistry & Chemical Technology*, 2017, **11**, (2), 214-219. – doi: 10.23939/chcht11.02.214.
13. **Marker, A. J.** Optical Glass Technology. *Geometrical Optics*, 1985, **3**, 32-41. – doi: 10.1117/12.946499.

Відомості про авторів (About authors)

Петров Дмитро Вікторович – Інженер відділу головного метролога, Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», Ізюм, Україна; e-mail: petrovdmityr@ukr.net.

Dmitry Petrov – Engineer of a Chief Metrologist's Department, State Enterprise «Izyum's Instrument-Making Plant», Izyum, Ukraine; e-mail: petrovdmityr@ukr.net.

Філоненко Сергій Вікторович – Директор підприємства, Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», Ізюм, Україна; e-mail: ipz@ipz.com.ua.

Sergey Philonenko – Director of Enterprise, State Enterprise «Izyum's Instrument-Making Plant», Izyum, Ukraine; e-mail: ipz@ipz.com.ua.

Брагіна Людмила Лазарівна – Доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна; e-mail: bragina_l@ukr.net.

Liudmyla Bragina – Dr. Sci, Professor of Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine; e-mail: bragina_l@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Петров, Д. В. Виробництво оптичного скла 1-ої категорії бульбистості у керамічних судинах / **Д. В. Петров, С. В. Філоненко Л. Л. Брагіна** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 132-136. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

Please cite this article as:

Petrov, D., Philonenko, S., Bragina, L. Production of optical glass of the 1st category of bubbles in ceramic crucibles. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 132–136, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Петров, Д. В. Производство оптического стекла 1-ой категории пузырьки в керамических сосудах / **Д. В. Петров, С. В. Філоненко Л. Л. Брагіна** // *Вестник НТУ «ХПІ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 132-136. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

АННОТАЦІЯ Показана актуальність розробки і впровадження нових технологічних методів підвищення якості оптичного скла для використання продукції з нього як в цивільних галузях, так і в приладах оборонної сфери. Проаналізовані існуючі методи підвищення якості оптичного скла по бульбистості і виявлені їх недоліки при виробництві оптичного скла марки БК (баритовий крон). Розроблено ефективний і економічний метод виробництва цього скла останнім циклом при його багатоперіодному наварі, який забезпечує першу категорію якості по бульбистості. Приведені результати промислових випробувань і впровадження розробленого методу виробництва оптичного скла марки БК.

Ключевые слова: оптическое стекло; баритовый крон; технологии оптического стекловарения; оптико-электронные системы; многоциклическое производство стекла; повышение выхода годной продукции.

Поступила (received) 05.12.2017

УДК 664.8.037.1

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.20

ЗМІНИ ВУГЛЕВОДНОГО КОМПЛЕКСУ ПЛОДІВ ПРИ ЗБЕРІГАННІ ЗА ОБРОБКИ АНТИОКСИДАНТНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ

М. Є. СЕРДЮК*

кафедра ТПЗПСГ, ТДАТУ, м. Мелітополь, УКРАЇНА
*email: kowtun.marina2013@gmail.com

АНОТАЦІЯ Дослідження присвячені виявленню та науковому обґрунтуванню впливу комплексних антиоксидантних композицій на зміни вуглеводного комплексу плодів протягом тривалого холодильного зберігання. Встановлено, що обробка антиоксидантними композиціями збалансовує катаболічні та анаболічні процеси перетворення вуглеводів при зберіганні плодової продукції, зменшує у 1,1...5,0 разів інтенсивність процесів післязбирального перетворення розчинних сахаридів, у 1,6...4,7 разів швидкість оцукрення крохмалю та у 1,7...9,3 рази швидкість витрати пектинових речовин.

Ключевые слова: антиоксиданти; вуглеводи; цукри; крохмаль; пектинові речовини; твердість; зберігання.

CHANGES IN THE CARBOHYDRATE COMPLEX OF FRUITS DURING STORAGE WITH TREATMENT WITH ANTIOXIDANT COMPOSITIONS

M. SERDYUK*

"Department of technology of processing and storage of agricultural products, Tavria State Agrotechnological University, Melitopol, UKRAINE

ABSTRACT The studies are dedicated to the identification and scientific substantiation of the effect of complex antioxidant compositions on the changes in the carbohydrate complex of fruits during long refrigerated storage. Fruits of apple varieties dard, Aida, Golden Delicions, Renet Symyrenka, Florina, fruits pear varieties Konferentsiia, Viktoriia, Kiure, Iziumynka Krymu and plum fruit varieties cornflower, Voloshka, Stenlei, Uhorka italiiska were selected for researches. The processing with antioxidant compositions was made in storage by imprisoning them into the working solution prepared in advance. Processing time - 10 seconds. The fruits were dried with the help of aeration. Variants of the processing: K – control, which was taken by the fruit, processed by water; Variant 1 - AKM - complex composition which contains a mixture of dimethylsulfoxide, butylhydroxytoluol (ionol) of Polyethylene glycol; Variant 2 - AKRL - a mixture of ascorbic acid, rutin and lecithin; Variant 3 -DL - a mixture of dimethylsulfoxide, ionol of lecithin. The storage was done in plastic boxes 15 kg of fruit each. Storage temperature 0 ± 1 °C, humidity 95%. It has been established that the treatment with antioxidant compositions balances catabolic and anabolic processes of carbohydrate conversion during storage of fruit products, reduces the intensity of the processes of post-harvest metabolism of soluble saccharides in 1,1 ... 5,0 times, in 1,6 ... 4,7 times the saccharification rate starch and in 1,7 ... 9,3 times the rate of consumption of pectin substances. It is shown that pectic substances, along with starch, are used as the main reserve substance for the synthesis of sugars. A strong negative correlation between the intensity of breathing and pectin substances confirms the active involvement of the latter in the respiratory metabolism of the fruit.

Keywords: antioxidants; carbohydrates; sugars; starch; pectin substances; hardness; storage.

Вступ

Сучасна теорія харчування розглядає свіжу плодову продукцію як основне джерело незамінних фітонутрієнтів, і в першу чергу вуглеводів. Вони складають до 85-90% сухої маси плодів і вважаються основним енергетичним і опорним матеріалом їх клітин і тканин. Крім того, вуглеводи є основними речовинами, які обумовлюють зміни смакових якостей плодів [1].

Всі вуглеводи поділяють на дві групи - монози, або моносахариди, і поліози, або полісахариди. У свою чергу, поліози поділяють на полісахариди першого порядку (олігосахариди) та полісахариди другого порядку (крохмаль, глікоген, інулін, целюлоза, геміцелюлоза, пектинові речовини). Низькомолекулярні вуглеводи, а саме моносахариди і сахароза відіграють провідну роль в метаболізмі

плодів. Зміни цих речовин вважаються одним з критеріїв придатності плодів до тривалого зберігання [2].

Основним наслідком післязбирального метаболізму вуглеводів вважається покращення смакових якостей плодової сировини. Це пов'язано з тим, що протягом післязбирального дозрівання масова частка розчинних сахаридів у м'якоті плодів зростає завдяки гідролізу крохмалю та інших «лабільних» полісахаридів [3]. На думку багатьох авторів, крохмаль є одним із основних показників хімічного складу зерняткових плодів, зміни вмісту якого характеризують інтенсивність процесів післязбирального дозрівання [4-6].

Повне оцукрення крохмалю триває протягом перших двох – трьох місяців зберігання. Після досягнення плодами повної споживчої стиглості вміст розчинних цукрів в них починає зменшуватись, що

пов'язано з початком процесів старіння та порушенням координації багатьох процесів [7].

Проте, зростання вмісту цукрів відбувається не тільки за рахунок гідролізу крохмалю. Внаслідок перетворення сорбіту на сорбозу, плоди, які не мають здатності до післязбирального дозрівання, стають більш солодкими на смак [8].

Крім розчинних сахаридів, крохмалю і сахароспиртів у вуглеводному обміні плодів активну участь приймають пектинові речовини. Протягом зберігання пектинові речовини, разом з геміцелюлозами та целюлозою піддаються значним кількісним змінам у бік зниження. Продукти розпаду полісахаридів приймають участь у обміні речовин та можуть виступати субстратами дихання [9, 10, 11, 12].

По мірі дозрівання нерозчинний протопектин переходить у водорозчинний пектин, чим обумовлює розм'якшення тканин. З початком пост кліматеричного періоду кількість пектинових речовин у плодах зменшується та вони набувають неприємної пухкої консистенції. Зниження вмісту пектинових речовин пов'язано з їх гідролізом і витрачанням на дихання [13, 14]. У плодах, які генетично мають високу лежкість, перетворення протопектину на пектин відбувається більш повільними темпами, що обумовлено слабкою активністю пектолitiчних ферментів. Плоди пізнього терміну досягання навіть після 4 місяців зберігання характеризувалися домінуючим вмістом протопектину над розчинним пектином, що є свідченням високого потенціалу сортової збереженості [15, 16].

Поряд з цим, існують твердження, що вміст пектинових речовин при зберіганні плодової продукції може збільшуватися. Відбувається це за рахунок окислення моносахаридів до галактуронової кислоти, а також внаслідок розпаду складних сполук, до складу яких входить пектин, при активації гідролітичних ферментів, наприклад протопектинази [17, 18].

Отже, не дивлячись на достатньо велику кількість існуючої наукової інформації, багато питань залишається дискусійними. І в першу чергу, не вирішеним є питання регулювання швидкостей післязбирального метаболізму вуглеводного комплексу. З погляду на це є доцільними простежити зміни вуглеводного комплексу плодів протягом тривалого зберігання під впливом антиоксидантних композицій.

Мета роботи

Метою досліджень, було виявлення та наукове обґрунтування впливу комплексних антиоксидантних композицій на зміни вуглеводного комплексу плодів протягом тривалого холодильного зберігання.

Викладення основного матеріалу

Дослідження проведені в Таврійському державному агротехнологічному університеті на базі лабораторії технології первинної переробки та зберігання продуктів рослинництва НДІ Агротехнологій та екології, м. Мелітополь, Україна.

Для досліджень обрані плоди яблуні сортів Айдаред, Голден Делішес, Ренет Симиренка, Флоріна, плоди груші сортів Конференція, Вікторія, Кюре, Ізюминка Криму та плодів сливи сортів Волошка, Стенлей, Угорка італійська. Для зберігання плоди зерняткових культур збирали при досягненні знімального ступеня стиглості, плоди сливи – технічної, типові за формою та забарвленням згідно з вимогами ГСТУ 01.1.-37-160:2004, ГСТУ 01.1.-37-162:2004, ГСТУ 01.1.-37-163:2004. Перед закладенням на зберігання була проведена інспекція, сортування й калібрування плодів.

Обробку антиоксидантними композиціями (АОК) виконували у сховищах шляхом занурення їх у заздалегідь приготовлені робочі розчини. Експозиція – 10 секунд. Висушували плоди вентиляванням.

Варіанти обробки: К – контроль, за який приймали плоди, оброблені водою; варіант 1 – АКМ – комплексна композиція до складу якої входять суміш диметилсульфоскиду, бутилгідрокситолуолу (іонолу) та поліетиленгліколі; варіант 2 – АКРЛ – суміш аскорбінової кислоти, рутину та лецитину; варіант 3 – ДЛ – суміш диметилсульфоскиду, іонолу та лецитину.

Зберігання виконували у пластикових ящиках, по 15 кг плодів у кожному. Температура зберігання 0 ± 1 °C, відносна вологість повітря 95 %.

Визначення вмісту розчинних цукрів, крохмалю, пектинових речовин виконували за стандартними методиками. Щільність м'якуша вимірювали пенетрометром. Дослідження проводились у трирічній повторності. У статті наведені середні данні. При аналізі та обробці експериментальних використовували комп'ютерні програми "MS office Excel 2007", пакет "Statistica 6" і персональний комп'ютер.

Результати та їх обговорення

Зміни вмісту розчинних цукрів. При закладанні плодів на зберігання найбільшим вмістом цукрів статистично достовірно відрізнялися плоди сливи з середнім вмістом загального цукру 12,62%. Кількісне значення даного показника у плодів яблуні було на 22%, у плодів груші на 29% меншим. Слід також зазначити, що плоди сливи були більш багатими сахарозою порівняно з зернятковими плодами.

Динаміка цукрів протягом зберігання плодів була однаковою незалежно від їх виду та способів попередньої обробки, та цілком узгоджувалась з динамікою інтенсивності дихання (рис.1). Коефіцієнти кореляції r між інтенсивністю дихання та

масовою часткою загального цукру для плодів яблуни варіювали від 0,66 до 0,97, для плодів груші від 0,66 до 0,99, для плодів сливи від 0,84 до 0,98 залежно від сортових особливостей та варіантів обробки. Такі кількісні значення коефіцієнтів кореляції констатують існування сильної прямої залежності між зазначеними показниками протягом всього періоду зберігання плодів.

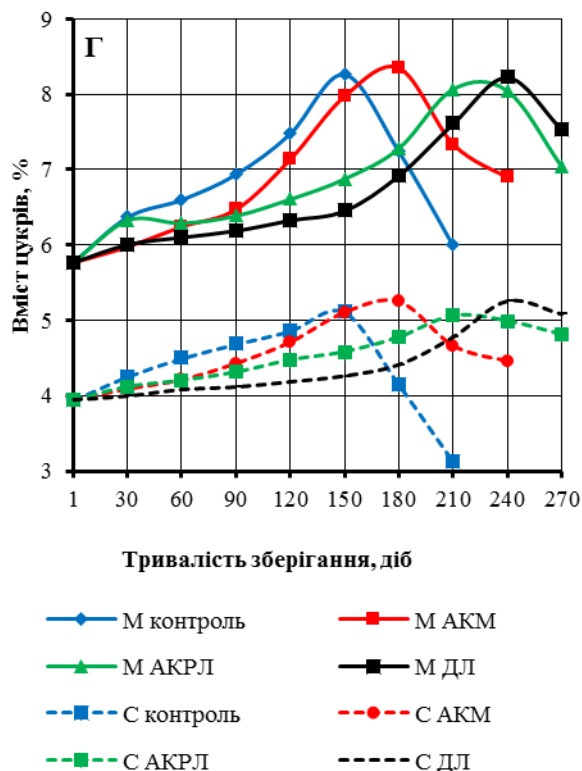


Рис. 1 – Динаміка моноцукрів (М) та сахарози (С) при зберіганні плодів яблуни сорту Флоріна за обробки антиоксидантними композиціями (середні 2008 – 2010 рр.)

Починаючи з першого етапу зберігання спостерігається зростання вмісту як моноцукрів, так і сахарози в плодах усіх видів, що пов'язано з початком процесів післязбирального дозрівання. Під час післязбирального дозрівання відбуваються як катаболічні, так і анаболічні процеси. Проте, в перший період зберігання, до досягнення плодами повної споживчої стиглості (пік клімактериксу), домінують процеси анаболізму, оскільки продукти розпаду складних вуглеводів можуть знову використовуватися при синтезі нових нутрієнтів. Наслідком цього є статистично достовірне зростання масової частки розчинних сахаридів. Найбільше кількісне значення масової частки розчинних цукрів зафіксовано у контрольних плодах яблуни на 120...150 добу, у плодах груші середнього терміну достигання – на 90 добу, у плодах груші пізнього терміну достигання – на 150...180 добу, у плодах сливи – на 50 добу зберігання.

На заключному етапі зберігання анаболічні процеси відсутні та відбуваються тільки катаболічні, наслідком чого є різке, істотне зниження вмісту цукрів. Обробка плодів антиоксидантними композиціями знижує швидкості як катаболічних, так і анаболічних реакцій, що відбуваються при зберіганні. Усі досліджені види плодів контрольних варіантів характеризувалися максимальними константами швидкості як зростання масової частки розчинних сахаридів в період післязбирального дозрівання, так і їх подальшого розпаду в період перезрівання та старіння. При зберіганні плодів з використанням антиоксидантних композицій константи швидкості зростання масової частки розчинних сахаридів у плодах яблуни були меншими ніж у контрольних в 1,1...1,5 разів, у плодів груші – в 1,7...1,8 разів, плодів сливи – 1,7...2,3 рази залежно від варіанту обробки.

Ще більш ефективним вплив антиоксидантних композицій відзначався на останньому етапі зберігання. Швидкість катаболічних процесів розпаду цукрів у плодах яблуни при зберіганні з антиоксидантними композиціями була меншою порівняно з контрольними у 1,9...5 разів, плодів груші – у 1,5...4,8 разів, плодів сливи – у 1,6...3 рази залежно від варіанту обробки.

Позитивним наслідком такого зниження швидкостей катаболічних процесів є більш висока збереженість розчинних сахаридів в плодах дослідних варіантів після тривалого зберігання. Так, масова частка розчинних сахаридів в даний період у контрольних плодах усіх видів була меншою за початкове значення. При цьому, найбільш істотно зменшувався вміст сахарози. При зберіганні плодів з використанням АОК вміст розчинних сахаридів, у тому ж разі і сахарози, не тільки не зменшувався, а і був вищим за початкове значення. Максимальний позитивний ефект зафіксований при застосуванні композиції ДЛ.

Таким чином, застосовані антиоксидантні композиції статистично достовірно зменшують швидкість реакцій перетворення цукрів, що свідчить про їх інгібуючу дію на процеси післязбирального дозрівання плодів.

Зміни вмісту крохмалю. При закладанні плодів яблуни на зберігання була зафіксована висока навантаженість їх клітин зернами крохмалю (рис. 2). Середній вміст крохмалю в плодах яблуни знімального ступеню стиглості знаходився на рівні 2,2%. При цьому рівень сортової мінливості оцінювався як середній, з коефіцієнтом варіації $V=15\%$. Найбільш крохмалистими були плоди яблуни сорту Ренет Симиренка, найменша масова частка крохмалю зафіксована в плодах сорту Флоріна.

При проведенні кількісної оцінки вмісту крохмалю у плодах груші знімального ступеню стиглості була встановлена висока середньосортова варіабельність даного показника ($V=34,5\%$). В той же час варіабельність в межах групи сортів як середнього,

так і пізнього терміну досягання була низькою з коефіцієнтами варіації відповідно 5 та 6,6%. При цьому, середній вміст крохмалю в початковий період зберігання плодів груші пізнього терміну досягання знаходився на рівні 2,2 %, середнього терміну досягання – 1,2%.

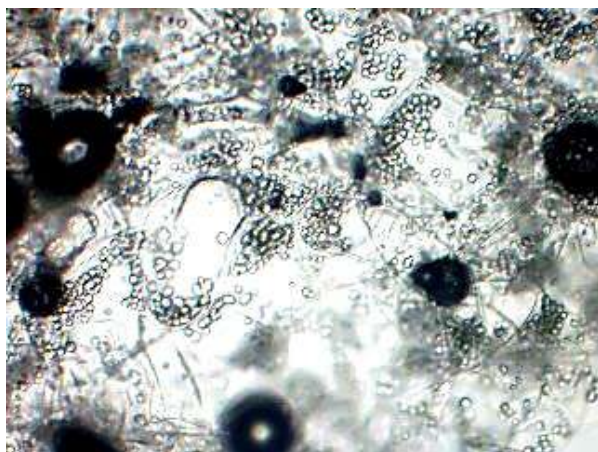


Рис. 2 – Зерна крохмалю в клітинах плодів яблуні знімальному ступеню стиглості

Подальше зберігання характеризувалося продовженням процесу ферментативного гідролізу крохмалю до моносахаридів, який розпочався ще в період формування та дозрівання плодів на материнській рослині. Але кінетика даного процесу була різною та статистично достовірно залежала від варіанту обробки плодів перед закладкою на зберігання (табл. 1).

Таблиця 1 - Константи швидкості зниження масової частки крохмалю в плодах при зберіганні за обробки АОК

Помологічний сорт	Константи швидкості зниження масової частки крохмалю в плодах за різних видів обробки, k_K , діб ⁻¹ , $\times 10^{-2}$			
	К	АКМ	АКРЛ	ДЛ
Плоди яблуні				
Айдаред	-2,109	-1,305	-0,894	-0,666
Голден Делішес	-1,812	-1,033	-0,636	-0,448
Ренет Симиренка	-1,509	-1,061	-0,589	-0,430
Флоріна	-1,390	-0,770	-0,508	-0,341
Середнє	-1,705	-1,042	-0,657	-0,471
Плоди груші				
Вікторія	-3,227	-1,343	-1,215	-0,663
Конференція	-4,426	-2,760	-1,344	-0,961
Середнє	-3,827	-2,052	-1,280	-0,812
Кюре	-2,497	-1,438	-1,441	-0,897
Ізюминка Криму	-2,988	-1,572	-1,512	-1,283
Середнє	-2,743	-1,505	-1,477	-1,090

Константа швидкості гідролітичного розпаду крохмалю k_K у контрольних плодів була значно вищою, ніж у плодів дослідних варіантів та варіювала в межах від $2,1 \cdot 10^{-2}$ діб⁻¹ у плодів яблуні сорту

Айдаред до $1,4 \cdot 10^{-2}$ діб⁻¹ у плодів сорту Флоріна. Контрольні плоди груші характеризувалися ще більшою швидкістю даного процесу, про що свідчать розраховані середні константи швидкості: $k_K = (3,2 \dots 4,4) \cdot 10^{-2}$ діб⁻¹ для плодів групи середнього терміну досягання та $k_K = (2,5 \dots 2,9) \cdot 10^{-2}$ діб⁻¹ для плодів групи пізнього терміну досягання.

При цьому крохмаль оцукрювався та повністю зникав у контрольних плодах груші середнього терміну досягання вже на 60 добу, у плодах груші пізнього терміну досягання – на 120...150 добу, та у плодах яблуні – на 150 добу зберігання.

При зберіганні плодів з обробкою антиоксидантними композиціями гідроліз крохмалю відбувався більш повільними темпами. Так, k_K при зберіганні плодів яблуні з обробкою АОК АКМ була у 1,6 разів, з обробкою АКРЛ – у 2,4 рази, з обробкою ДЛ – 3,4 рази меншою порівняно з контрольними плодами. При зберіганні плодів груші пізнього терміну досягання значення k_K були меншими за контрольний варіант відповідно у 1,8, 1,9 та 2,5 рази. Найбільший позитивний вплив АОК зафіксований для плодів груші середнього терміну досягання. При цьому значення k_K були меншими за контрольний варіант відповідно у 1,9, 2,9 та 4,8 рази.

Отже, при закладанні плодів на зберігання низьким запасом крохмалю характеризувалися плоди яблуні сорту Флоріна, та груші сортів середнього терміну досягання. Поряд з цим післязбиральна обробка АОК сприяла найбільш ефективному гальмуванню процесу ферментативного гідролізу крохмалю саме у плодах даних сортів, що нівелювало сортові відмінності та сприяло збереженості основної запасної енергетичної речовини протягом такого ж періоду, що і у плодах з більш високим початковим вмістом.

Повне оцукрення крохмалю при зберіганні плодів яблуні і груші пізнього терміну досягання за обробки АОК АКМ відбувалося на 150...180 добу, за обробки АКРЛ та ДЛ – на 210 добу зберігання, плодів груші середнього терміну досягання відповідно на 120 та 150 добу зберігання.

Кореляційним аналізом підтверджено існування прямого тісного кореляційного зв'язку між швидкостями зниження крохмалю та зростання цукрів. При цьому коефіцієнти кореляції для плодів яблуні становили $r=0,94$, для плодів груші - $r=0,96$. Це є свідченням того, що чим повільніше гідролізується крохмаль, тим повільніше утворюються цукри, і, відповідно, повільніше протікають процеси дозрівання плодів.

Середня масова частка крохмалю в плодах сливи при закладанні на зберігання знаходилась на рівні 0,03%. Слід зазначити, що аналізований показник характеризувався високою мінливістю як за сортами, так і за роками досліджень, але основний діапазон варіювання знаходився в межах дуже низьких значень 0,007...0,061%. Протягом наступних

10 діб зберігання крохмалю повністю оцукрювався та зникав у плодах сливи усіх варіантів.

Отже, основною причиною зростання вмісту розчинних цукрів у плодах сливи є гідроліз інших «лабільних» полісахаридів, таких як геміцелюлоза та целюлоза, а також сахароспиртів – сорбітолу та манітолу. Вміст сорбітолу в плодах сливи становить біля 3% [19]. При зберіганні сорбітол перетворюється на сорбозу, внаслідок чого плоди сливи стають солодшими. Крім того, на думку багатьох авторів, сорбітол приймає участь у вуглеводному обміні та виконує функцію проміжного метаболіту при диханні [20-22].

«Лабільні» полісахариди та сахароспирти приймають активну участь не тільки у вуглеводному обміні плодів сливи, а також і плодів яблуні та груші [22].

Зміни пектинових речовин. При закладанні плодів на зберігання найбільшим вмістом пектинових речовин характеризувалися плоди сливи. Середній багаторічний вміст пектинових речовин у плодах сливи вивчених сортів становив 1,5% з сортовим варіюванням від 1,4 (Угорка Італійська) до 1,7 % (Стенлей). Середній багаторічний вміст пектинових речовин у плодах яблуні та груші був майже однаковим та знаходився на рівні 1,2%. Поряд з цим у плодах яблуні даний показник характеризувався високою мінливістю як за сортами, так і за роками досліджень. Найбільший вміст пектинових речовин зафіксований у плодах яблуні сорту Флоріна врожаю 2009 року, найменший – у плодах сорту Голден Делішес урожаю 2010 року. Вміст пектинових речовин у плодах груші був гомеостатичним з середнім коефіцієнтом варіації за сортами та роками досліджень 7,7%. Поряд з цим, кількісне значення аналізованого показника у плодах сортів пізнього терміну достигання було дещо вищим, порівняно з плодами сортів середнього терміну достигання.

Слід також зазначити, що в початковий період зберігання в плодах усіх аналізованих видів та сортів вміст протопектину перевищував над вмістом розчинного пектину. На першому етапі зберігання усіх видів та сортів контрольних плодів (30 діб – для зерняткових, 10 – для сливи) спостерігалось незначне збільшення вмісту суми пектинових речовин. У плодах дослідних варіантів зростання вмісту пектинових речовин тривало на 2 – 4 місяці (залежно від виду та варіанту обробки) довше ніж у контрольних. Причому, зростання загального вмісту пектинових речовин відбувалось за рахунок збільшення вмісту протопектину. На думку деяких авторів [17,18], таке підвищення пов'язано з перетворенням геміцелюлози, яка містить залишки глюкуронової та галактуринової кислот, у протопектин.

При подальшому зберіганні як у контрольних, так і у дослідних плодах відбувалося зниження вмісту пектинових речовин. Таке зниження відбувається за рахунок ферментативного гідролізу нерозчинного

протопектину в розчинну форму – пектин, який, у свою чергу, витрачається, внаслідок участі у вуглеводному обміні.

При зберіганні плодів за обробки АОК перехід протопектину у розчинний пектин відбувається більш повільними темпами, про свідчать розраховані константи швидкості (табл. 2). Найбільші константи швидкості гідролізу протопектину були отримані для усіх видів та сортів контрольних плодів. Причому, максимальні значення встановлені для плодів, що характеризуються меншою лежкістю (сливи та груші середнього терміну достигання), дещо нижчі – для плодів з високою лежкістю (яблука та груші пізнього терміну достигання).

Таблиця 2 – Константи швидкості зниження масової частки протопектину в плодах при зберіганні за обробки АОК

Помологічний сорт	Константи швидкості зниження масової частки протопектину в плодах за різних видів обробки, $k_{\text{пл}}, \text{діб}^{-1}, \times 10^{-2}$			
	К	АКМ	АКРЛ	ДЛ
Плоди яблуні				
Айдаред	-0,97	-0,44	-0,33	-0,21
Голден Делішес	-0,88	-0,48	-0,33	-0,15
Ренет Симиренка	-0,83	-0,58	-0,44	-0,28
Флоріна	-0,81	-0,54	-0,32	-0,22
Середнє	-0,87	-0,51	-0,36	-0,22
Плоди груші				
Вікторія	-0,81	-0,41	-0,24	-0,12
Конференція	-1,05	-0,51	-0,30	-0,07
Середнє	-0,93	-0,46	-0,27	-0,10
Кюре	-0,77	-0,36	-0,24	-0,14
Ізюминка Криму	-0,61	-0,28	-0,20	-0,14
Середнє	-0,69	-0,32	-0,22	-0,14
Плоди сливи				
Волошка	-2,22	-0,74	-0,75	-0,35
Стенлей	-1,95	-1,06	-0,49	-0,33
Угорка Італійська	-3,07	-0,49	-0,31	-0,18
Середнє	-2,41	-0,76	-0,52	-0,29

При зберіганні плодів з обробкою антиоксидантними композиціями для констант швидкості гідролізу протопектину $k_{\text{пл}}$ були характерні значно нижчі кількісні значення. Так, $k_{\text{пл}}$ при зберіганні плодів яблуні з обробкою АОК АКМ була у 1,7 разів, з обробкою АКРЛ – у 2,4 рази, з обробкою ДЛ – 4 рази меншою порівняно з контрольними плодами. При зберіганні плодів груші пізнього терміну достигання значення $k_{\text{пл}}$ були меншими за контрольний варіант відповідно у 2,2, 3,1 та 5 разів. Найбільший позитивний вплив АОК зафіксований для плодів груші середнього терміну достигання та плодів сливи. При цьому значення $k_{\text{пл}}$ у плодів груші були меншими за контрольний варіант

відповідно у 2, 3,4 та 9,3 рази, а у плодів сливи – 3,2, 4,6 та 8,3 рази.

Після тривалого зберігання найбільшою кількістю пектинових речовин характеризувалися плоди яблуні сортів Айдаред та Флоріна, груші сортів Кюре та Ізюминка Криму та сливи сорту Стенлей. Обробка плодів АОК сприяла кращій збереженості пектинових речовин протягом зберігання, що пояснюється інгібуючою дією антиоксидантів на окисно-відновні процеси, і в першу чергу, на дихання. Найбільший позитивний ефект для всіх видів та сортів плодів встановлений при використанні АОК ДЛ.

Кореляційним аналізом підтверджена участь пектинових речовин як у вуглеводному обміні плодів, так і у процесі дихання. Сильний кореляційний зв'язок між вмістом пектинових речовин та сумою цукрів встановлений тільки при зберіганні плодів яблуні сортів Ренет Симиренка та Флоріна, і плодів груші сорту Ізюминка Криму за обробки всіма антиоксидантними композиціями, а також сорту Кюре за обробки композицією ДЛ. Між вмістом пектинових речовин та інтенсивністю дихання сильний негативний зв'язок встановлений при зберіганні дослідних плодів яблуні сорту Ренет Симиренка за обробки всіма АОК, та сорту Флоріна – за обробки композицією ДЛ, а також плодів груші сорту Ізюминка Криму за обробки АОК ДЛ.

При зберіганні плодів сливи усіх дослідних варіантів між вмістом пектинових речовин та сумою цукрів встановлений сильний негативний зв'язок. Що стосовно інтенсивності дихання, то негативний зв'язок з сумою пектинових речовин встановлений при зберіганні плодів сливи усіх варіантів. Причому для плодів контрольних варіантів зв'язок є слабким та середнім, а дослідних – сильним.

Отже, обробка антиоксидантними композиціями збалансовує катаболічні та анаболічні процеси перетворення вуглеводів, внаслідок чого пектинові речовини використовуються у якості основної запасної речовини для синтезу цукрів. А сильні негативні кореляційні залежності між інтенсивністю дихання та пектиновими речовинами підтверджують активне залучення останніх у дихальний метаболізм плодів сливи.

Швидкість взаємоперетворення пектинових речовин при післязбиральному дозріванні плодів позначається на їх консистенції. Гідроліз протопектину у розчинний пектин супроводжується розм'якшенням плодів, що пояснюється відокремленням суміжних клітин одна від одної. Але, при високому вмісті розчинного пектину, завдяки його здатності до набрякання та утримання великої кількості води, тургесцентність тканин плодів залишається високою. На останньому етапі зберігання, при швидкій витраті розчинного пектину, плоди втрачають соковитість та стають пухкими.

На думку деяких авторів [14,23] зменшення динамічної твердості плодів головним чином

визначається співвідношенням вмісту протопектину до розчинного пектину, або, так званім, протопектиновим індексом (ППІ).

Твердість м'якуша плодів на початку та після зберігання за обробки АОК наведені у таблиці 3.

Таблиця 3 – Твердість плодів при зберіганні за обробки антиоксидантними речовинами, кг/см²

Сорт	Початок зберігання	Кінець зберігання			
		контроль	АКМ	АКРЛ	ДЛ
Плоди яблуні					
Айдаред	6,89	2,80	3,70	3,95	4,30
Голден Делішес	6,33	2,90	3,10	3,50	5,30
Ренет Симиренка	7,27	3,15	3,10	3,85	4,90
Флоріна	6,80	4,17	5,15	5,20	5,45
Середнє	6,82	3,26	3,76	4,13	4,99
Плоди груші					
Вікторія	6,70	2,80	4,20	4,80	5,70
Конференція	5,70	2,00	2,93	4,10	4,90
Середнє	6,2	2,4	3,57	4,45	5,3
Кюре	10,60	4,85	7,20	8,70	9,27
Ізюминка Криму	11,53	5,05	9,33	10,27	10,63
Середнє	11,07	4,95	8,27	9,49	9,95
Плоди сливи					
Волошка	3,23	1,25	2,40	1,95	2,55
Стенлей	3,70	1,65	2,00	3,10	3,20
Угорка Італійська	3,27	1,10	2,60	2,70	2,85
Середнє	3,40	1,33	2,33	2,58	2,87

Основною тенденцією динаміки даного показника стало зменшення його кількісного значення протягом усього терміну зберігання незалежно від варіанту обробки. Однак, швидкості зниження у контрольних та дослідних варіантах були різними. Максимальними вони були у плодів контрольних варіантів з варіюванням констант швидкості k_T від $-0,23 \cdot 10^{-2}$ у плодів яблуні сорту Флоріна, до $-1,36 \cdot 10^{-2}$ у плодів сливи сорту Угорка Італійська, мінімальними – при зберіганні усіх видів плодів за обробки антиоксидантною композицією ДЛ.

Кореляційним аналізом підтверджено існування тісного зворотного зв'язку між ППІ та відсотком зменшення твердості м'якуша плодів з коефіцієнтами кореляції $r = -0,95 \dots -0,98$ залежно від виду плодів.

Отже, результатами наших досліджень встановлено, що вміст пектинових речовин, в тому числі протопектину, у плодах з обробкою АОК в порівнянні з контролем зберігався на більш високому рівні протягом усього періоду післязбирального дозрівання, що позитивно позначалося на їх квалітативних властивостях.

Висновки

1. Отже, обробка антиоксидантними композиціями збалансовує катаболічні та анаболічні

процеси перетворення вуглеводів при зберіганні плодової продукції, зменшує у 1,1...5,0 разів інтенсивність процесів післязбиравального перетворення розчинних сахаридів, у 1,6...4,7 разів швидкість оцукрення крохмалю та у 1,7...9,3 рази швидкість витрати пектинових речовин.

2. Науково обґрунтовано, що пектинові речовини, поряд з крохмалем, використовуються у якості основної запасної речовини для синтезу цукрів. А сильні негативні кореляційні залежності між інтенсивністю дихання та пектиновими речовинами підтверджують активне залучення останніх у дихальний метаболізм плодів.

Список литературы

1. Сердюк, М. Є. Формування смакових якостей плодів сливи під впливом абіотичних чинників / М. Є. Сердюк, Д. С. Степаненко // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – Т. 4. – №. 10 (76). – с. 55 – 61. doi: 10.15587/1729-4061.2015.46579.
2. Jan, I. Influence of storage duration on physico-chemical changes in fruit of apple cultivars / I. Jan, A. Rab // *J. Anim. Plant Sci.* – 2012. – Т. 22. – №. 3. – С. 708-714.
3. Mesa, K. Seasonal trends of starch and soluble carbohydrates in fruits and leaves of 'Abbé Fétel' pear trees and their relationship to fruit quality parameters / K. Mesa, S. Serra, A. Masia, F. Gagliardi, D. Bucci, S. Musacchi // *Scientia Horticulturae*. – 2016. – Т. 211. – С. 60-69. – doi.org/10.1016/j.scienta.2016.08.008.
4. Причко, Т. Г. Изменения биохимических и физико-химических характеристик яблок в период созревания / Т. Г. Причко, Ю. Г. Скорикова // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. – 1990. – Т. 199. – №. 6 – 10 с.
5. Il'inskiy, A. S. Honey Crisp [apples] storage in various conditions / A. S. Il'inskiy, S. B. Karpov, M. R. Pustovalov // *Bulletin of Michurinsk State Agrarian University*. – 2014. – 13 с.
6. Kovács, E. Morphologic changes of starch granules in the apple cv. Mutsu during ripening and storage / E. Kovács, T. M. Eads // *Scanning*. – 1999. – Т. 21. – №. 5. – С. 326-333. - doi:10.1002/sca.4950210506.
7. Beattie, B. Storage, ripening and handling of fruit / B. Beattie, N. Wade // *Fruit Processing*. – Springer US, 1996. – С. 40-69. - doi.org/10.1007/978-1-4615-2103-7_3.
8. Дубровская, О. Ю. Биохимический состав плодов сортов и форм сливы и выделение лучших генотипов для селекционного использования и переработки : дис. ... канд.с.-х. наук: 06.01.05 / Ольга Юрьевна Дубровская. – Мичуринск. – 2015. – 130 с.
9. Segonne, S. M. Multiscale investigation of mealiness in apple: an atypical role for a pectin methylesterase during fruit maturation / S. M. Segonne, M. Bruneau, J. M. Celton, S. Le Gall, M. Francin-Allami, M. Juchaux, J. P. Renou // *BMC plant biology*. – 2014. – Т. 14. – №. 1. – С. 375. - doi.org/10.1186/s12870-014-0375-3.
10. El-Ramady, H. R. Postharvest management of fruits and vegetables storage / H. R. El-Ramady, É. Domokos-Szabolcsy, N. A. Abdalla, H. S. Taha, M. Fári // *Sustainable agriculture reviews*. – Springer International Publishing, 2015. – С. 65-152. - doi.org/10.1007/978-3-319-09132-7_2.
11. Kaur, K. Changes in pectin methyl esterase activity with different packaging materials and stages of fruit harvesting during cold storage of pear cv. Punjab beauty / K. Kaur, W. S. Dhillon, B. V. C. Mahajan // *Journal of food science and technology*. – 2014. – Т. 51. – №. 10. – С. 2867-2871. - doi.org/10.1007/s13197-012-0773-1
12. Lapasin, R. The polysaccharides: sources and structures / R. Lapasin, S. Priel // *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. – Springer US, 1995. – С. 1-133. - doi.org/10.1007/978-1-4615-2185-3_1
13. Billy, L. Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage / L. Billy, E. Mehinagic, G. Royer, C. M. Renard, G. Arvisenet, C. Prost, F. Jourjon // *Postharvest Biology and Technology*. – 2008. – Т. 47. – №. 3. – С. 315-324. - doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.07.011
14. Салина, Е. С. Пектиновые вещества как технологический показатель пригодности плодов яблоны для производства сока / Е. С. Салина, Н. С. Левгерова, Л. А. Грюнер, И. А. Ильина // *Достижения науки и техники АПК*. – 2010. – №. 9. – С. 30 – 31.
15. Созаева, Д. Р. Содержание пектинов в различных видах плодовых культур и их физико-химические свойства / Д. Р. Созаева, А. Джабоева, Л. Шаова, О. Цагоева // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. – 2016. – №. 2 (68) – С. 170 – 174.
16. Deuel, H. Pectic substances and pectic / H. Deuel, E. Stutz // *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*. – 2009. – Т. 20. – С. 341. - doi: 10.1002/9780470122655.ch11
17. Арасимович, В. В., Обмен углеводов при созревании и хранении плодов яблоны / В. В. Арасимович, И. П. Пономарева // Кишинев: Штиинца. – 1976. – С. 61-77.
18. Новикова, О. А. Динамика содержания пектиновых веществ в плодах яблоны в процессе хранения / О. А. Новикова, Н. А. Голикова, Р. И. Овчинникова // *Аграрный вестник Урала*. – 2009. – №. 12.
19. Belitz, I. H. D. Fruits and fruit products / I. H. D. Belitz, I. W. Grosch // *Food chemistry*. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – 806-861. - doi.org/10.1007/978-3-662-07279-0_19.
20. Suzuki, Y. Polyol Metabolism and Stress Tolerance in Horticultural Plants / Y. Suzuki // *Abiotic Stress Biology in Horticultural Plants*. – Springer Japan, 2015. – P. 59-73. - doi.org/10.1007/978-4-431-55251-2_5.
21. Shen, B. Roles of sugar alcohols in osmotic stress adaptation. Replacement of glycerol by mannitol and sorbitol in yeast / B. Shen, S. Hohmann, R. G. Jensen, H. J. Bohnert // *Plant Physiology*. – 1999. – Т. 121. – №. 1. – P. 45-52. - doi: 10.1104/pp.121.1.45.
22. Dikeman, C. L., Carbohydrate composition of selected plum/prune preparations / C. L. Dikeman, L. L. Bauer, G. C. Fahey // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2004. – Т. 52. – №. 4. – С. 853-859. - doi: 10.1021/jf034858u.
23. Медведев, В. А. Технология комплексного использования отходов садоводства и сокового производства : автореф. дисс. на соискание уч. степени к.т.н. – Краснодар, 1973. – 29 с.

Bibliography (transliterated)

1. Serdyuk, M., Stepanenko, D. Formation of the taste of plum fruits under the influence of abiotic factors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, **4**(10 (76)), 55-60.
2. Jan, I., Rab, A., Influence of storage duration on physico-chemical changes in fruit of apple cultivars. *J. Anim. Plant Sci.*, 2012, T. 22, №. 3, C. 708-714.
3. Mesa, K., Serra, S., Masia, A., Gagliardi, F., Bucci, D., Musacchi, S. Seasonal trends of starch and soluble carbohydrates in fruits and leaves of 'Abbé Fétel' pear trees and their relationship to fruit quality parameters. *Scientia Horticulturae*, 2016, **211**, 60-69. – doi:10.1016/j.scienta.2016.08.008.
4. Prichko, T. G., Skorikova, Yu. G. Izmeneniya biokhimicheskikh i fiziko-himicheskikh harakteristik yablok v period sozrevaniya. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Pischevaya tehnologiya*, 1990, **199**, 6-10.
5. Il'inskij, A. S., Karpov, S. B., Pustovalov, M. R. Honey Crisp [apples] storage in various conditions. *Bulletin of Michurinsk State Agrarian University*, 2014, 13.
6. Kovács, E., Eads, T. M. Morphologic changes of starch granules in the apple cv. Mutsu during ripening and storage. *Scanning*, 1999, **21**, №. 5, 326-333. – doi:10.1002/sca.4950210506.
7. Beattie, B., Wade, N. Storage, ripening and handling of fruit. *Fruit Processing*, Springer US, 1996, 40-69. – doi: 10.1007/978-1-4615-2103-7_3.
8. Dubrovskaya, O. Yu., Biohimicheskij sostav plodov sortov i form slivy i vydelenie luchshih genotipov dlya selektsionnogo ispolzovaniya i pererabotki : dis. ... kand.s.-h. nauk: 06.01.05. Michurinsk, 2015, 130 s.
9. Segonne, S. M., Bruneau, M., Celton, J. M., Gall, S. Le, Francin-Allami, M., Juchaux, M., Renou, J. P. Multiscale investigation of mealiness in apple: an atypical role for a pectin methylesterase during fruit maturation. *BMC plant biology*, 2014, **14**, №. 1, 375. – doi:10.1186/s12870-014-0375-3.
10. El-Ramady, H. R., Domokos-Szabolcsy, É., Abdalla, N. A., Taha, H. S., Fári, M. Postharvest management of fruits and vegetables storage. *Sustainable agriculture reviews*. – Springer International Publishing, 2015, C. 65-152. – doi.org/10.1007/978-3-319-09132-7_2.
11. Kaur, K., Dhillon, W. S., Mahajan, V. C. Changes in pectin methyl esterase activity with different packaging materials and stages of fruit harvesting during cold storage of pear cv. Punjab beauty. *Journal of food science and technology*, 2014, **51**, №. 10, C. 2867-2871. – doi:10.1007/s13197-012-0773-1.
12. Lapasin, R., Pricl, S. The polysaccharides: sources and structures. *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. – Springer US, 1995, 1-133. – doi:10.1007/978-1-4615-2185-3_1
13. Billy, L., Mehinagic, E., Royer, G., Renard, C. M., Arvisenet, G., Prost, C., Jourjon, F. Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, **47**, №. 3, C. 315-324. – doi:10.1016/j.postharvbio. 2007.07.011
14. Salina, E. S., Levgerova, N. S., Gryuner, L. A., Ilina, I. A. Pektinovyie veschestva kak tehnologicheskij pokazatel prigodnosti plodov yabloni dlya proizvodstva soka. *Dostizheniya nauki i tehniki APK*, 2010, **9**, S. 30 – 31.
15. Sozaeva, D. R., Dzhaboeva, A., Shaova, L., Tsagoeva, O. Soderzhanie pektinov v razlichnykh vidakh plodovykh kultur i ih fiziko-himicheskije svoystva. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tehnologiy*, 2016, **2** (68), S. 170 – 174.
16. Deuel, H., Stutz, E. Pectic substances and pectic. *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, 2009, **20**, C. 341. – doi: 10.1002/9780470122655.ch11
17. Arasimovich, V. V., Ponomareva, I. P. Obmen uglevodov pri sozrevanii i hranenii plodov yabloni. *Kishinev: Shtiintsa*, 1976, S. 61-77.
18. Novikova, O. A., Golikova, N. A., Ovchinnikova, R. I. Dinamika soderzhaniya pektinovykh veschestv v plodakh yabloni v protsesse hraneniya. *Agrarniy vestnik Urala*, 2009, 12.
19. Belitz, I. H. D., Grosch, I. W. Fruits and fruit products. *Food chemistry*. – Springer Berlin Heidelberg, 2004, 806-861. – doi:10.1007/978-3-662-07279-0_19.
20. Suzuki, Y. Polyol Metabolism and Stress Tolerance in Horticultural Plants. *Abiotic Stress Biology in Horticultural Plants, Springer Japan*, 2015, 59-73. – doi:10.1007/978-4-431-55251-2_5.
21. Shen, B., Hohmann, S., Jensen, R. G., Bohnert, H. J. Roles of sugar alcohols in osmotic stress adaptation. Replacement of glycerol by mannitol and sorbitol in yeast. *Plant Physiology*, 1999, **121**, №. 1, 45-52, doi: 10.1104/pp.121.1.45.
22. Dikeman, C. L., Bauer, L. L., Fahey, G. C. Carbohydrate composition of selected plum/prune preparations. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2004, **52**, №. 4, C. 853-859. – doi: 10.1021/jf034858u.
23. Medvedev, V. A. Tehnologiya kompleksnogo ispolzovaniya othodov sadovodstva i sokovogo proizvodstva : avtoref. diss. na soiskanie uch. stepeni k.t.n., Krasnodar, 1973., 29 s.

Сведения об авторах (About authors)

Сердюк Марина Єгорівна – кандидат сільськогосподарських наук, доцент, Таврійський державний агротехнологічний університет, доцент кафедри технології переробки та зберігання продукції сільського господарства, м. Мелітополь, Україна; e-mail: kowtun.marina2013@gmail.com.

Marina Serdyuk – Candidate of Agricultural Sciences (Ph.D.), Docent, Associate Professor, Department of technology of processing and storage of agricultural products, Tavria State Agrotechnological University, Melitopol, Ukraine, e-mail: kowtun.marina2013@gmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сердюк, М. Є. Зміни вуглеводного комплексу плодів при зберіганні за обробки антиоксидантними композиціями / **М. Є. Сердюк** // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 137-145. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.20.

Please cite this article as:

Serdyuk, M. Changes in the carbohydrate complex of fruits during storage with treatment with antioxidant compositions. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 137–145. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.20.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сердюк, М. Е. Изменения углеводного комплекса плодов при хранении с обработкой антиоксидантными композициями / **М. Е. Сердюк** // Вестник НТУ «ХПИ», Серия : Новые решения в современных технологиях. - Харьков: НТУ «ХПИ». - 2017. - № 53 (1274). - С. 137-145. - doi:10.20998/2413-4295.2017.53.20.

АННОТАЦИЯ Исследования посвящены выявлению и научному обоснованию влияния комплексных антиоксидантных композиций на изменения углеводного комплекса плодов в течение длительного холодильного хранения. Установлено, что обработка антиоксидантными композициями балансирует катаболические и анаболические процессы превращения углеводов при хранении плодовой продукции, уменьшает в 1,1 ... 5,0 раз интенсивность процессов послеуборочной преобразования растворимых сахаридов, в 1,6 ... 4,7 раза скорость осахаривания крахмала и в 1,7 ... 9,3 раза скорость расхода пектиновых веществ.

Ключевые слова: антиоксиданты; углеводы; сахара; крахмал; пектиновые вещества; твердость; хранение.

Поступила (received) 30.11.2017

УДК 637.56.033:[639.381:639.231

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.21

ОЦІНКА ЗБЕРЕЖЕНОСТІ ЖИРУ АКУЛИ КАТРАН

О. В. СИДОРЕНКО^{1*}, Н. О. БОЛІЛА¹, Н. П. ФОРОСТЯНА²¹Кафедра товарознавства, управління безпекою та якістю, Київський національний торговельно-економічний університет, Київ, УКРАЇНА²Кафедра інженерно-технічних дисциплін, Київський національний торговельно-економічний університет, Київ, УКРАЇНА

* email: L_fish@ukr.net

АНОТАЦІЯ Досліджено показники, що характеризують збереженість ліпідів чорноморської акули за комплексом фізичних, структурно-механічних та фізико-хімічних методів. Об'єктивна оцінка споживної цінності жиру з печінки акули катран проводилась за умов низькотемпературного зберігання та охолодження порівняно з іншими видами риб. Фізичними методами визначено концентрацію молекул жиру в одиниці об'єму, радіус та об'єм самих молекул жиру для різних видів риб. Оцінка структурно-механічних показників передбачала визначення густини та в'язкості жиру в кореляції з кислотним та перекисним числом.

Ключові слова: риб'ячий жир; акула катран; молярна маса кислот; радіус молекул жиру.

EVALUATION OF CLEANING OF DOGFISH LIVER OIL

O. SYDORENKO^{1*}, N. BOLILA¹, N. FOROSTYANA²,¹ Department of engineering and technical disciplines, Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, UKRAINE² Department of commodity science, safety and quality management, Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT Integrated and rational processing of raw materials involves the most complete use of organs and tissues of hydrobionts, which ensures the first generation of food products, as well as forage, technical and special purpose. In many countries, *scophthalmus* is a promising raw material for the food industry. However, the expediency of using the domestic Black Sea dogfish for food production requires the necessity of systematic studies of dimensional-mass characteristics, morphological characteristics, chemical composition, structural-mechanical, physical, and rheological properties, etc. The purpose of the study is to assess the survival of the dogfish liver Oil through the determination of the basic physical and physicochemical indices of the Oil of the Black Sea dogfish, which characterize its biological efficiency and quality changes during storage. The subject of the study is the Oil from the liver of dogfish, comparing with the Oils from the cod and salmon liver. The technology of obtaining the Oils from the cod and salmon liver involves the application of the cold pressing method we developed with the addition of the kitchen salt. The investigated product meets the established requirements for the content of free fatty acids of fat, which is characterized by an acid number. The method of gas chromatography was used to determine the fatty acid composition of the Oils from the cod and salmon liver. The analysis of the fatty acid composition shows that in the selected Oils from the cod and salmon liver is dominated by monounsaturated fatty acids that act as a source of energy. By calculation, the molar mass of Oils from the cod and salmon liver is 285,8326 g / mol. Molar mass is an important characteristic that should be taken into account when modeling the storage, transport or processing of fish oil. Thus, it has been established that the lowest density of the molecule has fat from the shark of a low-temperature storage catrrene. The mass of a drop of all fats in the range of $0,0225-0,0226 \times 10^{-3}$ kg.

Keywords: fish oil; dogfish; molar mass of acids; radius of molecules of fat.

Вступ

Комплексна та раціональна переробка сировини передбачає найбільш повне використання органів і тканин гідробіонтів, яке забезпечує отримання в першу чергу харчових продуктів, а також кормових, технічних та спеціального призначення. Технологія повинна передбачати виділення цінних компонентів та найбільш повне збереження їх властивостей [1-3].

В багатьох країнах світу акула катран є перспективною сировиною для харчової промисловості. Вона характеризується особливим біохімічним складом, що зумовлює можливість

споживання продукції на основі акули в оздоровчих та лікувально-профілактичних цілях [4,5].

Згідно з оцінками науковців попередній прогноз загального допустимого вилову акули катран у Чорному та Азовському морях становить 125 т при запасі 1232 т [6]. Інтенсивність вилову акули катран за останні десять років становила лише 0.2–0.8 %, а ступінь використання ліміту – 2–8 % [7].

Виллов акули катран у Чорному морі за останні роки збільшується: в 2015 р. він становив 3 т, що на 175 % більше порівняно з 2014 р., а в 2016 р. – 7 т, що на 185.7 % більше порівняно з 2015 р. [8].

Проте доцільність комплексного використання вітчизняної чорноморської акули катран для

виробництва харчових продуктів передбачає необхідність системних досліджень розмірно-масових характеристик, морфологічних особливостей, хімічного складу, структурно-механічних, фізичних, реологічних властивостей тощо [9].

Мета роботи

Мета дослідження полягала в комплексній оцінці збереженості жиру акули катран шляхом визначення основних фізичних, структурно-механічних та фізико-хімічних показників жиру чорноморської акули катран, що характеризують його біологічну ефективність та зміни якості під час зберігання.

Об'єктом дослідження був жир з печінки акули катран порівняно з жиром печінки тріскових риб та тіла арктичного лосося. Одну партію жиру з печінки акули катран заклали на зберігання за температури $2\pm 1^\circ\text{C}$ (охолодження – зразок 1), другу партію – за температури $-18\pm 1^\circ\text{C}$ (низькотемпературне зберігання – зразок 2). Упаковкою для зберігання обрано тару з темного скла ємністю 100 см^3 . З метою порівняння фізичних характеристик жиру акули в аптечній мережі придбано зразки жиру з печінки тріскових риб (зразок 3) і арктичних лососевих риб (зразок 4).

Для визначення жирнокислотного складу ліпідів із печінки акули катран застосовано метод газової хроматографії, що передбачає отримання чистих метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК), які ідентифіковано на хроматографі HRGC 5300 за часом утримання піків порівняно зі стандартною сумішшю. Розрахунок складу метилових ефірів проведено методом внутрішньої нормалізації

Виклад основного матеріалу

За результати оцінки масового складу акули катран встановлено, що доцільно та ефективно використовувати особини віком 15 - 17 років масою $8.6 - 10.4\text{ кг}$, у яких печінка становить шосту частину від загальної маси тіла (до 16%). Згідно з результатами досліджень складу печінки акули катран масова частка жиру становила майже 70% від маси печінки.

В той же час, особини віком 5 - 8 років масою до 2 – 3 кг рекомендовано використовувати для виробництва в'ялених харчових продуктів, оскільки масова частка виділеного жиру становила до 22% від маси печінки, а масова частка туші без нутрощів – до 82%. Встановлені показники можуть бути використані для раціоналізації технологічної переробки чи встановлення норм виходу продукції.

Технологія отримання жиру з печінки акули передбачала застосування розробленого нами методу холодного пресування з додаванням кухонної солі для максимального збереження нативних властивостей впродовж гарантованого терміну зберігання, без

застосування термічної обробки відповідно до обґрунтованої та запатентованої нами технології [10].

Обговорення результатів

Отримана рідка фракція жиру з печінки чорноморської акули катран характеризується наступними органолептичними показниками: рідина прозора з насиченим жовтим кольором; смак характерний, без ознак окиснення. Досліджуваний продукт відповідає встановленим вимогам до вмісту вільних жирних кислот жиру, що визначаються кислотним числом. Відповідно, кислотне число жиру з печінки акули катран при низькотемпературному зберіганні становило $1,17\pm 0,04\text{ мг КОН/г}$, при охолодженні – $1,34\pm 0,05\text{ мг КОН/г}$. Показником, що характеризує ступінь окисного псування жирів з накопиченням первинних продуктів окиснення, є пероксидне число. Відповідно, пероксидне число жиру з печінки акули катран при низькотемпературному зберіганні становило $0,21\pm 0,007\text{ \% I}_2$ при охолодженні – $0,17\pm 0,008\text{ \% I}_2$, що відповідає встановленим вимогам.

Відомо, що традиційний «метод чисел», який використовують для оцінки змін якості жирів, є досить трудомістким та недостатньо об'єктивним внаслідок динамічності процесів гідролізу та окиснення жирів [11]. Відповідно нами запропоновано використання додатково комплексу фізичних та структурно-механічних методів з метою об'єктивної оцінки стійкості жиру акули катран під час зберігання.

Жирнокислотний склад характеризує раціональне співвідношення мононенасичених, поліненасичених та насичених жирних кислот, сумарна частка яких наближається до рекомендованого рівня (рис. 1).

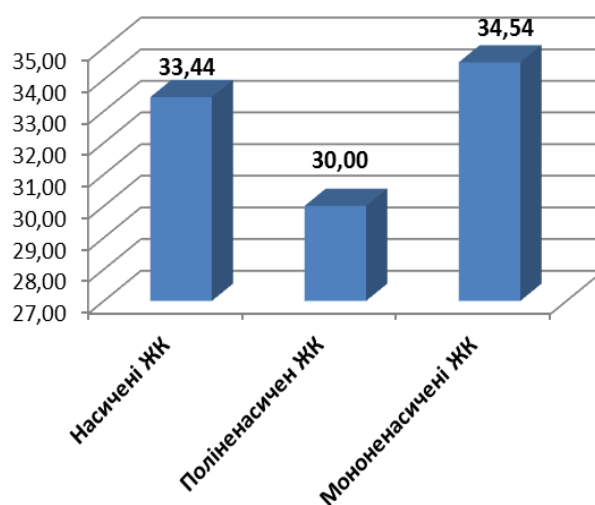


Рис 1 - Жирнокислотний склад ліпідів з печінки акули катран, % від загальної суми жирних кислот

Аналіз складу жирних кислот показує, що у виділеному жирі з печінки акули катран переважають мононенасичені жирні кислоти. Домінуючою фракцією серед цих кислот є олеїнова кислота, яка знижує загальний рівень холестерину в організмі людини.

Серед насичених жирних кислот переважає пальмітинова кислота, яка підвищує синтез ліпопротеїдів.

Домінуючою фракцією серед поліненасичених жирних кислот є докозагексаєнова кислота, що належать до класу омега-3. Жирні кислоти класу омега-3 забезпечують нормальне функціонування серцево-судинної системи та органів кровотворення та попереджають розвиток атеросклерозу [12].

За рівнем пальмітинової (C16:0) та олеїнової (C18:1) кислот ліпиди акули катран близькі до тріски, за кількістю ейкозопентаєнової кислоти (C20:5) до тюрбо, а за докозагексаєновою кислотою – до мольви. Результати свідчать про достатньо збалансований жирнокислотний склад, що обумовлює високу харчову цінність ліпідів та доцільність широкого харчового використання з метою поліпшення харчового статусу населення України.

При умові зберігання риб'ячого жиру в капсулах, необхідно знати молярну масу, власний об'єм та радіус молекули. Жир – це реальна рідина, то при зміні зовнішніх умов (макроскопічних параметрів тиску, об'єму та температури), приводять до: зміни внутрішнього тиску, прискорення окисних реакцій, зміни терміну зберігання.

Важливим критерієм оцінки біологічної ефективності жиру є швидкість всмоктування та засвоєння організмом людини. Жир є багатокомпонентною сумішшю. Відповідно, скориставшись законом Дальтона, визначили молярну масу за формулою:

$$\mu_{\text{ж}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i}}$$

де m_i – маса компоненти суміші; μ_i – молярна маса компоненти суміші.

Враховуючи результатами хроматографії та виконавши розрахунки молярних мас кожної кислоти, розрахували молярну масу самого жиру. За розрахунками, молярна маса жиру з печінки акули катран становить 285,8326 г/моль. Молярна маса є важливою характеристикою, яку доцільно враховувати при моделюванні умов зберігання, транспортування чи переробки риб'ячого жиру.

Крім того, молекули жиру мають здатність утворювати емульсії різного ступеня дисперсності та стійкості, що впливає на ступінь розщеплення та всмоктування їх у шлунково-кишковому тракті, тобто

біологічну ефективність. Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика молекул різних видів риб'ячого жиру

Показник	Жир з печінки акули катран, охолодження (зразок 1)	Жир з печінки акули катран, низькотемпературне зберігання (зразок 2)	Жир з печінки тріскових риб (зразок 3)	Жир із тіла арктичних лососевих риб (зразок 4)
Густина, кг/м ³	875,45	871,16	890,09	885,03
Маса краплини, $\times 10^{-3}$ кг	0,026	0,024	0,0225	0,026
Кількість молекул в краплині, $\times 10^{19}$	5,4017	5,0548	4,7388	5,4377
Радіус молекули, $\times 10^{-10}$ м	5,0541	5,067	5,0589	5,0534
Власний об'єм молекули, $\times 10^{-30}$ м ³	540,779	544,931	542,322	540,555

Таким чином, встановлено, що найнижчу густину молекули має жир з акули катран низькотемпературного зберігання. Маса краплини усіх жирів у межах $0,0225-0,0226 \times 10^{-3}$ кг. Отримані результати свідчать, що значення фізичних характеристик молекул жиру з печінки акули катран наближені до контрольних. Відповідно, рекомендовані умови зберігання жиру із печінки акули катран є раціональними та прийнятливими.

З метою визначення факторів збереженості ліпідів акули катран та встановлення кореляційної залежності терміну і температури зберігання, додатково визначено структурно-механічні показники в'язкості та густини жиру з печінки акули катран наприкінці встановленого терміну зберігання (2 роки) порівняно з іншими видами риб. З метою порівняння споживних властивостей жиру з печінки акули катран з іншими видами риб проведено оцінку їх структурно-механічних показників (табл. 2). Реологічні властивості жиру з печінки акули катран визначено на вимірювальному модулі "Реологія" багатофункціонального модульного пристрою "МІГ-1.3" [11,13,14].

Таблиця 2 – Порівняльна характеристика фізичних показників ліпідів акул катран

Показник	Жир з печінки акул катран, охолодження (зразок 1)	Жир з печінки акул катран, Низькотемпературне зберігання (зразок 2)	Жир з печінки тріскових риб (зразок 3)	Жир із тіла арктичних лососевих риб (зразок 4)
Динамічна в'язкість, Па·с	1,567	1,220	1,216	1.245
Кінематична в'язкість, м²/с	0,00179	0,00139	0,00137	0.00141
Густина, кг/м³	875,45	871,16	890,09	885.03

Оскільки температура є мірою середньої кінетичної енергії руху молекул, то динамічна і кінематична в'язкість залежать також від температури, про вказують результати досліджень зразків 1 і 2. При збільшенні температури отримуємо зменшення в'язкості рідини, зменшення густини, коефіцієнта поверхневого натягу та збільшення об'єму жиру.

Слід зауважити, що значення динамічної в'язкості, поряд з кінематичною, для жиру з печінки акул катран низькотемпературного зберігання (зразок 2) лежить в межах промислово отриманих жирів з печінки тріски та лососевих (зразок 3 та 4).

Отже, досліджуваний жир з печінки акул катран (зразок 1 і 2) має показник густини, що знаходиться в межах прийнятих числових значень для жиру 860–890 кг/м³ [3]. Проведені дослідження вказують на можливість зберігання за визначених умов жиру з печінки акул катран, оскільки густина жирів характеризує склад жирних кислот, що входять до молекули тригліцериду. Густина жирів зменшується зі збільшенням молекулярної маси жирних кислот і збільшується з підвищенням ступеня

їх ненасиченості. Густина також є ознакою доброякісності жирів. При збільшенні вмісту вільних жирних кислот густина жирів знижується. Наявність фосфатидів і продуктів окиснення підвищують цей показник.

Висновки

Об'єктивна оцінка збереженості риб'ячого жиру можлива за умов застосування різних методів дослідження в комплексі. Отримані фізичними методами результати характеристик молекул жиру акул катран свідчать, що значення фізичних показників узгоджуються з аналогічними дослідженнями жиру з печінки тріскових риб та з тіла арктичних лососевих риб. Доведено, що структурно-механічні показники (в'язкість і густина) жиру з печінки акул катран корелюють з кислотним та пероксидним числами жиру та вказують на можливість збереження споживної цінності продукту протягом двох років за визначених умов: охолодження та низькотемпературного зберігання. Найбільш оптимальними умовами збереженості отриманого за нашою технологією жиру з печінки акул катран є низькотемпературне зберігання.

Список літератури

- 1 **Мазаракі, А. А.** Інноваційні технології переробки риби : монографія / **А. А. Мазаракі, Т. К. Лебська, О. В. Сидоренко та ін.** – Київ : КНТЕУ, 2014. – 431 с.
- 2 **Сидоренко, О. В.** Формування асортименту та якості рибоборслинних продуктів : монографія / **О. В. Сидоренко.** – К. : КНТЕУ, – 2006. – 312 с.
- 3 **Aubourg, S. P.** Fish: Processing / **Aubourg, S. P.** // *Reference Module in Food Science.* – 2016. – P. 710–715. – doi:10.1016/B978-0-12-384947-2.00290-7.
- 4 **Gülgün, F. Üengör.** The Effect of Ascorbic Acid, Citric Acid and Salt on the Quality of Spiny Dogfish (*Squalus acanthias*) Fillet / **Gülgün F. Üengör. Sühendan Mol. Didem Üçok** // *Journal of Aquatic Food Product Technology.* – 2007. – Vol. 16. – P. 103-113. – doi: 10.1300/J030v16n01_08.
- 5 **Sybille, Merkle.** Impact of fish species and processing technology on minor fish oil components / **Sybille Merkle, EdithaGiese, SaschaRohn, HorstKarl, Ines Lehmann, Andreas Wohltmann, Jan Fritsche** // *Food Control.* – 2017. – Vol. 72. – P. 1379-1387. – doi: 10.1016/j.foodcont.2016.11.003.
- 6 **Петренко, О. А.** Отчет о научной деятельности ЮгНИРО за 2015 год. Керчь. 2015. 99 с.
- 7 **Єремєєв, В. М.** Промислові біоресурси Чорного та Азовського морів / **В. М. Єремєєв, А. В. Гаєвська, Г. Є. Шульман, Ю. А. Загородня.** – Севастополь : ЕКОС-Гідрофізика. – 2011. – 367 с.
- 8 Споживання риби та рибопродуктів в Україні. Економічний дискусійний клуб. 2017. URL : <http://edclub.com.ua/analitika/spozhyvannya-ryby-ta-ryboproduktiv-v-ukrayini-shcho-bulo-shcho-ye-shcho-bude> (дата звернення: 02.10.2017).
- 9 **Боліла, Н. О.** Вплив морфометричних характеристик на споживні властивості чорноморської акул катран / **Н.**

- О. Боліла** // *Вісник Львівської комерційної академії. Серія товарознавча.* – 2016. – Вип. 16. – С. 119-122.
- 10 **Боліла, Н. О.** Оцінка споживних властивостей чорноморської акули катран з метою використання в харчовій промисловості / **Н. О. Боліла, О. В. Сидоренко, В. П. Коротецький** // *Зб. статей наук.-практ. конф. із міжнародною участю "Вода: проблеми та шляхи вирішення".* – Житомир : Вид-во ЕЦ "Укрекобіокон". – 2017. – С. 20-24.
 - 11 **Шаповал, С. Л.** Діагностика фізичних властивостей харчових продуктів / **С. Л. Шаповал, Р. П. Романенко, Н. П. Форостяна.** – Київ : Київ. нац. торг.-екон. ун-т. – 2017. – 192 с.
 - 12 **Penny, M. Kris-Etherton.** Fish Consumption, Fish Oil, Omega-3 Fatty Acids, and Cardiovascular Disease / **M. Kris-Etherton Penny, S. Harris William, J. Appel Lawrence** // *Circulation.* – 2002. – Nov. 19(21). – P. 2747-2757. – doi: 10.1161/01.CIR.0000038493.65177.94.
 - 13 **Rupnik, K.** Identification and prediction of the dynamic properties of resistance temperature sensors / **K. Rupnik, J. Kutin, I. Bajsić** // *Sensors and Actuators A: Physical.* – 2013. – Vol. 197. – P. 69–75. – doi:10.1016/j.sna.2013.03.039
 - 14 **Jungreuthmayer, C. A** Detailed Heat and Fluid Flow Analysis of an Internal Permanent Magnet Synchronous Machine by Means of Computational Fluid Dynamics [Text] / **C. Jungreuthmayer, T. Bauml, O. Winter, M. Ganchev, H. Kapeller, A. Haumer, C. Kral** // *IEEE Transactions on Industrial Electronics.* – 2012. – Vol. 59 (12). – P. 4568–4578. – doi:10.1109/tie.2011.2176696.
 - 5 **Sybillе, Merkle, EdithaGiese, SaschaRohn, HorstKarl, Ines Lehmann, Andreas Wohltmann, Jan Fritsche.** Impact of fish species and processing technology on minor fish oil components. *Food Control*, 2017, **72**, 1379-1387, doi: 10.1016/j.foodcont.2016.11.003.
 - 6 **Petrenko, O. A.** Otchet o nauchnoi deiatelnosti YuhNYRO za 2015 hod. Kerch., 2015, 99 p.
 - 7 **Ieremieiev, V. M., Haievskа, A. V., Shulman, H. Ye., Zahorodnia, Yu. A.** Promyslovi bioresursy Chornoho ta Azovskoho moriv. *Sevastopol: EKOSI-Hidrofizyka*, 2011, 367 p.
 - 8 Spozhyvannia ryby ta ryboproduktiv v Ukraini. Ekonomichnyi dyskusiyni klub, 2017, URL : <http://edclub.com.ua/analitika/spozhyvannya-ryby-ta-ryboproduktiv-v-ukrayini-shcho-bulo-shcho-ye-shcho-bude> (data zvernennia: 02.10.2017).
 - 9 **Bolila, N. O.** Vplyv morfometrychnykh kharakterystyk na spozhyvni vlastyvoli chornomorskoї акулы катран. *Visnyk Lvivskoi komertsiiinoi akademii. Seriiа tovaroznavcha*, 2016, **16**, 119-122.
 - 10 **Bolila, N. O., Sydorenko, O. V., Korotetskyi, V. P.** Otsinka spozhyvnykh vlastyvolei chornomorskoї акулы катран z metoiu vykorystannia v kharchoviі promyslovosti. *Zb. statei nauk.-prakt. konf. iz mizhnarodnoiu uchastiu "Voda: problemy ta shliakhy vyryshennia" (5-8 lyp. 2017, m. Rivne).* Zhytomyr : Vyd-vo ETs "Ukrekokobikon", 2017, 20-24.
 - 11 **Shapoval, S. L.** Romanenko, R. P., Forostiana, N. P. Diahnostyka fizychnykh vlastyvos-tei kharchovykh produktiv. Kyiv : Kyiv. nats. torh.-ekon. un-t., 2017, 192 p.
 - 12 **Penny, M. Kris-Etherton, William, S. Harris, Lawrence, J. Appel.** Fish Consumption, Fish Oil, Omega-3 Fatty Acids, and Cardiovascular Disease. *Circulation*, 2002, **19(21)**, 2747-2757, doi: 10.1161/01.CIR.0000038493.65177.94.
 - 13 **Rupnik, K., Rupnik, K., Kutin, J., Bajsić, I.** Identification and prediction of the dynamic properties of resistance temperature sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, **197**, 69–75, doi:10.1016/j.sna.2013.03.039.
 - 14 **Jungreuthmayer, C. A, Jungreuthmayer, C., Bauml, T., Winter, O., Ganchev, M., Kapeller, H., Haumer, A., Kral, C.** Detailed Heat and Fluid Flow Analysis of an Internal Permanent Magnet Synchronous Machine by Means of Computational Fluid Dynamics. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2012, **59(12)**, 4568–4578, doi:10.1109/tie.2011.2176696.

Bibliography (transliterated)

Відомості про авторів (About authors)

Сидоренко Олена Володимирівна – доктор технічних наук, професор, Київський національний торговельно-економічний університет, професор кафедри товарознавства, управління безпеністю та якістю, м. Київ, Україна, e-mail: l_fish@ukr.net.

Olena Sydorenko – Doctor of Technical Science, Professor, Kyiv National University of Trade and Economics, Professor of the Department of commodity science, safety and quality management, Kyiv, Ukraine, e-mail: l_fish@ukr.net.

Боліла Надія Олександрівна – Київський національний торговельно-економічний університет, завідувач лабораторії кафедри товарознавства, управління безпеністю та якістю, м. Київ, Україна, e-mail: nadiabolila@gmail.com.

Nadiia Bolila – Kyiv National University of Trade and Economics, head of the laboratory graduate student of the Department of commodity science, safety and quality management, Kyiv, Ukraine, e-mail: nadiabolila@gmail.com.

Форостяна Нінель Петрівна – кандидат педагогічних наук, доцент, Київський національний торговельно-економічний університет, доцент кафедри інженерно-технічних дисциплін, м. Київ, Україна, e-mail: forostyann@gmail.com.

Ninel Forostyana – Candidate of pedagogical sciences, Docent, Kyiv National University of Trade and Economics, Docent of the Department of engineering and technical disciplines, Kyiv, Ukraine, e-mail: forostyann@gmail.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Сидоренко, О. В. Оцінка збереженості жиру акули катран / **О. В. Сидоренко, Н. О. Боліла, Н. П. Форостяна** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 146-151. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.21.

Please cite this article as:

Sydorenko, O., Bolila, N., Forostyana, N. Evaluation of cleaning of dogfish liver Oil. *Bulletin of NTU KhPI. Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 146-151, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.21.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сидоренко, Е. В. Оценка сохранности жира акулы катран / **Е. В. Сидоренко, Н. А. Болила, Н. П. Форостяна** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серія: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 146-151. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.21.

АННОТАЦИЯ Исследованы и идентифицированы жирнокислотный состав липидов черноморской акулы катран методом газовой хроматографии. Определены химические формулы и молярные массы каждой кислоты. Объективная оценка степени сохранения потребительской ценности жира из печени акулы катран проводилась при определенных условиях хранения с применением комплекса физических показателей. Физическими методами определены концентрацию молекул жира в единице объема, радиус и объем самих молекул жира для различных видов рыб. Для сравнения потребительских свойств жира из печени акулы катран с другими видами рыб была проведена оценка структурно-механических показателей.

Ключевые слова: рыбий жир; акула катран; молярная масса кислот; радиус молекул жира.

Поступила (received) 15.12.2017

УДК 631.46

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.22

РОЗРОБКА ІНТЕГРОВАНОЇ МОДЕЛІ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Є. Ю. ЧЕРНИШ

кафедра прикладної екології, Сумський державний університет, Суми, УКРАЇНА
email: e.chernish@ssu.edu.ua

АНОТАЦІЯ У роботі була здійснена формалізація методологічного підходу щодо процесу формування концепції поводження з фосфогіпсом на принципах екологічної безпеки. Сформовано інтегровану модель екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища, за допомогою якої можливо здійснити детермінацію взаємозв'язків в суміжних сферах використання мінеральних носіїв на основі фосфогіпсу з інтеграцією окремих технологічних рішень в системі захисту водних екосистем, атмосферного повітря та процесів відновлення забруднених ґрунтів та розроблено модель оцінювання ефективності використання фосфогіпсу в технологіях очищення компонентів середовища за рядом еколого-біохімічних показників.

Ключові слова: інтегрована модель; фосфогіпс; захист навколишнього середовища; формалізація; екологічна безпека.

DEVELOPMENT OF THE INTEGRATED MODEL OF ECOLOGICALLY SAFE UTILIZATION OF PHOSPHOGYPSUM IN ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES

Ye. CHERNYSH

Department of applied ecology, Sumy State University (SSU), Sumy, UKRAINE

ABSTRACT This paper focused on the development of scientific and theoretical foundations for conducting research on the environmentally safe disposal of phosphogypsum in environmental protection technologies. The biochemical direction of technological solutions for the phosphogypsum treatment as a mineral raw material to stimulate the development of the necessary ecological trophic groups of microorganisms is developed. The methodological approach was formalized in the ecological-synergetic concept of phosphogypsum wastes using. At the same time, paper focused on the interconnection in related spheres of the use of mineral carriers based on phosphogypsum with the integration of individual technological solutions in the system of protection of aquatic ecosystems, atmospheric air and the processes of restoring contaminated soils. The biochemical conversion will be able to provide efficient purification of environmental components using phosphogypsum and products of its processing as supply medium in biotechnological environmental protection systems. In the process of phosphogypsum conversion, a mineral carrier is obtained for the immobilization of microorganisms in the technologies of aquatic ecosystems protection, biochemical gas purification from sulfur compounds, in remediation processes of contaminated soils. The scheme for the determination of ecologo-microbiological parameters was developed for estimation of the effectiveness of using phosphogypsum as a mineral substrate by different groups of microorganisms in environmental protection technologies.

Keywords: integrated model; phosphogypsum; environmental protection; formalization; ecological safety.

Вступ

На сьогодні традиційно використовується технологія переробки фосфоритів, що генерує не лише корисний продукт, але й значні об'єми фосфогіпсу, що забруднені шкідливими домішками, відповідно все більшої актуальності набуває визначення напрямів переробки та утилізації фосфогіпсу при умові зв'язування токсичної компоненти у малорозчинні сполуки з вилученням їх із біохімічних циклів перетворення елементів у біосфері.

Таким чином, визначається своєчасністю пошук шляхів розв'язання проблеми накопичення фосфогіпсу – багатотоннажного відходу хімічної промисловості та пошуку шляхів зниження техногенного впливу на довкілля від місць його

складування і використання фосфогіпсу як вторинного сировинного ресурсу.

Альтернативи у сфері утилізації фосфогіпсу в рамках розвитку концепції екологічної безпеки переробки відходів

У ряді робіт досліджена можливість використання фосфогіпсу для рекультивації забруднених ґрунтів (після нафтового забруднення, для рекультивації ґрунтів забруднених мазутом)

Відомий спосіб [1] для рекультивації ґрунтів забруднених нафтою або ґрунтів в області ліквідації нафтових забруднень, що характеризується тим, що забруднений ґрунт не вивозиться, а в ґрунт вносяться меліоранти на основі суміші з фосфогіпсу, піску, перегною й мінеральних добрив з азоту, фосфору й калію з наступною оранкою й посівом сільськогосподарських культур.

Фосфогіпс, володіючи кислою реакцією, частково буде сприяти відділенню води від нафтових фракцій, для підтримки окисно-відновних функцій ґрунту. При перемішуванні субстрату під впливом кисню повітря відбуваються реакції руйнування або перегрупування фракційного складу нафти. При збереженні кислої реакції відбувається подальший розпад органічної складової нафти. Крім цього відбудеться врівноважування окисно-відновного потенціалу й реакція ґрунтового дихання буде відновлена [1].

Існує можливість використання фосфогіпсу при рекультивції бурових шламів, які накопичуються й зберігаються безпосередньо на території бурового майданчика. Для поліпшення фізико-хімічних властивостей бурового шламу необхідно витіснити поглинений натрій кальцієм, для чого застосовуються коагулянти, серед яких досить перспективним є використання фосфогіпсу. Це обумовлене тим, що фосфогіпс, який є відходом, набагато дешевше гіпсу, має більш високу розчинність, а присутність у ньому водорозчинного фосфору підсилює меліоративний ефект [2,3].

Обґрунтована можливість використання біотехнологічних методів очищення бурових стічних вод, заснованих на біодеструкції органічних забруднювачів. Ефективність очищення в значній мірі залежить як від активності мікроорганізмів деструкторів, так і від наявності в середовищі макро- і мікроелементів. Нестача одних з найбільш важливих елементів – фосфору й кальцію є лімітуючими чинниками процесу біоочищення бурових стічних вод, тому використання фосфогіпсу як дешевого джерела даних елементів є досить перспективним. Але необхідно зважати на наявні у фосфогіпсі токсичні домішки [4].

У роботі [5] встановлено, що за три доби культивування в досліді з додаванням 1,0 % мас. фосфогіпсу ступінь біодеструкції карбоксиметилцелюлози та поліакриламід у бурових стічних водах була на 66,8 % вище, чим у контролі, і склала 99,8%. Однак цей спосіб потребує подальшої розробки і удосконалення, адже його реалізація у промислових масштабах вимагає активація біологічної складової процесу з урахуванням всіх фізико-хімічних властивостей біодеградуємого матеріалу.

Іншим напрямком використання фосфогіпсу є його застосування в біотехнологічних процесах знешкодження осадів стічних вод.

В роботі [6] описано спосіб обробки осадів стічних вод у системах анаеробної ферментації з осадженням важких металів у комплексну сульфідну фракцію за допомогою біогенного сірководню – продукту життєдіяльності сульфатредукторів, де фосфогіпс виступає мінеральною добавкою для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури.

При цьому для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури доречним було б використати

процес її іммобілізації на мінеральному носії для зменшення виносу біомаси з біореактора та переведення процесу обробки в неперервний режим ферментації, що збільшило б продуктивність біореактора.

Отже, актуальним залишається пошук шляхів зниження техногенного впливу на довкілля відходів промислового виробництва і використання їх як цінних вторинних матеріальних ресурсів. У цьому напрямку перспективним є розробка екологічно безпечних біохімічних процесів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища та формування єдиної концепції поводження з фосфогіпсом на основі біохімічного підходу стимулювання процесів природного відновлення компонентів екосистем.

Мета роботи

Метою дослідження є розробка комплексної інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Завдання, на рішення яких направлена робота:

- обґрунтування доцільності використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища;
- розробка інтегрованої моделі проведення досліджень екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища;
- розробка біохімічної моделі оцінювання ефективності використання фосфогіпсу в технологіях очищення компонентів середовища

Виклад основного матеріалу

Обґрунтування доцільності використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища

Свіжий дигідратний фосфогіпс являє собою частково зкомкований сіро-білий тонкодисперсний порошок, що містить 35 - 40 мас. % загальної вологи. Фосфогіпс має схильність до утворення грудок, в умовах тривалого зберігання він злежується. Він проявляє тиксотропні властивості, тобто здатний розріджуватися при механічних впливах (вібрації, перемішуванні, струшуванні) [7].

Дигідратний фосфогіпс по суті є механічно зруйнованою гірською породою, що оброблена сірчаною кислотою з додаванням після екстракції P_2O_5 вапняного розчину; відрізняється значним вмістом у складі продукту нерозчинних сполук (CaO , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO). Оскільки нерозчинні компоненти фосфогіпсу гідратовані мало, то їх взаємної коагуляції не відбувається і структурні агрегати в чистому вигляді не утворюються. У агрегатному складі фосфогіпсу переважають частки розміром 0,15-0,20 мм (від 65-70 %) [8, 9].

Фосфогіпс можна розглядати як кислотостійкий мінеральний носій, що додатково виступає джерелом макро - і мікроелементів для біоплівки у різних біохімічних технологічних рішеннях [14].

У загальноприйнятому розумінні фосфогіпс не є колоїдною системою, але в ньому міститься маса частинок сульфату кальцію, кремнефторид натрію і калію, фосфати, сполуки сірки тощо. При цьому частки фосфогіпсу здатні агрегуватися, що проявляється в коагуляційних властивостях при поєднанні цього відходу з органічними субстратами - гноем (перегноєм) [9], пташиним послідом [10], осадами стічних вод [8,11,12] і ґрунтом [13-16].

Узагальнюючи можна визначити основні фізико-хімічні властивості фосфогіпсу, що мають важливе значення для розширення сфери його застосування можна віднести [8,9, 11, 14]:

— вміст у різних співвідношеннях оксидів (CaO , Fe_2O_3 , FeO , MgO , TiO_2 , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO , SiO_2), що залежить від вмісту цих сполук у вихідній фосфоритовій сировині, запаси цих сполук в ґрунтах зменшились внаслідок виносу з урожаєм с.-г. культур, вивітрюванням і вилуговуванням;

— значення рН в діапазоні від 3,5 до 5,0 од. залежно від тривалості складування у відвалах;

— розчинність в режимі почергового зволоження і висушування складає 0,33-0,36% у лабораторних умовах; розчинність у ґрунті протягом року складає близько 10,5-12,6%.

Відповідно фізико-хімічні властивості, що зазначені вище, впливають на процес мінералізації та гуміфікації органічної речовини у ґрунтовому комплексі при цьому у ряді досліджень виявлено при внесенні фосфогіпсу та добрив з його добавкою такі якісні перетворення [9,16]: підвищується вміст мінеральних колоїдів у ґрунті; посилюється агрегування ґрунту; поліпшується внутрішньо ґрунтова аерація; більше накопичується і зберігається волога; економніше витрачаються органічні речовини і азот; інтенсивніше розкладаються залишки кукурудзи, соняшнику та інших важкодеградуючих рослинних відходів; дія фосфогіпсу проявляється в ґрунті досить активно від 4,5 до 7 років, тобто має пролонгуючу дію у зв'язку з низькою розчинністю його компонентів.

Слід зауважити, що важливим є вплив фосфогіпсу на мікробний біом середовища, що піддається очищенню від забруднюючих речовин

(складних вуглеводнів, сірководню тощо), та мезофауну ґрунту [8,9,14,16]. Так, були виявлені такі біохімічні властивості фосфогіпсу:

— у середовищі життєдіяльності мікроорганізмів може виступати в ролі додаткового джерела живлення та здатен стимулювати метаболічні процеси клітин-продуцентів, що відносяться до різних трофічних груп;

— сприяє збільшенню чисельності популяцій дощових черв'яків при внесенні в ґрунт органо-мінеральних компостів з додаванням фосфогіпсу;

— у процесі взаємодії фосфогіпсу з органічними відходами формуються макроагрегати, при розчиненні яких у воді середовище стає слабкокислим, що негативно позначається на розвитку яєць гельмінтів і призводить до їх загибелі.

Визначено, що мікроорганізми здійснюють перетворення (окиснення, відновлення) ряду неорганічних сполук субстрату, включаючи мінеральні частки фосфогіпсу, переводячи їх компоненти у більш або менш засвоювану форму в залежності від умов (рН, Eh), що ефективно можна застосовувати у біотехнологічних рішеннях очищення навколишнього середовища [16].

Таким чином, використання фосфогіпсу як мінеральної сировини для виготовлення мінеральних та органо-мінеральних носіїв для розвитку корисних еколого-трофічних груп мікроорганізмів дозволить розширити сферу застосування фосфогіпсу в технологіях захисту довкілля.

Комплексна методика проведення досліджень екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища

Для реалізації мети роботи було розроблено принципову інтегровану модель комплексної методики досліджень, що наведена на рис. 1.

У відповідності до розробленої схеми послідовності проведення досліджень варто відмітити напрямки інтеграції, що позначені лініями сполучення між блоками досліджень за окремими технологічними рішеннями щодо захисту водних екосистем, атмосферного повітря та технологіями відновлення ґрунтів. Цей взаємозв'язок виявляється у суміжних сферах використання мінеральних носіїв із фосфогіпсу. Так, модифіковані гранули фосфогіпсу можна використовувати для систем газоочищення і для систем біологічного очищення стоків та мулових осадів міських очисних споруд.

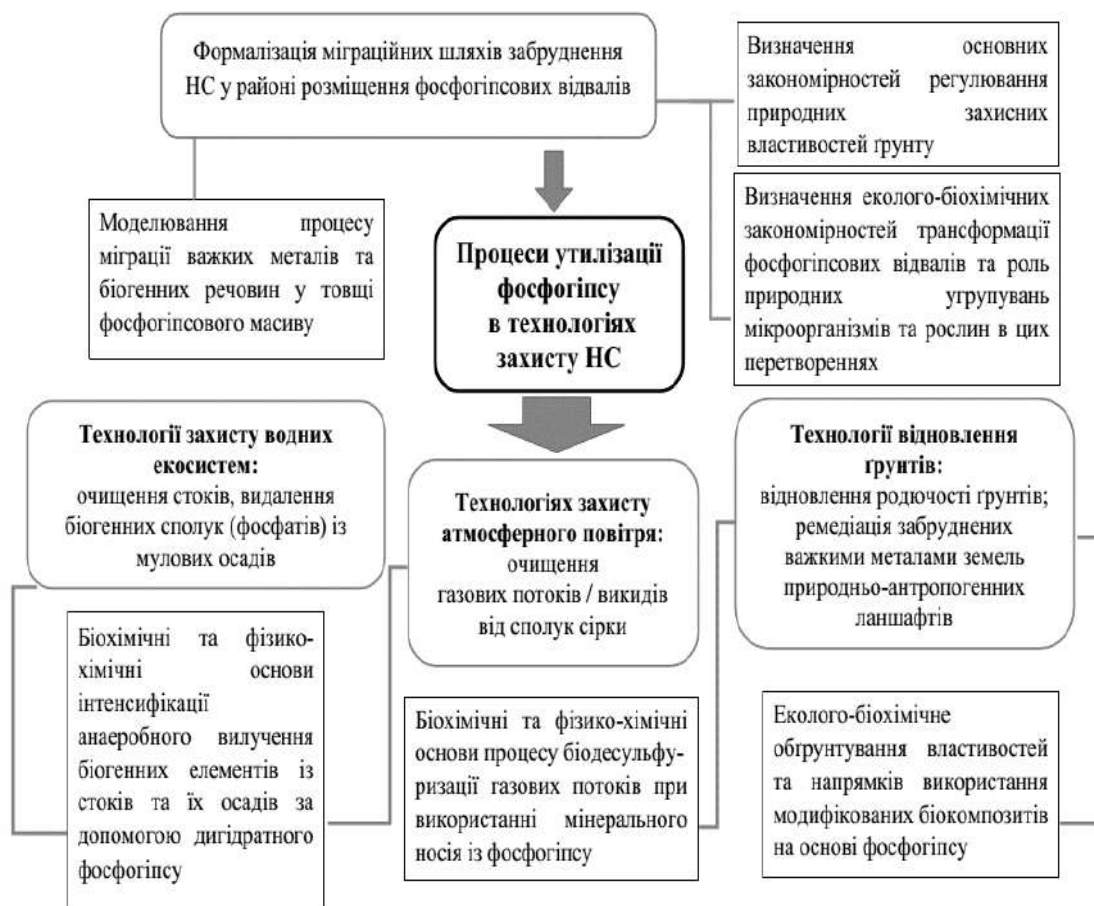


Рис. 1. - Інтегрована модель послідовності проведення експериментальних і теоретичних досліджень

При цьому утворюються вторинні продукти обробки:

- біосірка із систем біодесульфуризації газових потоків;

- органо-мінеральний продукт відділення твердої фракції від рідкої в технологіях захисту водних екосистем в умовах біо-сульфатредукції в процесі дефосфатації стоків і мулових осадів.

Ці продукти містять окремі компоненти фосфогіпсу та нові структурні мінерально-органічні сполуки, що формуються в процесі біохімічної трансформації початкових компонентів та здатні зв'язувати токсичні речовини. Такі продукти доцільно утилізувати у технологіях відновлення ґрунтів.

Виходячи із рис. 1 основним критеріальним чинником формування наукових засад еколого-синергетичного підходу щодо системи екологічно безпечного поводження з відходами є розробка технологій комплексної утилізації фосфогіпсу у системах біохімічного очищення компонентів природного середовища, в основі яких покладені природньо-біологічні принципи детоксикації екосистем різного рівня. При цьому дослідження кінетики вилуговування та сорбції іонів металів в біонеорганічній системі композитів на основі

дигідратного фосфогіпсу є пріоритетним напрямком обґрунтування екологічної безпечності та протекторних функцій композитних матеріалів на основі техногенних відходів, що підтверджено в [17].

Розробка моделі оцінювання ефективності використання фосфогіпсу в процесі іммобілізації мікроорганізмів в технологіях очищення компонентів середовища

Для оцінки ефективності використання фосфогіпсу як мінерального субстрату різними групами мікроорганізмів в технологіях захисту навколишнього середовища була розроблена схема визначення еколого-біохімічних показників (рис. 2.).

Відповідно до якої відбори проб для первинної інокуляції здійснюються із природних (ґрунт) та природньо-антропогенних екосистем (система біологічного очищення міських очисних споруд).

Метод повного факторного експерименту використовують для оцінки впливу відхилень основних режимно-технологічних параметрів (факторів) на процес анаеробного відновлення фосфору із стоків та мулових осадів при дії фосфогіпсу та для оцінки впливу відхилень основних фізико - хімічних параметрів (факторів) на процес

формування модифікованих гранул фосфогіпсу з оптимальними еколого-біохімічними та фізико-хімічними властивостями для стимулювання розвитку сіркоокислюючих мікроорганізмів у системі

біодесульфуризації газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря.



Рис. 2 - Принципова схема еколого-біохімічних досліджень

Метод екстраполяції є доцільним застосувати для оцінки впливу біогенних композитів на основі фосфогіпсу на процес стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу та відновлення порушених природно-антропогенних ландшафтів.

Висновки

Завдання утилізації фосфогіпсових відходів повинно вирішуватися на перетині різних технологічних рішень для досягнення високого рівня показників екологічної безпеки. У роботі було розглянуто альтернативні напрямки утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Одним з перспективних напрямків утилізації дигідратного фосфогіпсу може стати його використання в біохімічних технологіях очищення компонентів природного середовища та відновлення природно-антропогенних ландшафтів, що відносяться до технологічних рішень захисту навколишнього природного середовища в загальній концепції екологічної безпеки. При цьому була здійснена формалізація методологічного підходу в еколого-безпечній концепції поводження з відходами, з інтеграцією окремими технологічних рішень в системі захисту водних екосистем, атмосферного повітря та технологіями відновлення ґрунтів. Цей взаємозв'язок виявляється у суміжних сферах використання

мінеральних носіїв із фосфогіпсу. Так, модифіковані гранули фосфогіпсу можна використовувати для систем газоочищення і для систем біологічного очищення стоків та мулових осадів міських очисних споруд. Для оцінки ефективності використання фосфогіпсу як мінерального субстрату різними групами мікроорганізмів в технологіях захисту навколишнього середовища була розроблена схема визначення еколого-мікробіологічних показників, яка дасть можливість з високим рівнем достовірності визначати якісні та кількісні перетворення у системі «фосфогіпс-середовище-мікробіота».

Список літератури

1. Белюченко, И. С. Использование фосфогипса для рекультивации загрязненных нефтью почв / И. С. Белюченко, Е. П. Добрыднев, Е. И. Муравьев [и др.] // *Труды КубГАУ*. – 2008. – №3(12). – С. 72 – 77.
2. Скипин, Л. Н. Возможности рекультивации буровых шламов и солонцов с использованием фосфогипса / Л. Н. Скипин, Н. В. Храмцов, С. А. Гузеева, В. С. Петухова // *Аграрный вестник Урала*. – 2013. – № 6 (112). – С. 71 – 73.
3. Калинина, О. В. Рекультивация земель, загрязненных мазутом / О. В. Калинина // *Экологический Вестник Северного Кавказа*. – 2009. – Т.5, № 3. – С. 86 – 87.
4. An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations / F. Macías, C. R.Cánovas, P. Cruz-Hernández, S. Carrero, M. P. Asta, J. Miguel Nieto, R. Pérez-López // *Journal of*

Hazardous Materials. – 2017. – Volume 331. – P. 99–108. – doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.015.

5. **Барахніна, В. Б.** Исследование возможности использования фосфогипса при биоочистке буровых сточных вод. / **В. Б. Барахніна, А. А. Хафизова, И. Р. Киреев** // *Баширский химический журнал*. – 2011. – Том 18. № 2. – С. 90 – 92.
6. **Черниш, С. Ю.** Утилізація осадів стічних вод сульфідогеною асоціацією мікроорганізмів: автореф. дис. ... канд.техн.наук : 21.06.01 / **Черниш С. Ю.** – Суми, 2014. – 215 с.
7. **Касимов, А. М.** Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих [электронный ресурс] / **А. М. Касимов, О. Е. Леонова, Ю. А. Кононов** // Сотрудничество в решении проблемы отходов: материалы 4-ой Международной конференции. - Харьков, 2007. – Режим доступа: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/kasimov.html>.
8. **Wolicka, D.** Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry / **D. Wolicka** // *Bioresource Technology*. – 2008. –Volume 99, Issue 13.– 5666–5672.
9. **Белюченко, И. С.** Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов / **И. С. Белюченко** // *Научный журнал КубГАУ*. – 2014. – №101(07) – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/54.pdf>
10. **Шалашова, О. Ю.** Изменение физико-химических свойств чернозема обыкновенного среднесолонцеватого под влиянием удобрительно-мелиорирующих смесей / **О. Ю. Шалашова, Н. А. Иванова** // *Вестник Омского государственного аграрного университета*. – 2016. – № 2 (22). – С.72–80.
11. **Plyatsuk, L. D.** Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions / **L. D. Plyatsuk, E. Y. Chernish** // *Environment Protection Engineering*. – Wroclaw : Politechnika Wroclawska, 2013. – № 3. – P. 101–118. – doi: 10.5277/epe130308
12. **Rzeczycka, M.** Biotransformation of Phosphogypsum by Sulphate-Reducing Bacteria in Media Containing Different Zinc Salts / **M. Rzeczycka, A. Suszek, M. Blaszczyk** // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2004. –Vol. 13, No. 2. – P. 209–217.
13. **Тригуб, В. І.** Сучасні процеси міграції й акумуляції фтору в агроландшафтах масивів зрошення / **В. І. Тригуб** // Вісник ОНУ. Географічні та геологічні науки. – 2009. – Т. 14, Вип. 7. – С. 362 – 368.
14. **Degirmenci, N.** Application of phosphogypsum in soil stabilization / **N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi** // *Building and Environment*. – 2007. – Vol. 42, № 9. – P. 3393– 3398. – doi:10.1016/j.buildenv.2006.08.010 .
15. **Endovitsky, A. P.** Ions association in soil solution as the cause of lead mobility and availability after application of phosphogypsum to chernozem / **A. P. Endovitsky, A. A. Batukaev, T. M. Minkina, etc.** // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – Volume 182, Part B. – P. 185–192. – doi:10.1016/j.gexplo.2016.08.018.
16. **Яхненко, О. М.** Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля / **О. М. Яхненко, С. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук [та ін.]** // *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. – 2016. – №1 (13) – С. 110 – 119.
17. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми: пат. на винахід 114664 України, МПК C12N 11/04, C12N 11/14; /

С. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук; заявник та отримувач патенту Сумський державний університет. – № а 2015 09035; заявл. 21.09.2015; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13.

Bibliography (transliterated)

1. **Belyuchenko, I. S., Dobrydnev, E. P., Muravev, E. I., Melnik, O. A., Slavgorodskaya, D. A., Tereshhenko, E. V.** Use of phosphogypsum for reclamation of oil-polluted soils, *Trudy KubGAU*, 2008, **3**(12), pp. 72 – 77.
2. **Skipin, L. N., Khramtsov, N. V., Guzeeva, S. A., Petukhova, V. S.** Possibility of reclamation of drill cuttings and solonchic soils using phosphogypsum, *Agrarnyj vestnik Urala*, 2013, **6** (112), pp. 71 – 73.
3. **Kalinina, O. V.** Application of phosphogypsum for reclamation of mazut-polluted soils, *Ekologicheskij vestnik Severnogo Kavkaza*, 2009, **5**, no 3, pp. 86 – 87.
4. **Macías, F., Cánovas, C. R., Cruz-Hernández, P., Carrero, S., Asta, M. P., Miguel Nieto, J., Pérez-López, R.** An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **331**, pp. 99–108. – doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.015.
5. **Barakhnina, V. B., Khafizova, A. A., Kireev, I. R.** The investigation of using of phosphogypsum in drilling discharged waters biopurification, *Bashkirskij ximicheskij zhurnal*, 2011, **18**, no 2, pp. 90 – 92.
6. **Chernysh Y. Y.** Sewage sludge utilization by sulfidogenic association of microorganisms. Abstract of the thesis for the academic degree of the Candidate of Engineering Science in specialty 21.06.01 – environmental safety. – Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2014, 25 p.
7. **Kasimov, A. M., Leonova, O. E., Kononov, Yu. A.** Utilization of phosphogypsum with available materials for the production of gypsum binders [electronic resource], *Cooperation in solving waste problems: materials of the 4th International Conference*. Kharkov, 2007, available at: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/kasimov.html>.
8. **Wolicka D.** Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 13, pp. 5666–5672.
9. **Belyuchenko, I. S.** Features of mineral waste and expediency of their use in the formation of complex composts *Scientific journal of KubSU*, 2014, **101** (07), available at: <http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/54.pdf>
10. **Shalashova, O. Yu., Ivanova, N. A.** Change of physico-chemical properties of ordinary medium-solonized chernozem under the influence of fertilizing-reclaiming mixtures, *Vestnik Omskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2016, **2** (22), pp.72–80.
11. **Plyatsuk, L. D., Chernish, E. Y.** Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions, *Environment Protection Engineering*, 2013, **3**, pp. 101–118. – doi: 10.5277/epe130308.
12. **Rzeczycka, M., Suszek, A., Blaszczyk, M.** Biotransformation of Phosphogypsum by Sulphate-Reducing Bacteria in Media Containing Different Zinc Salts, *Polish Journal of Environmental Studie*, 2004, **13**, no. 2, pp. 209–217.
13. **Trigub, V.** Modern processes of migration and accumulation of fluorine in agrolandscapes of irrigation areas, *Visnyk ONU. Heohrafichni ta heolohichni nauky*, 2009, **14**, 7, pp. 362 – 368.

14. **Degirmenci, N., Okucu, A., Turabi, A.** Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment*, 2007, **42**, № 9, P. 3393– 3398. – doi:10.1016/j.buildenv.2006.08.010.
15. **Endovitsky, A. P., Batukaev, A. A., Minkina, T. M., Kalinitchenko, V. P., Mandzhieva, S. S., Sushkova, S. N., Mischenko, N. A., Bakoyev, S. Y., Zarmaev, A. A., Jusupov, V. U.** Ions association in soil solution as the cause of lead mobility and availability after application of phosphogypsum to chernozem. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, **182**, Part B, 185–192. – doi:10.1016/j.gexplo.2016.08.018.
16. **Chernysh, Ye., Plyatsuk, L., Yakhnenko, E., Trunova, I.** Self-growth of a dump of phosphogypsum as an indicator of the level of anthropogenic pressure on the environment, *Ecological safety and balanced resource use*, 2016, **1** (13), pp. 110 – 119.
17. Patent of Ukraine for invention 114664. Method for producing a granulated carrier containing immobilized microorganisms. Published on 10.07.2017, bul. № 13.

Сведения об авторах (About authors)

Черныш Єлизавета Юріївна – кандидат технічних наук, докторант, Сумський державний університет, старший викладач кафедри прикладної екології; м. Суми, Україна; e-mail: e.chernish@ssu.edu.ua.

Yelizaveta Chernysh – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Doctoral student, senior lecturer of the Department of Applied Ecology, Sumy State University (SSU), Sumy, Ukraine, 40007; e-mail: e.chernish@ssu.edu.ua.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Черныш, Е. Ю. Розробка інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища / **Є. Ю. Черныш** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 152-158. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.22.

Please cite this article as:

Chernysh, Ye. Development of the integrated model of ecologically safe utilization of phosphogypsum in environmental protection technologies. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017 **53** (1274), 152–158, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.22.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Черныш, Е. Ю. Разработка интегрированной модели экологически безопасной утилизации фосфогипса в технологиях защиты окружающей среды / **Е. Ю. Черныш** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 152-158. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.22.

АННОТАЦІЯ В роботі була здійснена формалізація методологічного підходу к процесу формування концепції оброблення с фосфогіпсом на принципах екологічної безпеки. Сформована інтегрована модель екологічної безпеки утилізації фосфогіпса в технологіях захисту навколишнього середовища, с помощью которой возможно осуществить детерминацию взаимосвязей в смежных сферах использования минеральных носителей на основе фосфогипса с интеграцией отдельных технологических решений в системе защиты водных экосистем, атмосферного воздуха и процессов восстановления загрязненных почв и разработана модель оценки эффективности использования фосфогипса в технологиях очистки компонентов среды по ряду эколого-биохимических показателей.

Ключевые слова: интегрированная модель; фосфогипс; защита окружающей среды; формализация; экологическая безопасность.

Поступила (received) 22.11.2017

УДК 665.7.035.6:641.1

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.23

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНО-ПОРИСТИХ ХАРЧОВИХ СИСТЕМ

С. Л. ШАПОВАЛ

кафедра інженерно-технічних дисциплін, Київський національний торговельно-економічний університет, Київ, УКРАЇНА
*email: shapoval@knteu.kiev.ua

АНОТАЦІЯ Проведено комплексне дослідження реологічних властивостей колоїдно-пористих харчових систем з використанням Багатофункціонального вимірювального модульного приладу «МІГ-1.3». Зафіксовано функціональну залежність зміни релаксаційної сили та температурного поля в зразку під час осьової деформації стиснення у форматі реального часу. Отримано рівняння швидкості зміни деформаційної сили та швидкості поширення теплового поля. Отримані результати узгоджені з товарознавчими критеріями якості.

Ключові слова: реологія; деформація; колоїдно-пружна харчова система; теплове поле; фізико-математична модель.

PHYSICAL PROPERTIES OF COLLOID-POROUS FOOD SYSTEMS

S. L. SHAPOVAL

Department of Engineering Disciplines, Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT The aim of the research is: obtaining a relaxation curve for colloid-porous food structures; recording the appearance of internal energy sources inside a sample during its deformation; researching the thermal field and the nature of its propagation; establishing relation between relaxation and thermophysical properties of colloid-porous food systems. As is known, deformation of food products induces formation of elastic forces that perform work to return an object to its original state. Thanks to the system of sensors of the "Rheology" module, it is possible to fix not only the state of loading and restoration of an object due to deformation, but also temperature change. Data recording takes place in real time and is displayed on the PC screen.

As a result of the research, the following conclusions were drawn: the density of researched objects depends on porosity of the structure itself - the more air bubbles in the system, the smaller the density of a sample. Porosity of the system as well affects elastic properties of the samples. Restoration of the structure depends on elasticity of the researched object, or rather its moisture. Wet marshmallows have good elasticity and weak relaxation properties. They get improved with 15% moisture loss of the original values. But if this index exceeds 20%, the researched object becomes brittle, visually dryness of the surface is detected. The results obtained are important for the development of new methods and tools for expertise of food products.

Transportation of food products is related to deformation of objects. During deformation, the thermal field appears in a sample. The velocity and way of its distribution depends on spatial structure of a sample. Since within the study the food systems researched had colloid-porous structure, the air contained in pores plays a significant role and affects not only the circulation of air inside the pores themselves, but also the transfer of moisture and heat throughout the structure. During deformation, the heat-conduction coefficient increases, that is confirmed by histograms given in the article.

Keywords: rheology; deformation; colloid-elastic food system; thermal field; physico-mathematical model.

Вступ

Визначення реологічних властивостей колоїдно-пористих харчових систем, особливо багатокомпонентних, є одним з головних завдань сучасної промисловості. Цим питанням займаються науковці, спеціалісти-товарознавці, технологи, інженери-конструктори професійного обладнання. Сучасне професійне обладнання має серйозне програмне забезпечення, що допомагає працівнику не лише ефективно використовувати енергоресурси, а й програмувати режими роботи як для продуктів класичної рецептури та і для нових. Для більшого розуміння технологічного процесу необхідно будь-яку досліджувану систему розглядати з позицій фізичної моделі - структурної будови досліджуваного об'єкту [1]. Лише розгляд системи з позицій молекулярної будови з врахуванням характеру

зв'язку, дозволяє зрозуміти причини появи, наприклад, теплового поля в середині досліджуваного об'єкту під час деформації. Характер руху фронту теплового поля і його наслідки мають досить значний вплив на товарознавчі показники якості товару.

На кафедрі інженерно-технічних дисциплін Київського національного торговельно-економічного університету були проведені дослідження колоїдно-пористих структур «Багатофункціональним вимірювальним модульним пристроєм «МІГ-1.3»» з використанням модулів «Реологія» та «Тепло». Модуль «Реологія» дозволяє дослідити всі види деформації і наслідки пов'язані з цим процесом. Модуль «Тепло» дозволяє фіксувати і вивчати теплове поле з різними градієнтами температур [2].

Схема експериментальної установки зображено на рис.1.

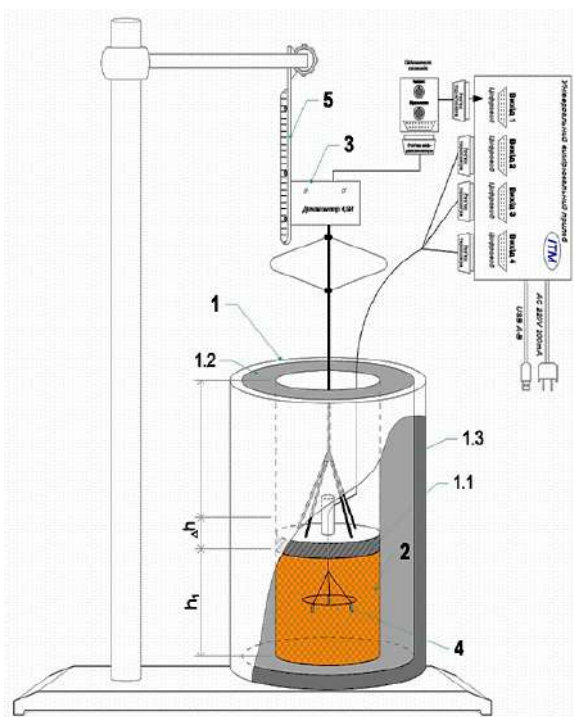


Рис. 1 - Схема установки комплексного вивчення колоїдно-пористих харчових систем. 1-зовнішній циліндр виготовлений з пластика; 1.1 – поришень; 1.2 – циліндр; 1.3 - ізоляція (пінопласт); 2 - зразок; 3 - динамометр; 4-термодатчики у зразку; 5-лінійка

Мета роботи

Отримати релаксаційну криву для колоїдно-пористих харчових структур; зафіксувати появу внутрішніх джерел енергії під час деформації; вивчити теплове поле та характер його розповсюдження; встановити зв'язок між релаксаційними та теплофізичними властивостями колоїдно-пористих харчових систем.

Викладення основного матеріалу

Як відомо, під час деформації харчових продуктів в об'єкті виникають сили пружності які виконують роботу з повернення об'єкту в початковий стан. Процес відновлення системи в реології характеризує – релаксацію, а час відновлення – час релаксації [3].

Завдяки системі датчиків модуля «Реологія» ми фіксуємо не лише стан навантаження та відновлення об'єкту в результаті деформації, а й зміну температури. Зняття даних відбувається в реальному часі і відображається на екрані ПК [4]. У результаті деформаційних дій над об'єктом температура самого об'єкту зростає, що наглядно видно на рис. 2.

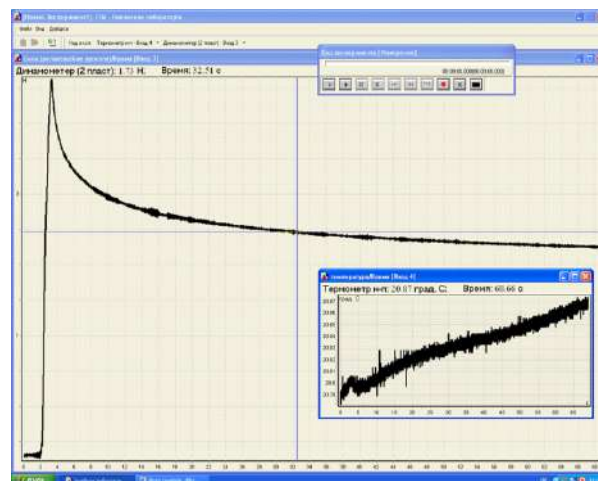


Рис. 2 - Вікно програми при роботі приладу «МІГ-1.3» модуля «Реологія»

Більше програмне вікно відображає релаксацію досліджуваного об'єкту, а внутрішнє вікно – зміну температуру в середині зразка. За рахунок великої чутливості приладу ми маємо широкий діапазон коливань показів датчика при зніманні температури [5]. Хоча зміна температури становить всього декілька градусів, проте ці зміни можуть бути досить вагомими для крихких структур. Якщо температура є мірою середньої кінетичної енергії руху молекул, а за нульовим началом термодинаміки – мірою теплоти. Логічно припустити, що для вологих продуктів, якими є більшість харчових продуктів, під час деформації вивільняється тепло яке вплине на стан системи в цілому [2]. Для отримання цілісної картини процесу скористаємось трьохмірною побудовою експериментальних графіків зображених на рис. 3.

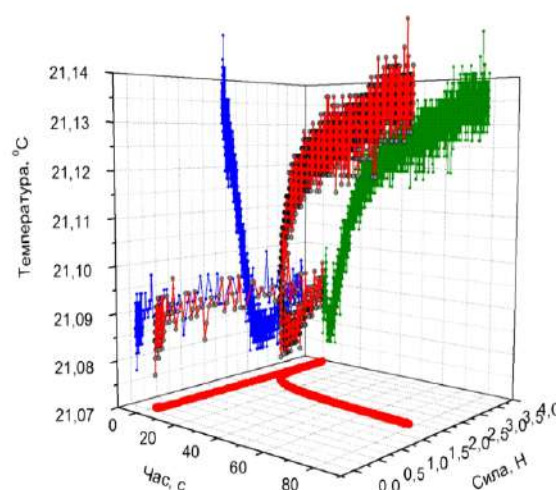


Рис. 3 - Трьохмірне зображення залежності розподілу зміни релаксаційної сили, температури і часу у досліджуваному зразку

Цей факт говорить про зміну не лише пружних властивостей об'єкту, а й до скорочення терміну зберігання об'єктів, особливо колоїдно-пористих харчових структур. Тому не всі харчові продукти можуть транспортуватися в розсипному пакуванні [6].

Обговорення результатів

Колоїдно-пористі структури цікаві тим, що їх пористість забезпечується наявністю пор. Їх кількість впливає на густину зразка та деформаційні властивості. Для комплексного дослідження теплофізичних властивостей об'єктів необхідно визначити густину. Результати досліджень див. в табл.1.

Таблиця 1 – Показники густини досліджуваних зразків зефіру різних виробників

Зразки	h, мм	D, мм	m, кг	ρ , кг/м ³
№1 Подарунковий	27,49	33,94	11,48	463,05
№2 Жако	18,87	31,3	9,93	677,54
№3 Малюк	18,02	25,33	6,83	761,56
№4 Рошен	15,87	31,97	6,33	516,97

Для досліджень було взято об'єкти циліндричної форми. Густина зразків відрізняється з причини пористості досліджуваних об'єктів, як і зазначалося вище. Кількість повітряних пухирців і їх щільність характеризує пружні властивості зразків. Крім того величина пухирців залежить від використаних наповнювачів. В основному при виготовленні зефіру використовують яблучне пюре, проте виробники для розширення асортименту можуть використовувати і інші харчові інгредієнти, які у свою чергу впливають не лише на пружні властивості зразків, а й на їх теплофізичні характеристики [7].

Аналізуючи експериментальні дослідження з'ясовується, що ступінь дисперсності ягідного пюре впливає на структуроутворюючі показники зефіру. У порівнянні із зразком, де за традицією використовували яблучне пюре, у інших зразках спостерігається підвищення пористості на 30...35%. Розподіл пухирців по площі зразка визначають їх концентрацію, а відповідно і дисперсність зразка. Більша концентрація пухирців зменшує питому вагу зразка і змінює його густину. Радіус пори зефіру з використанням ягідних пюре у порівнянні із контрольним зразком зменшується від $2,2 \cdot 10^{-5}$ м до $1,6 \cdot 10^{-5}$ до $1,1 \cdot 10^{-5}$ м, що характеризує масу, як дрібнодисперсну. Така структура має високу стабільність.

За табл. 1 більш пористим є «Подарунковий»

зефір. Пористість зразків впливає не лише на їх пружні властивості, а й на розподіл тепла в зразку під час деформації про що свідчать зняті діаграми залежностей пружних властивостей продукту під час релаксації.

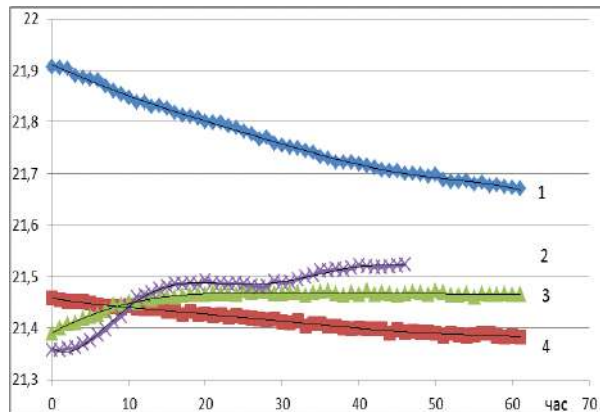


Рис. 4 - Функціональна залежність зміни температури в зразках під час релаксації (1-Рошен; 2-Малиш; 3-Подарунковий; 4-Жако)

Для кожного зразка отримали функціональну залежність зміни температури під час релаксації (рис. 4). За отриманими графіками чітко проглядається не однакова поведінка зразків під час релаксації. Одні зразки мають температурну залежність, яка з часом зменшується, а інші навпаки мають збільшення температури під час релаксації. Пояснення цього явища лежить в площині фундаментальної фізики яка говорить про те, що температура під час різкого розширення (адіабатного процесу) може знижуватись із-за різкого охолодження, а це можливо лише в тому випадку, коли зразок має велику концентрацію повітряних бульбашок. Отже зразки які у своїй структурі мають великий відсоток повітряних пухирців і які під час деформації зазнали стиснення після зняття деформуючої сили намагаються з овальної форми повернутись до сферичної [8]. Якщо ж температура зростає, то це говорить про те, що виконана робота з деформації зразка вся перетворилася у внутрішню енергію і розподіляється під час релаксації між молекулярними структурами зразка, концентрація пухирців мінімальна.

Ми у своїй роботі визначили швидкість, як першу похідну від рівняння зміни температури та отримали графічну залежність див. рис. 4.

Швидкість розповсюдження тепла в зразку можна визначити аналітично за формулою:

$$v_r = \sqrt{\frac{\lambda}{c\rho\tau_r}} \quad (1)$$

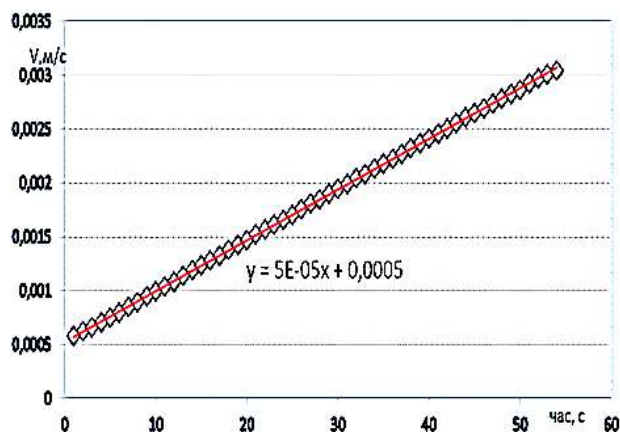


Рис. 5 - Графік зміни швидкості температурного поля в зразку

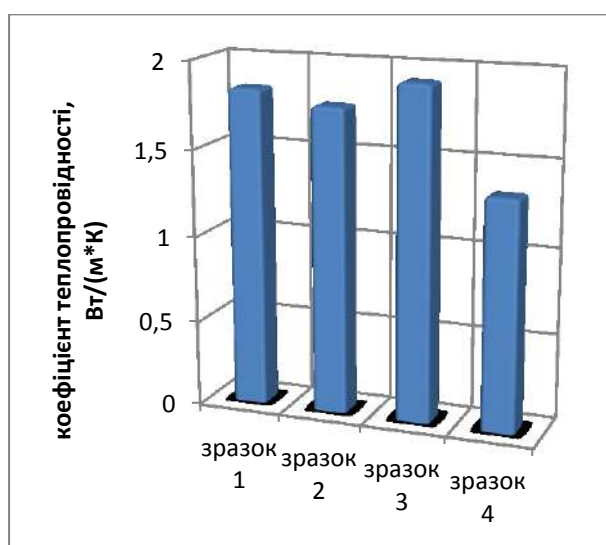


Рис. 6 - Гістограма середніх значень коефіцієнтів теплопровідності для зефірних мас (1 - Жако; 2- Рошен; 3- Малюк; 4 - Подарунковий)

де λ - коефіцієнт теплопровідності харчового продукту; c – теплоємність продукту, $1040 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$; ρ - густина продукту; τ_r - час релаксації продукту.

За формулою (1) розраховували коефіцієнт теплопровідності зразків.

На теплопровідність матеріалу впливає сама структура досліджуваних зразків [9]. Якщо зразок має велику пористість, то відповідно в них є багато повітряних мас, що є суттєвою перешкодою теплопровідності [10]. Крім того повітря є нерухомим в порах, а отже і поганим провідником тепла. Другою вагомою компонентою для теплопровідності є наявність клітковини в структурі у вигляді ягідного пюре. Проте такі структури змінюють коефіцієнт теплопровідності під час деформації і досить вагомо, див. рис.7.

Аналізуючи отримані функціональні залежності можна зробити висновок про те, що швидкість відновлення об'єкту має лінійну залежність. Лінійну залежність деформаційного відновлення отримуємо лише у випадку пружної деформації, отже наші досліджувані об'єкти при відносному стисненні у 12% мали лише пружну деформацію.

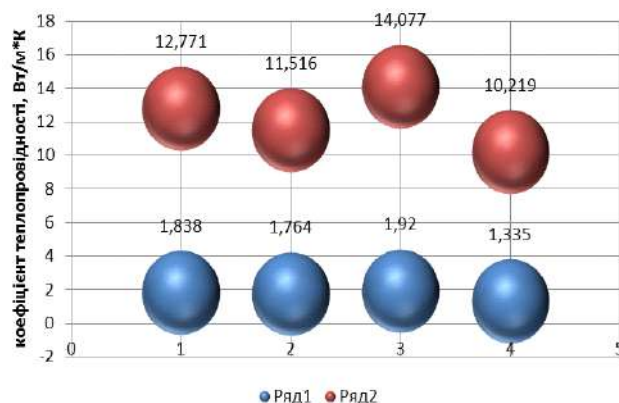


Рис. 7 - Гістограма значень коефіцієнтів теплопровідності для зефірних мас до і після деформації (1 - Жако; 2- Рошен; 3- Малюк; 4 - Подарунковий); Ряд 1 – до деформації; Ряд 2 – після деформації

Об'єднавши формули релаксаційної швидкості визначеної через механічні характеристики та теплофізичні характеристики, отримали формулу для визначення коефіцієнта теплопровідності від температури, що має наступний вид:

$$\lambda = \frac{(F^2 \Delta t^3 c \rho)}{m^2} \quad (2)$$

За отриманими результатами були побудовані графіки залежності коефіцієнта теплопровідності від температури.

Висновки

Стаття присвячена дослідженню фізичних властивостей колоїдно-пористих систем на основі зефірних мас. Густина досліджуваних об'єктів залежить від пористості самої структури – чим більше повітряних пухирців у системі тим менша густина зразка. Пористість системи впливає і на пружні властивості зразків. Відновлення структури залежить від еластичності досліджуваного об'єкту, а точніше від його вологості. Вологі зефірні маси мають добру еластичність і слабкі релаксаційні властивості. Вони покращуються при втраті вологи на 15% від початкових значень, але якщо цей показник

перевищить 20% - досліджуваний об'єкт стає крихким, візуально фіксується сухість поверхні. Отримані результати є важливими для розробки нових методів і засобів експертизи харчових продуктів.

Транспортування харчових продуктів пов'язана з деформацією об'єктів. Під час деформації в зразку виникає теплове поле. Швидкість і напрямок поширення теплового поля залежить від просторової структури зразка. Так як в дослідженнях ми мали колоїдно-пористу структуру, то повітря заключене в порах, відіграє вагомий роль і впливає не лише на циркуляцію повітря в самих порах, а відповідно і на перенесення вологи і тепла у всій структурі. Під час деформації коефіцієнт теплопровідності зростає про що і говорять гістограми наведені в статті.

Коефіцієнт теплопровідності визначений з використанням інноваційних методів дослідження, а саме, багатofункціональним вимірювальним модульним пристроєм «МІГ-1.3». Отримано релаксаційні та температурні діаграми обробіток яких і лежить в основі статті.

Список літератури

1. Lee, S. K. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads / S. K. Lee, S. Anema, H. Klostermeyer // *International journal of food science & technology*. – 2004. – 39,7. – P. 763-771. – doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.00842.x.
2. Шаповал, С. Л. Діагностика фізичних властивостей харчових продуктів: Монографія / С. Л. Шаповал, Р. П. Романенко, Н. П. Форостяна. - К.: КНТЕУ. – 2017. – 192 с.
3. Shapoval, S. Improved method to determine structural-mechanical properties of turkey meat at axial deformation / S. Shapoval // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. - 2017. - 1 (10(85)). – P. 63-69. – doi: 10.15587/1729-4061.2017.93453.
4. Антюшко, Д. Реологічні властивості продуктів для ентерального харчування / Д. Антюшко, Ю. Мотузка, Р. Романенко // *Товари і ринки*. – К.: В-во КНТЕУ. – 2013. – №1. – С. 125-130.
5. Криворучко, М. Реологічні властивості пшеничного тіста з кокосовою клітковиною / М. Криворучко, Н. Форостяна // *Товари і ринки*. - 2016. - № 2. - С. 177–184.
6. Шаповал, С. Л. Лабораторний практикум з виконання науково-дослідних робіт / С. Л. Шаповал, Н. П. Форостяна, Ю. В. Литвин, Р. П. Романенко. – КНТЕУ. – К.: - 2013. – 85 С.
7. Сидоренко, О. В. Прогнозування терміну зберігання чорноморської акули катран залежно від імпульсу сили деформації / О. В. Сидоренко, Н. О. Боліла, Н. П. Форостяна // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 42 (1214). – С. 205-210. – doi:10.20998/2413-4295.2016.42.33.
8. Кравченко, М. М. Структурно-механічні властивості випечених бісквітних напів-фабрикатів з додаванням борошна «здоров'я» та порошку керобу / М. М. Кравченко, Р. П. Романенко, О. Л. Романовська // *Харчова наука та технологія*. - 2015. - С. 37-43. – doi: 10.15673/2073-8684.4/2015.55869.
9. Anandha Rao, M. Flow and functional models for rheological properties of fluid foods / M. Anandha Rao // *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*. – 2014. – 27-58. – doi: 10.1007/978-0-387-70930-7_2.
10. Schmitt, C. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems / C. Schmitt, S. L. Turgeon // *Advances in colloid and interface science*. – 2011. – 167. – 1-2. – P. 63-70. – doi: 10.1016/j.cis.2010.10.001.

Bibliography (transliterated)

1. Lee, S. K., Anema S., Klostermeyer H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. *International journal of food science & technology*, 2004, **39**, 7, P. 763-771. – doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.00842.x.
2. Shapoval, S., Romanenko, R. P., Forostyana, N. P. Diagnostika fizichnih vlastivostey harchovih productov, Kiev, KNTU, 2017, 192 p.
3. Shapoval, S. Improved method to determine structural-mechanical properties of turkey meat at axial deformation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, **1**(10 (85)), P. 63-69. – doi: 10.15587/1729-4061.2017.93453.
4. Antushko, D., Motuzka, Yu., Romanenko, R. P. Reologichni vlastivosti productiv dlya enternalnogo harchuvannya. *Tovari i rinki*, 2013, **1**, P. 125-130.
5. Krivoruchko, M., Forostyana, N. Reologichni vlastivosti pshenichnogo tista z kokosovoyu klitkovinoyu. *Tovari i rinki*, 2016, **2**, P. 177–184.
6. Shapoval, S. L., Forostyana, N. P., Litvin, Yu. V., Romanenko, R. P. Laboratorniy practicum z vikonannya naukovo-doslidnih robit. KNTU, 2013, 85 P.
7. Sydorenko, O., Bolila, N., Forostyana, N. Forecasting of structural characteristics of the black sea dogfish depending on a deformation force impulse. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, Kharkiv: NTU "KhPI", 2016, **42** (1214), 205–210. – doi:10.20998/2413-4295.2016.42.33.
8. Kravchenko, M. M., Romanenko, R. P., Romanovska, O. L. Structurno-mehanichni vlastivosti vipechenih bisquitnih napivfabriativz dodavannyam boroshna "zdrovye" ta poroshku kerobu. *Harchova nauka ta tehnologia*, 2015, P. 37-43. – doi: 10.15673/2073-8684.4/2015.55869.
9. Anandha Rao, M. Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*, 2014, 27-58. – doi: 10.1007/978-0-387-70930-7_2.
10. Schmitt, C., Turgeon, S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Advances in colloid and interface science*, 2011, **167**, 1-2, P. 63-70. – doi: 10.1016/j.cis.2010.10.001.

Відомості про автора

Шаповал Світлана Леонідівна – кандидат технічних наук, доцент, Київський національний торговельно-економічний університет, доцент кафедри Інженерно-технічних дисциплін, м. Київ, Україна, *email: shapoval@knteu.kiev.ua.

Svitlana Shapoval – Candidate of Technical Sciences, Kyiv National University of Trade and Economics, Associate Professor of Department of Engineering Disciplines, Kyiv, Ukraine, *email: shapoval@knteu.kiev.ua.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Шаповал, С. Л. Фізичні властивості колоїдно-пористих харчових систем / **С. Л. Шаповал** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 159-164. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.23

Please cite this article as:

Shapoval, S. L. Physical properties of colloid-porous food systems. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 159–164, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.23.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Шаповал, С. Л. Физические свойства коллоидно-пористых пищевых систем / **С. Л. Шаповал** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 159-164. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.23.

АННОТАЦІЯ Проведено комплексне дослідження реологічних властивостей колоїдно-пористих харчових систем з використанням Многофункціонального вимірювального модульного приладу «МіГ-1.3». Зафіксовано функціональну залежність зміни релаксаційної сили та температурного поля в зразку при осевій деформації стиснення в форматі реального часу. Отримано рівняння швидкості зміни деформаційної сили та швидкості поширення теплового поля. Отримані результати узгоджуються з товароведчими критеріями якості.

Ключові слова: реологія; деформація; колоїдно-пружка харчова система; теплове поле; фізико-математична модель.

Поступила (received) 18.12.2017

УДК 621.472:629.78

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.24

РОЗРОБКА ГІБРИДНИХ МОДУЛІВ ДЛЯ СОНЯЧНИХ УСТАНОВОК

Р. В. ЗАЙЦЕВ

Кафедра фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА
email: zaitsev.poman@gmail.com

АНОТАЦІЯ У роботі розглядаються особливості підбору теоретичного підґрунтя та математичне моделювання теплових процесів у теплообмінному блоці для комбінованої фотоенергетичної установки. За результатами моделювання проведено вдосконалення та розробка високоефективних теплообмінних блоків. Апробація запропонованих блоків підтвердила їх високу ефективність за рахунок реалізації турбулентного режиму протікання теплоносія. Розроблена принципова електрична схема регульованого мостового резонансного підвищуючого перетворювача з цифровим керуванням, що забезпечує надійність роботи, швидке і точне знаходження точки максимальної потужності і ефективність перетворення до 0,956.

Ключові слова: теплообмінний блок; теплоносії; сонячна батарея; комбінована фотоенергетична установка; підвищуючий перетворювач.

HYBRID MODULE DEVELOPMENT FOR SOLAR SYSTEM

R. ZAITSEV

Materials for Electronics and Solar Cells Department
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Purpose. Mathematical modeling of the heat exchange unit main parameters for photoenergy system based on general models with forced circulation of heat transfer fluid. **Methodology.** To determine the coefficient of heat transfer at a given coolant temperature and surfaces temperature necessary to determine the temperature gradient in the wall of the heat exchanger. Temperature gradients can be determined by solving the equation of energy, which depends on the distribution of the flow rate in the flow. In general, a solution of convective heat transfer fluid to flow along the plane comes to a decision system of differential equations. **Results.** In work features the selection of theoretical basis and mathematical modeling of thermal processes in the heat exchange unit for combination photoenergy system. As a result of the simulation conducted to improve and develop high-efficiency heat exchange unit with microchannels. Testing of the proposed unit proved its high efficiency through the implementation of turbulent flow of coolant with heat transfer coefficient at $18 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Analytical testing of the heat exchanger allowed showing that heat exchanger unit provides a stable operating temperature at less than 50°C with the coolant flow rate is less than 0.3 m/s . **Originality.** Novelty of proposed heat exchanger in the optimal design of microchannels to improve the heat transfer coefficient. Novelty of proposed power take-off system solution constitute in implementation of scheme with DC-DC converters, which as it shown by results of carrying out modeling is the most effective. **Practical value.** The use of this heat exchanger will improve the quality and uniformity of cooling solar panels and reduce energy costs for circulation of fluid. Practical implementation of proposed power take-off system construction will allow reducing losses in connective wires and increasing the efficiency of such system up to 92.5% in wide range of photoenergy modules illumination.

Keywords: heat exchanger unit; coolant; solar panels; combined photo-energy system; step-up converter.

Вступ

Світові тенденції розвитку енергетичного ринку та пов'язаного з цим зростання споживання природних енергетичних ресурсів переконливо показують необхідність пошуку додаткових джерел енергії, які змогли б компенсувати нестачу наявних ресурсів, а в ідеалі – повністю замінити їх. Як свідчить практичний досвід США, Японії, Німеччини, один із шляхів розв'язання цієї задачі, пов'язаний з перетворенням сонячної енергії в електричну енергію за допомогою напівпровідникових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП).

Найбільш розповсюдженим типом ФЕП є приладові структури на основі моно- та полікристалічного кремнію товщиною до 200 мкм. Основною проблемою їх широкомасштабного використання є висока ціна електричної енергії яку

вони виробляють, що обумовлено високою матеріаломісткістю технологічного процесу виготовлення. Для зниження ціни ФЕП перспективним є використання систем, які працюють в умовах концентрованого сонячного випромінювання. Використання дзеркал дозволяє в сотні разів знизити витрати ФЕП. Проте застосування ФЕП на основі кремнію традиційної конструкції при концентрованому сонячному випромінюванні призводить до зниження ККД на порядок [1,2]. В той же час використання багатоперехідних кремнієвих ФЕП з вертикальними діодними комірками з підвищенням інтенсивності сонячного опромінення демонструє підвищення ККД [3,4].

Раніше було запропоновано конструктивно-технологічне рішення гібридних фотоенергетичних модулів (ФЕМ) на основі монокристалічних кремнієвих ФЕП, оснащених системою охолодження

для забезпечення вироблення максимальної електричної потужності в процесі експлуатації модуля. Оснащення модулів в складі фотоелектричної станції блоком охолодження для зниження робочої температури фотоелектричних перетворювачів дозволяє збільшити їх електричну потужність в процесі експлуатації і термін служби окремих ФЕП, а при одночасному використанні концентраторів сонячного випромінювання, дозволяє домогтися практично дворазового збільшення електричної потужності, що виробляється фотоелектричними модулями. Монтаж таких фотоенергетичних модулів на трежері - пристрої стеження за сонячним випромінюванням, дозволить отримати до 30% збільшення електричної потужності, що виробляється фотоелектричними модулями.

Також розроблена раніше [5] фотоенергетична установка на основі багатоперехідних кремнієвих ФЕП з вертикальними діодними комітками або з ФЕП на основі арсеніду галія, яка має систему позиціонування та управління, що дозволяє збільшити кількість світлової енергії, що надходить на поверхню енергетичної установки, має багато переваг.

Реалізація установок такого типу дозволяє виробляти не тільки електричну енергію, а й теплу воду. Але поряд із цим, виявилися суттєві недоліки щодо рівномірного охолодження встановлених ФЕП обумовлені зміною теплового балансу, котрі потребували окремого створення математичного апарату та його вирішення [6-8]. Також виявилися недоліки практичного застосування, пов'язані з відсутністю стандартних елементів системи перетворення постійної напруги, що виробляється запропонованими гібридними фотоенергетичними установками в електроенергію промислової частоти [9].

Мета роботи

Узагальнення та вдосконалення сучасного стану розробок гібридних фотоенергетичних установок з підвищеною сумарною електричною і тепловою ефективністю:

- проведення математичного моделювання основних параметрів теплообмінних блоків для гібридних фотоенергетичних установок на основі загальних моделей теплообміну при примусовій циркуляції рідини;

- вдосконалення та розробка високоефективних теплообмінних блоків;

- розрахунок і розробка схемотехнічного та конструктивного рішень DC-DC перетворювача для системи відбору потужності для фотоелектричної станції на основі гібридних фотоенергетичних модулів.

Викладення основного матеріалу

1. Моделювання основних параметрів теплообмінних блоків для гібридних фотоенергетичних установок

1.1 Методика дослідження

Для визначення коефіцієнту теплопередачі при заданій температурі теплоносія і температурі поверхні, що обтікається, необхідно визначити градієнт температури на стінці теплообмінника. Градієнт температури можна визначити з рішення рівняння енергії, котре в свою чергу залежить від розподілу швидкості потоку в області протікання, що розглядається. В загальному вигляді вирішення задачі конвективного теплообміну для протікання рідини вздовж площини зводиться до вирішення наступної системи диференціальних рівнянь (1). Така система рівнянь в загальному вигляді не піддається аналітичному вирішенню, тому розглядаються окремі випадки.

1.1.1 Тепловіддача при русі рідини в прямих гладких трубах. При русі рідин і газів в трубах і каналах існують ламінарний ($Re_{f,d} \leq 2300$), турбулентний ($Re_{f,d} \geq 10^4$) і перехідний від ламінарного до турбулентного ($2300 < Re_{f,d} < 10^4$) режими течії рідини.

$$\begin{cases} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + g_x \\ \frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + g_y \\ \frac{\partial T}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \\ p = \rho RT \end{cases} \quad (1)$$

Визначальні параметри для розрахунку критерію Рейнольдса:

$T_0 = T_f = 0,5 \cdot (T_{f,in} + T_{f,out})$ – середня температура рідини в трубі;

$R_o = d_{in}$ – внутрішній діаметр труби;

$w_0 = G/(\rho \cdot f)$ – середня по перерізу труби швидкість руху рідини.

1.1.1.1 Тепловіддача при ламінарному режимі руху рідини в трубах ($Re \leq 2300$)

Тепловіддача в трубах при стабілізованому перебігу і стабілізованому теплообміні може бути розрахована при $T_w = \text{const}$ і при $q_w = \text{const}$ за наближеною формулою [9]:

$$N_u = 4\varepsilon_t \quad (2)$$

де поправку ε_t розраховують за формулою

$$\varepsilon_t = \left(\frac{Pr_f}{Pr_w} \right)^{0.25} \quad (3)$$

При ламінарному режимі руху в прямих гладких трубах і наявності ділянок гідродинамічної та теплової

стабілізації для більш точної апроксимації експериментальних даних виділяють два підрежими: ламінарний в'язкістний і ламінарний в'язкістно-гравітаційний. Ламінарний в'язкістний режим течії має місце при числах Рейля $Ra < 8 \cdot 10^5$, а ламінарний в'язкістно-гравітаційний режим при $Ra \geq 8 \cdot 10^5$.

Тепловіддача при ламінарному в'язкістному режимі руху рідини в трубах ($Re \leq 2300$; $Ra < 8 \cdot 10^5$). Середній по внутрішній поверхні труби довжиною l коефіцієнт тепловіддачі розраховують за формулою, яка отримана при $l/(Re \cdot d) \leq 0,05$ і $0,07 \leq \mu_w / \mu_f \leq 1500$ [5]:

$$Nu = 1.55(Re \cdot d_{in} / l)^{1/3} \cdot (\mu_f / \mu_w)^{0.14} \cdot \varepsilon_l \quad (4)$$

Величина ε_l поправки, що враховує вплив на тепловіддачу гідродинамічної стабілізації потоку на початковій ділянці теплообміну:

при

$$\frac{l}{Re \cdot d} < 0.1: \varepsilon_l = 0.6 \left(\frac{l}{Re \cdot d} \right)^{-\frac{1}{7}} \left(1 + 2.5 \frac{l}{(Re \cdot d)} \right) \quad (5)$$

при $l/(Re \cdot d) < 0.1: \varepsilon_l \approx 1$.

(6)

Тепловіддача при ламінарному в'язкісно-гравітаційному режимі руху текучого середовища в трубах ($Re \leq 2300$; $Ra < 8 \cdot 10^5$). Середній коефіцієнт тепловіддачі при ламінарному в'язкістно-гравітаційному режимі течії може бути розрахований по критеріальному рівнянню М. А. Міхєєва [10]:

$$Nu = 0.15 \cdot Re_{f,d}^{0.33} \cdot Pr_f^{0.33} \cdot (Gr_{f,d} \cdot Pr_f)^{0.1} \cdot \varepsilon_l \cdot \varepsilon_i \quad (7)$$

Поправочний коефіцієнт, ε_i що враховує вплив на тепловіддачу процесу гідродинамічної стабілізації потоку на початковій ділянці теплообміну дорівнює:

при $l/d < 50$ значення ε_i знаходять по експериментальним даним [6];

при $l/d \geq 50$ - $\varepsilon_i = 1$.

1.1.1.2 Тепловіддача при турбулентному режимі руху рідини в трубах ($Re \geq 10^4$)

Середній коефіцієнт тепловіддачі при турбулентному протіканні рідини в прямих гладких трубах розраховують за формулою М. А. Міхєєва [10]:

$$Nu_{f,d} = 0.021 \cdot Re_{f,d}^{0.8} \cdot Pr_f^{0.43} \cdot \varepsilon_l \cdot \varepsilon_i \quad (8)$$

Поправочний коефіцієнт ε_i , що враховує вплив на тепловіддачу процесу гідродинамічної стабілізації потоку на початковій ділянці теплообміну дорівнює:

при $l/d < 50$ - $\varepsilon_i \approx 1 + 2d/l$;

при $l/d \geq 50$ - $\varepsilon_i = 1$.

Значення ε_i в залежності від критерію Рейнольдса наведено у [9].

1.1.1.3 Тепловіддача при перехідному режимі руху рідини в трубах ($2300 < Re < 10^4$)

Перехідний режим течії характеризується змішуванням ламінарної і турбулентної течій. У цьому випадку коефіцієнт тепловіддачі можна розрахувати за формулою [10]:

$$Nu_{f,d} = K_0 \cdot Pr_f^{0.43} \cdot \varepsilon_l \cdot \varepsilon_i \quad (9)$$

де комплекс K_0 залежить від числа Рейнольдса [10], а поправку ε_l розраховують також як і при турбулентному режимі течії рідини.

1.1.2 Тепловіддача при русі рідини в каналах довільного поперечного перерізу

Всі вищенаведені критеріальні формули для розрахунку тепловіддачі в круглій трубі застосовані і для розрахунку коефіцієнта тепловіддачі при протіканні рідин і газів в каналах іншої (не круглої) форми поперечного перерізу (прямокутної, трикутної, кільцевої і т.д.), при повздовжньому омиванні пучків труб, укладених в канал довільного поперечного перерізу, а також під час руху рідини, що не заповнює всього перерізу каналу. При цьому в якості характерного розміру слід застосовувати еквівалентний або гідравлічний діаметр каналу:

$$R_0 = d_{ekv} = d_r = 4f / P, \quad (10)$$

де f - площа поперечного перерізу потоку, м²; P - змочений периметр каналу, м.

1.1.3 Тепловіддача при турбулентному русі рідини в вигнутих трубах

При русі рідини в вигнутих трубах (колінах, змійовиках) відбувається його додаткова турбулізація і, як наслідок, збільшення коефіцієнта тепловіддачі [11]. Для розрахунку тепловіддачі в вигнутих трубах необхідно помножити число Нуссельта на поправочний коефіцієнт:

$$\varepsilon_g = 1 + 1.8 \cdot d_{in} / R_g, \quad (11)$$

де d_{in} - внутрішній діаметр труби, а R_g - радіус вигину.

1.2 Розрахунок підвищуючого DC-DC перетворювача для високоефективної системи відбору потужності

За попередньою оцінкою, проведеною раніше, найкращими схемотехнічним рішеннями є мостовий резонансний перетворювач і трьохкаскадний паралельно-послідовний перетворювач, що містить два резонансних перетворювача і знижуюче-підвищуючий перетворювач [12, 13]. Дані схемотехнічні рішення забезпечують найвищий ККД у всьому діапазоні робочих вхідних параметрів, а також простоту реалізації системи управління транзисторами, включаючи можливість застосування спеціалізованих інтегральних мікросхем. Високе значення ККД зводить до мінімуму труднощі реалізації охолодження перетворювача. В якості корпусу зручно використовувати наявні на ринку герметичні металеві корпуси з алюмінієвих сплавів. Вибір максимальної вхідної потужності і вхідної напруги перетворювача, що відповідають параметрам одного ФЕМ є оптимальним, оскільки дозволяє застосовувати спеціалізовані інтегральні мікросхеми і дешеві транзистори, які використовуються в автомобільній і комп'ютерній техніці, а також легко дозволяє організувати охолодження силових компонентів. Іншою позитивною властивістю роботи

перетворювача на один ФЕМ є більш повне використання потужності світлового потоку і можливість віддаленого моніторингу стану кожного ФЕМ.

З огляду на широкий діапазон коефіцієнта передачі DC-DC перетворювача в робочих діапазонах вхідних і вихідних напруг, більше число активних і пасивних компонентів при реалізації трьохкаскадного паралельно-последовного перетворювача, вибір схематичного рішення регульованого мостового резонансного перетворювача (рис. 1) є оптимальним по співвідношенню вартості реалізації, числа компонентів і технічних характеристик перетворювача.

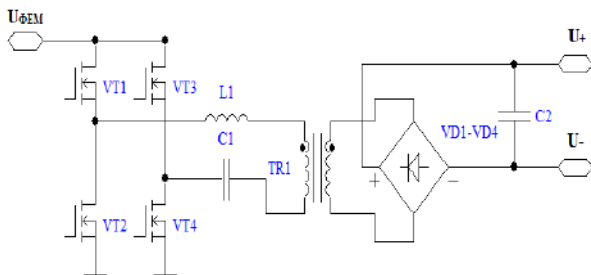


Рис. 1 - Мостовий резонансний LLC перетворювач

Коефіцієнт передачі регульованого мостового резонансного перетворювача:

$$G = K \cdot n, \quad (12)$$

де K – коефіцієнт передачі резонансного LLC кола;

n – відношення числа витків вторинної обмотки до числа витків первинної обмотки трансформатора.

Оскільки резонансний перетворювач має максимальну ефективність при $K = 1$, обчислимо n з умови максимальної ефективності в номінальному режимі роботи перетворювача:

$$n = \frac{U_{in, nom.}}{U_{out, nom.}} = \frac{30}{630} = \frac{1}{21}, \quad (13)$$

де $U_{in, nom.}$ – номінальна вхідна напруга перетворювача;

$U_{out, nom.}$ – номінальна вихідна напруга перетворювача.

Коефіцієнт передачі резонансного LLC кола повинен приймати максимальне значення K_{max} при поєднанні мінімальної вхідної ($U_{in, min.}$) і максимальної вихідної напруги ($U_{out, max.}$), і мінімальне значення K_{min} при поєднанні максимальної вхідної ($U_{in, max.}$) і мінімальної вихідної ($U_{out, min.}$) напруги:

$$K_{max} = n \cdot \frac{U_{out, max.}}{U_{in, min.}} = \frac{1}{21} \cdot \frac{700}{23} \approx 1,45; \quad (14)$$

$$K_{min} = n \cdot \frac{U_{out, min.}}{U_{in, max.}} = \frac{1}{21} \cdot \frac{600}{42} \approx 0,68. \quad (15)$$

Для розрахунку параметрів резонансного LLC кола скористаємося еквівалентною схемою заміщення резонансного кола (рис. 2) [14].

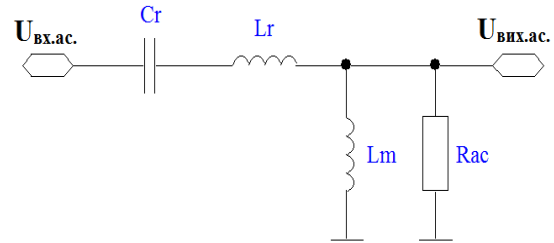


Рис. 2 - Еквівалентна схема заміщення резонансної ланцюга LLC

Для наведеної схеми заміщення коефіцієнт передачі резонансного LLC кола описується виразом:

$$K = \left| \frac{U_{in}}{U_{out}} \right| = \frac{F_x^2 (m-1)}{\sqrt{(mF_x^2 - 1) + F_x^2 (F_x^2 - 1)^2 (m-1)^2 Q^2}}, \quad (16)$$

де $Q = \sqrt{\frac{L_r}{C_r}}$ – добротність; $R_{ac} = \frac{8}{\pi^2} n^2 \frac{U_{out}}{I_{out}}$ – приведений опір навантаження; U_{in} – вхідна напруга перетворювача; U_{out} – вихідна напруга перетворювача; I_{out} – вихідний струм перетворювача; $F_x = \frac{f_s}{f_r}$ –

нормалізована частота перемикавання транзисторів; f_s – частота перемикавання транзисторів перетворювача;

$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_r C_r}}$ – резонансна частота контуру L_r , C_r ; L_r – резонансна індуктивність; C_r – резонансна ємність;

$m = \frac{L_r + L_m}{L_r}$ – відношення сумарної вхідної індуктивності контуру до резонансної індуктивності; L_m – індуктивність намагнічування трансформатора.

Мінімальний приведений опір навантаження $R_{ac, min.}$ відповідає мінімальній вихідній напрузі та максимальній вихідній потужності ($P_{in, max.}$) при очікуваному максимальному коефіцієнті корисної дії 98%:

$$R_{ac, min.} = \frac{8}{\pi^2} n^2 \frac{U_{out, min.}^2}{P_{in, max.} \cdot \eta} = \frac{8}{3,14^2} \cdot 0,047619^2 \cdot \frac{600^2}{300 \cdot 0,98} \approx 2,25 \text{ Ом}. \quad (17)$$

Крок 1. Вибір максимальної добротності Q_{max} . Добротність контуру LLC приймає максимальне значення при мініальному наведеному опорі навантаження $R_{ac, min.} = 2,25 \text{ Ом}$. При низькому значенні добротності потрібна велика частота комутації транзисторів перетворювача для досягнення мінімального коефіцієнта передачі резонансного LLC контуру K_{min} [15]. Отже, зростають динамічні втрати в транзисторах і діодах. При високому значенні добротності неможливо досягти максимального коефіцієнта передачі резонансного LLC контуру K_{max} . На рисунку 3 представлений приклад залежності коефіцієнта передачі резонансного контуру від

нормалізованої частоти перемикання транзисторів при фіксованих значеннях добротності. Область частоти перемикання транзисторів, що знаходиться лівіше точки перегину кривої, відповідає ємнісного характеру навантаження і є забороненою, зважаючи на «жорстке» перемикання транзисторів з великою швидкістю наростання напруги, що приводить до виходу транзисторів з ладу.

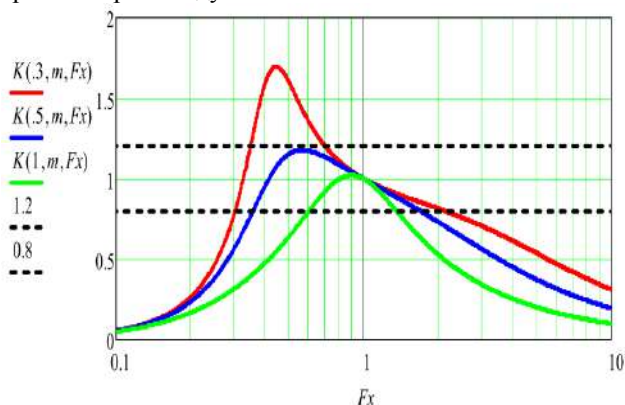


Рис. 3 - Приклад залежності коефіцієнта передачі LLC контуру від нормалізованої частоти при різних значеннях добротності

З прикладу видно, що для діапазону K від 0,8 до 1,2 значення добротності 0,5 є оптимальним.

Крок 2. Вибір значення відношення сумарної вхідної індуктивності контуру до резонансної індуктивності m . Дане відношення є постійним і залежить тільки від параметрів моткових компонентів. При зниженні значення m збільшується коефіцієнт передачі резонансного контуру K , але також зростає реактивний струм, що збільшує статичні втрати перетворювача. Значення m слід вибирати максимально можливим, при якому коефіцієнт K може приймати необхідне значення $K_{\max}$.

Крок 3. Знаходження мінімальної нормалізованої частоти за умови зберігання індуктивного характеру струму на вході LLC контуру при мінімальній добротності. Мінімальна нормалізована частота перемикання транзисторів $F_{x \min}$. При якій струму на вході LLC контуру має індуктивний характер визначається за графіком залежності коефіцієнта передачі резонансного контуру від нормалізованої частоти перемикання транзисторів при максимальному значенні добротності за умови:

$$\frac{d}{dF_x} K(Q_{\max}, m, F_{x \min}) = 0. \quad (18)$$

Крок 4. Перевірка значення максимального коефіцієнта передачі резонансного контуру $K_{\max}$ при отриманих вище значеннях $Q_{\max}$, m , $F_{x \min}$. Дану перевірку слід виконувати по співвідношенню для добротності або за допомогою комп'ютерного моделювання. При не відповідності $K_{\max}$ значенням 1,45 слід змінюючи значення m досягти цієї відповідності.

Крок 5. Після визначення значень $Q_{\max}$, m , $F_{x \min}$. Далі визначають резонансні індуктивність і ємність,

індуктивність намагнічування трансформатора.

Правильний розрахунок резонансного кола дозволяє отримати оптимальні характеристики перетворювача. Алгоритм дозволяє в кілька ітерацій розрахувати необхідні параметри резонансного LLC кола. Використовуючи наближений розрахунок і уточнюючи його за допомогою моделювання можна отримати досить вірні результати при значній економії часу.

Мінімальна вхідна напруга DC-DC перетворювача відповідає максимальній температурі ФЕМ, освітленості 200 Вт/м², тобто вхідній потужності ($P_{in \min}$) не більше:

$$P_{in \min} (23B) \leq 23B \cdot I_{in \text{ nom}} \cdot \frac{200}{1000} \frac{Bm}{m^2} = 37,6 Bm \quad (8)$$

З огляду на широкий діапазон вхідних і вихідних параметрів DC-DC перетворювача, особливість регулювання резонансного перетворювача і залежність ефективності від параметрів LLC контуру, задамо залежність максимальної вхідної потужності від вхідної напруги з метою отримання максимального значення коефіцієнта корисної дії і оптимального поєднання з використовуваними ФЕМ. Задана залежність максимальної вхідної потужності від вхідної напруги представлена на рисунку 4.

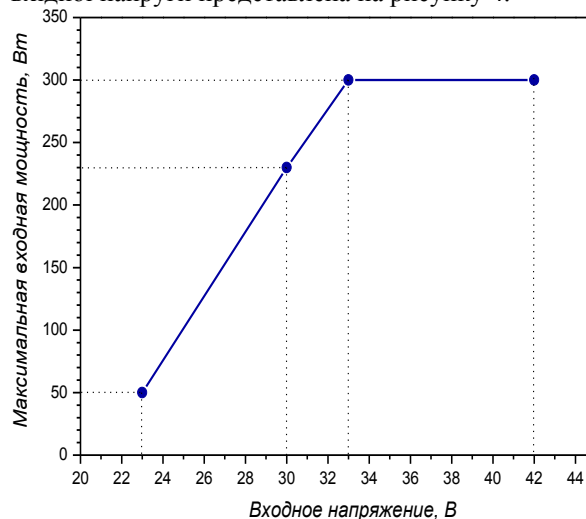


Рис. 4 - Залежність максимальної вихідної потужності DC-DC перетворювача від вхідної напруги

Максимальне значення добротності відповідає максимальному вихідному струму. Вихідний струм приймає максимальне значення при мінімальній вихідній напрузі та максимальній вихідній потужності. Значення мінімального наведеного опору навантаження $R_{ac \min} = 2,25$ Ом відповідає максимальній добротності LLC контуру, при цьому максимальне значення коефіцієнта передачі резонансного кола $K_{\max} = 1,45$ потрібно при вхідній потужності 50 Вт і вихідній напрузі 700 В. За виразом для R_{ac} визначається значення мінімального

наведеного опору навантаження $R_{ac.min.}$ для вхідної напруги 23 В:

$$R_{ac.min.}(23B) = \frac{8}{3,14^2} * 0,047619^2 * \frac{600^2}{50 * 0,98} \approx 13,5 \text{ Ом} \quad (8)$$

Діаграми і дані для частоти резонансу 100 кГц, отримані за алгоритмом розрахунку параметрів резонансного ланцюга шляхом декількох ітерацій з перевіркою комп'ютерним моделюванням, представлені на рисунку 5 і в таблиці 1. Значення відносини сумарної вхідної індуктивності контуру до резонансної $m = 11$.

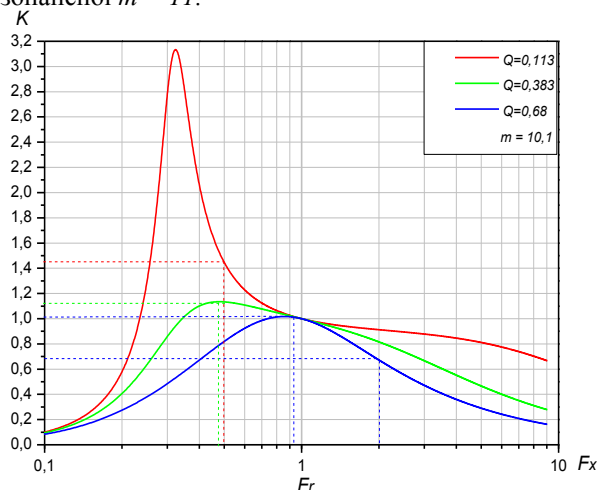


Рис. 5 - Залежність коефіцієнта передачі LLC контуру від нормалізованої частоти при заданих значеннях добротності

Таблиця 1 – Параметри резонансного кола

$U_{in},$ В	$P_{in},$ Вт	K_{max}	K	$R_{ac.max.},$ Ом	Q_{max}	F_x
23	50	1,45	3,13	13,5	0,113	0,33
30	230	1,11	1,134	3,995*	0,383*	0,48*
33	300	1,01	1,026	2,25	0,68	0,86
42	300	0,79	1,026	2,25	0,68	0,972

* Значення $R_{ac.min.}$ відповідає максимальній вихідній напрузі і K_{max} .

Виберемо значення резонансної ємності з ряду Е6 0,94 мкФ (два конденсатора по 0,47 мкФ в паралель), при частоті резонансу $F_r = 110,7$ кГц отримаємо значення резонансної індуктивності $L_r = 2,2$ мкГн і при $m = 10,1$ значення індуктивності намагнічування трансформатора $L_m = 20$ мкГн.

На рис. 6 представлена модельна тимчасова діаграма струму резонансного дроселя і струму первинної обмотки трансформатора при різних поєднаннях вхідних і вихідних параметрів DC-DC перетворювача.

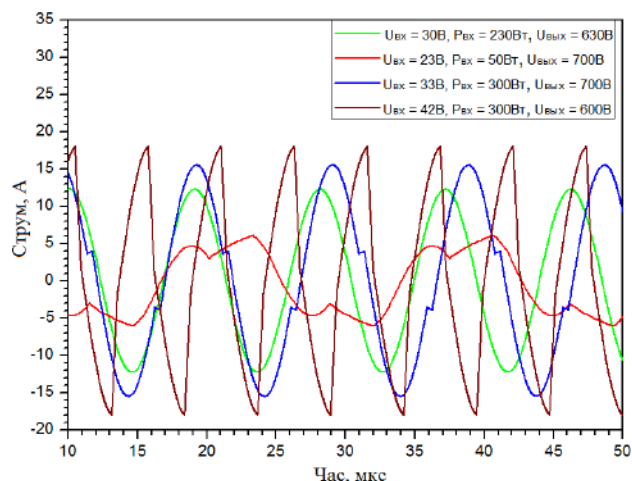


Рис. 6 - Модельна тимчасова діаграма струму дроселя

Як резонансний конденсатор застосовано паралельно з'єднані конденсатори B32652A3474J000 (250В 0,47 мкФ) з поліпропіленовим діелектриком. Як резонансна індуктивність застосований дросель B82559A4222A020 (2,2 мкГн, 43 А).

Трансформатор складається з сердечника ETD44 з магнітним зазором 0,5 мм. Вторинна обмотка складається з двох частин по 74 і 73 витка височастотного дроту ЛЕШО 14x0,1, з'єднаних послідовно. Первинна обмотка містить 7 витків височастотного дроту ЛЕПКО 175x0,1 і розташовується між двома частинами вторинної обмотки. Вимірвальна обмотка містить 7 витків дроту ПЕТВ-2 0,3.

Обговорення результатів

2.1 Результати моделювання основних параметрів теплообмінних блоків для гібридних фотоенергетичних установок

2.1.1 Висококонцентроване випромінювання

Згідно з загальними стандартними вимогами до фотоенергетичних установок для роботи з промисловим обладнанням вихідна напруга сонячної батареї (СБ) повинна становити не більше $U_{NM} = 48$ В; струм навантаження – $I_{NM} = 10,4$ А; електрична потужність, що СБ віддає у навантаження – P_{NM} до 500 Вт. Звідси, при $S_{SB} \approx 100$ см² можна розрахувати, питому електричну потужність P_{NM} , яку має віддавати у навантаження 1 см² такої СБ і котра дорівнює 5 Вт/см². Однак, поряд із цим, при максимально можливому ККД ФЕП, наприклад на основі арсеніду галію, на рівні 30%, для забезпечення необхідних параметрів на поверхню СБ має надходити світло з питомою потужністю не менше 16,7 Вт/см². А отже потужність 11,7 Вт/см² буде надлишковою і надходитиме до СБ та теплообмінника у вигляді теплової енергії, що призводитиме до суттєвого і швидкого перегрівання СБ.

Площа апертури дзеркал системи, що концентрує, $S_a \approx 2,4$ м². При потужності сонячного

випромінювання $P_s = 1000 \text{ Вт/м}^2$ енергія, яка надходить на цю площу $Q_s = 2396 \text{ Вт}$. За рахунок обрання більш якісного матеріалу для дзеркал, частка енергії, що надходить до фотоприймальної пластини після врахування коефіцієнта відбиття від дзеркал ($r_z = 0,95$), а також процесів відбиття та поглинання в системі пластина – скло, яка враховує поглинаючу здатність (τ_a) [9], маємо $Q_{s1} = r_z Q_s (\tau_a) = 1761 \text{ Вт}$ (це відповідає ефективному коефіцієнту концентрації $K_{eff} = 386$). Після перетворення частки цієї енергії в електричну енергію з коефіцієнтом корисної дії $\eta = 30\%$, що дає $Q_{s2} = 528 \text{ Вт}$ електричної енергії, в теплову енергію переходить $Q_{s3} = Q_{s1}(1-\eta) = 1233 \text{ Вт}$.

Як було показано раніше [5] для досягнення прийнятних температур СБ необхідно підвищити інтенсивність теплообміну. Для цього можна використати або збільшення площі теплообміну за рахунок використання радіатора, або спробувати використати турбулентний потік охолоджувача для збільшення коефіцієнту теплообміну [16].

На основі запропонованого теоретичного обґрунтування було розглянуто два варіанти конструкції, які схематично зображено на рисунку 7. Конструкція зображена на рис. 7, а має велику площу теплообмінника, а конструкція, зображена на рис. 7, б має великий коефіцієнт теплообміну при площі теплообмінника, близькій до площі теплоприймальної пластини.

Для розрахунку теплообмінного блоку з радіатором з великою площею теплообмінної поверхні рис. 7, а було в якості моделі обрано промисловий мідний радіатор, який використовується для охолодження елементів комп'ютерних схем. Він має наступні розміри: $91 \times 91 \times 25 \text{ мм}$, 56 пластин, відстань між якими складає 1 мм , тобто маємо 55 каналів протікання води з поперечним перетином $1 \times 20 \text{ мм}$ (враховуючи товщину верхньої пластини 5 мм), але при центральній подачі води ефективно маємо 110 каналів. При витратах охолоджувача (води) в першому замкнутому контурі 10 л/хв ($0,016 \text{ кг/с}$) швидкість потоку (w) в проміжках між пластинами складає $0,0682 \text{ м/с}$. При середній температурі охолоджуючої води $\sim 50^\circ\text{C}$ кінематична в'язкість води $\nu = 0,556 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Враховуючи ефективний діаметр $d_e = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ одержимо число Рейнольдса $Re = wd_e/\nu = 234$, що відповідає ламінарному потоку. Розрахувавши числа Гразгофа (495) і Релея (1752) визначаємо, що в обраному радіаторі при вказаних витратах охолоджувача реалізується ламінарно-в'язкий режим протікання потоку. Розрахунок коефіцієнту теплообміну між теплоносієм та пластинами радіатора дає $Nu = 1838 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{K)}$, що недостатньо для ефективного відведення тепла, а такий теплообмінник не може буди використано в фотоенергетичній установці.

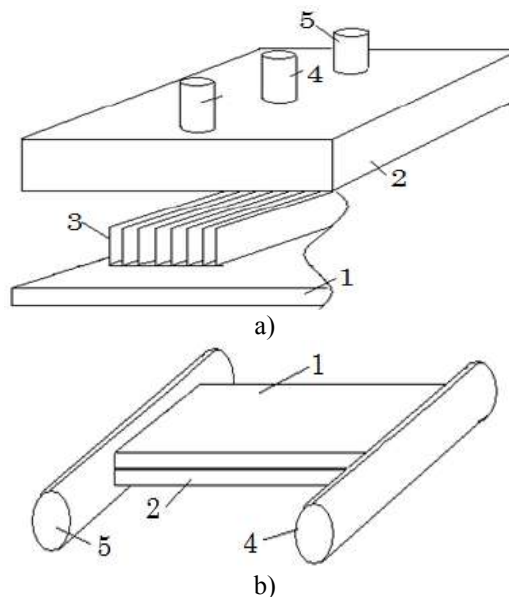


Рис. 7 - Схематичне зображення конструкцій блоку охолодження з пластинковим радіатором (а) та прямооточним з малою шириною щілини між пластинами (б): 1 – кришка блоку охолодження, 2 – корпус блоку охолодження, 3 – пластины радіатора, 4 – трубка подачі охолоджувача, 5 – трубка виведення охолоджувача

Для розрахунку теплообмінного блоку з радіатором з великим коефіцієнтом теплообміну (рис. 7, б) було запропоновано наступні розміри перетину потоку для води $1 \times 80 \text{ мм}$ при довжині 60 мм . При таких розмірах і витратах води, як і вище, швидкість потоку в проміжках між пластинами складає $1,875 \text{ м/с}$. Враховуючи ефективний діаметр $d_e = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ одержимо число Рейнольдса $Re = wd_e/\nu = 6661$, що відповідає перехідному режиму протікання потоку. Розрахунок коефіцієнту теплообміну між теплоносієм та верхньою пластиною радіатора дає $Nu = 13931 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{K)}$. Зменшення відстані між пластинами до критичних, з точки зору в'язкості, $0,5 \text{ мм}$ дозволяє збільшити швидкість потоку до $2,92 \text{ м/с}$, але при менших витратах рідини, оскільки зростає гідродинамічний опір і насос може забезпечити витрати на рівні 7 л/хв , що залишає потік в перехідному режимі протікання. При цьому $Nu = 18483 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{K)}$.

На підставі проведених розрахунків було вдосконалено базову конструкцію плаского теплообмінника з введенням до нього мікроканалів для збільшення коефіцієнту теплообміну. Блок теплообмінника виконаний у вигляді закінченого вузла. На рис. 8 зображено конструкцію радіатора,

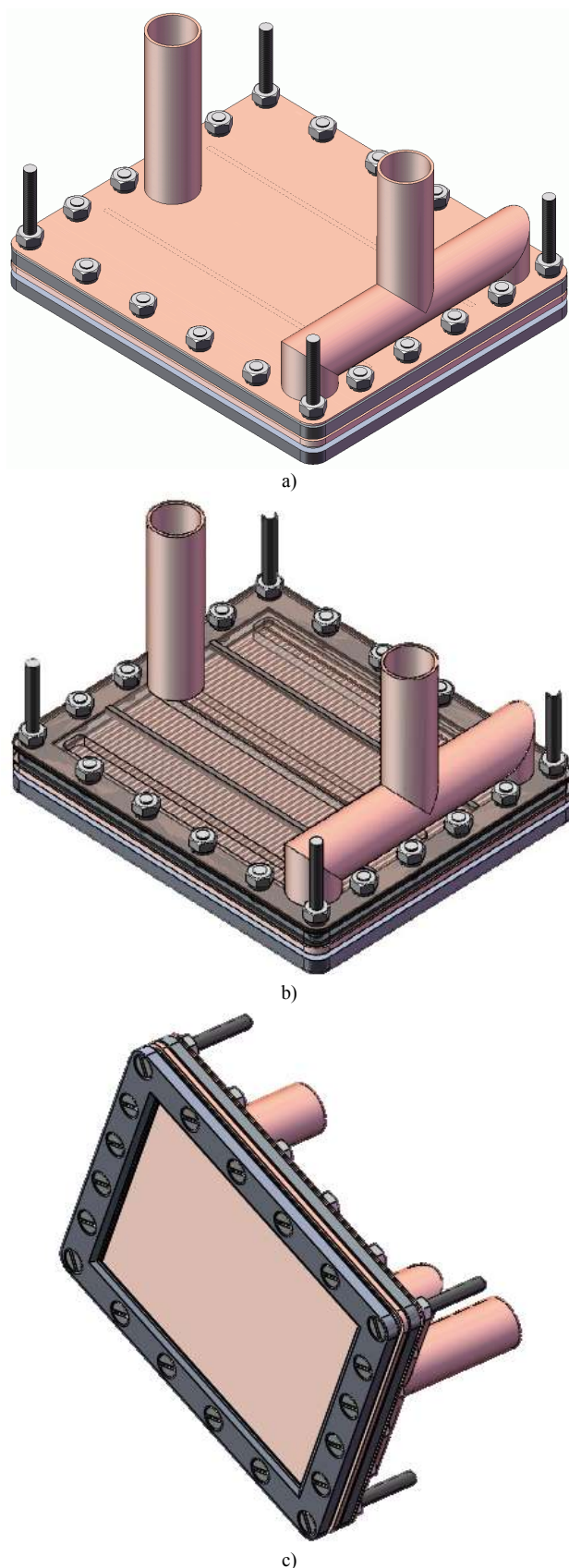


Рис. 8 - Зображення плоского теплообмінника загальне (а), поперечний переріз на мікроканали (б) та з боку теплообмінної площини (с)

який являє собою полу конструкцію. В цій конструкції передбачені колектуючі площини з трубками що подають (відводять) теплоносії, та ребра, що утворюють мікроканали для руху охолоджуючої рідини. Дно радіатора є основою для кріплення СБ, таким чином зменшується тепловий опір «поверхня-теплоносії».

З урахуванням наведеної конструкції та теоретичного обґрунтування було проведено математичне моделювання роботи такого теплообмінника при різних швидкостях руху рідини. Основними критеріями для аналізу були рівномірність охолодження поверхні та її температура при надходженні зазначеної раніше кількості тепла. Відповідні теплові картини наведено на рисунку 9.

Аналіз наведених теплових картин дозволяє зробити висновок, що вже при швидкості протікання рідини 0,3 м/с для запропонованої конструкції теплообмінника досягається достатня рівномірність охолодження поверхні (рис. 9, в). При цьому максимальна температура не перевищує 43,5 °С, чого достатньо для ефективної роботи СБ без зменшення ККД. Поряд із цим, зменшення швидкості протікання рідини призводить до втрати рівномірності охолодження та до суттєвого зростання температури поверхні до більш ніж 60 °С, що є неприпустимим.

Також слід зазначити, що необхідні параметри теплообміну досягаються при швидкості протікання 0,3 м/с, що значно менше 2,92 м/с, котрі були отримані для класичного плоского теплообмінника. При цьому подальше підвищення швидкості протікання рідини не призводить до суттєво покращення рівномірності і зниження температури, однак буде потребувати додаткових витрат енергії на створення потоку.

Зменшення ефективного потоку рідини у порівнянні з класичним плоским теплообмінником свідчить про зростання коефіцієнту теплообміну. Таке можливо лише при переході від перехідного режиму протікання рідини у класичному плоскому теплообміннику до турбулентного режиму у запропонованій конструкції. Для підтвердження зміни режиму протікання рідини було проведено математичне моделювання потоку рідини у каналах теплообмінника, картини яких наведено на рисунку 10.

Аналіз потоку рідини підтвердив протікання у турбулентному режимі, який дає максимальний коефіцієнт теплопередачі, і, як наслідок, забезпечує досягнення рівномірності охолодження та низької температури при мінімальних затратах енергії на створення потоку рідини.

2.1.2 Низькоконцентроване випромінювання

Найбільш уживаними на даний час низькоконцентрованими установками для автономного тепlopостачання є установки на базі сонячних теплових колекторів які в той же час потребують зовнішнього джерела електроенергії для живлення електронних керуючих компонентів та циркуляційного насоса на рівні 100 Вт, що не дозволяє в повній мірі вважати такі установки автономними.

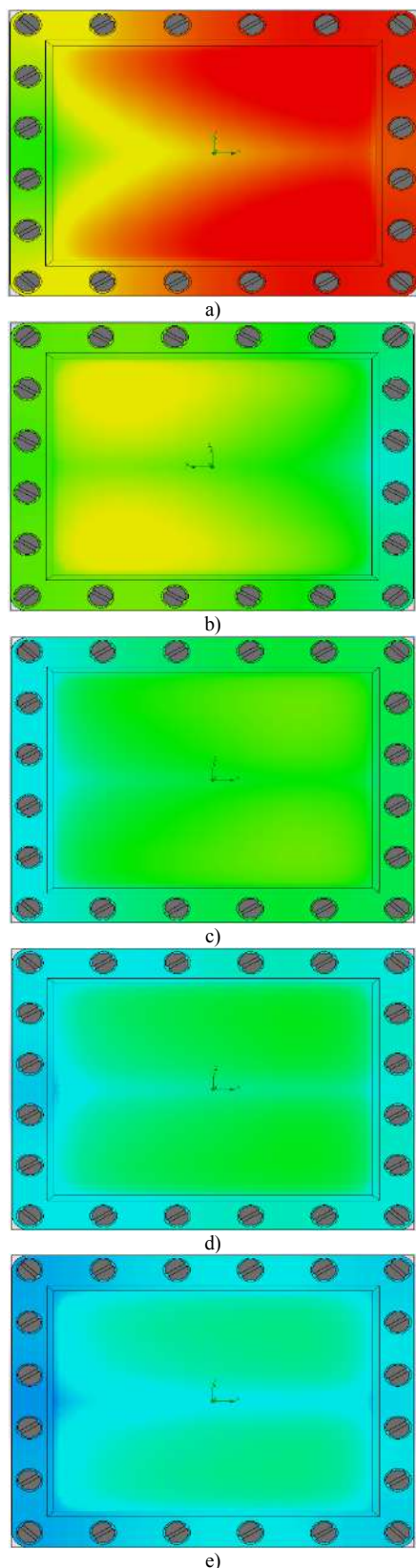


Рис. 9 - Теплові картини теплообмінника при наступних умовах моделювання: $a - w = 0,1$ м/с, максимальна температура поверхні $T_{max} = 63,25$ °C; $b - w = 0,2$ м/с, $T_{max} = 48,27$ °C; $c - w = 0,3$ м/с, $T_{max} = 43,38$ °C; $d - w = 0,5$ м/с, $T_{max} = 39,18$ °C; $e - w = 1,0$ м/с, $T_{max} = 35,72$ °C

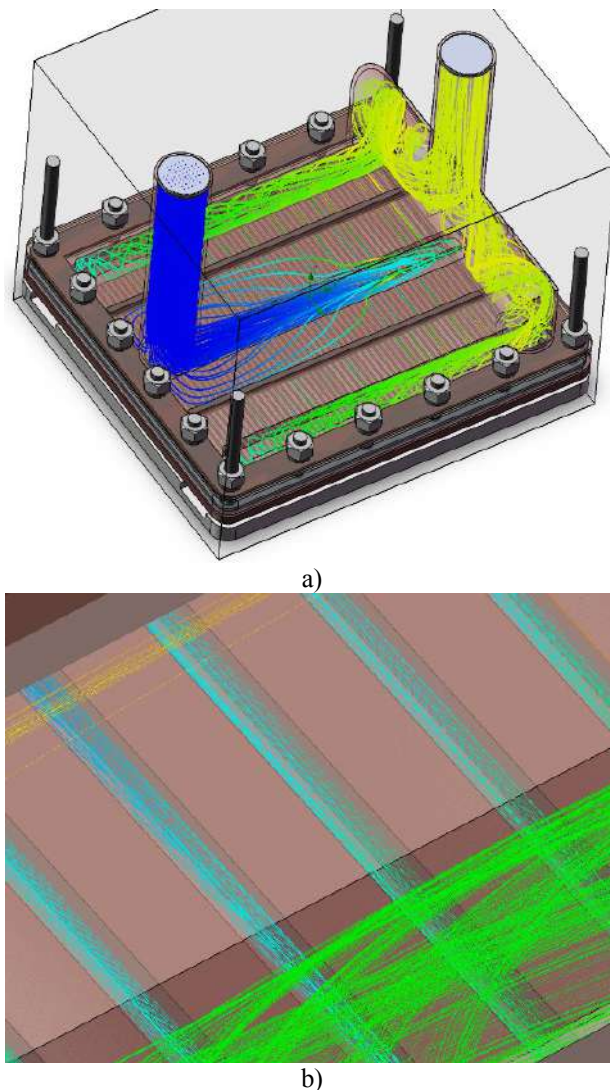


Рис. 10 - Зображення картин моделювання потоку рідини у теплообміннику в цілому (a) та у його мікроканалах (b)

Одним з шляхів вирішення даної проблеми є поєднання в одній установці сонячної батареї та теплового колектору. Гібридні сонячні колектори здатні виробляти електроенергію і теплову енергію одночасно і являють собою конструкцію у якій поєднані фотоелектрична панель і тепловий сонячний колектор [17]. Такі гібридні термофотоенергетичні установки зазвичай базуються на СБ на основі монокристалічного кремнію і у їх вихідних характеристиках значно переважає електрична складова. Крім того СБ на основі монокристалічного кремнію внаслідок властивостей матеріалу мають інтенсивне поглинання ближньої довгохвильової компоненти сонячного випромінювання із довжиною хвилі більше 1000 нм. Таке поглинання є фотоелектрично неефективним і призводить до паразитного нагріву СЕ та зниження ефективності роботи теплової частини такої гібридної установки. Це викликає необхідність в організації ефективного тепловідведення від СБ до теплообмінника крізь

проміжні термоінтерфейси, що призводить до ускладнення конструкції установки та збільшення її вартості. Через це, а також дороговизну власне СБ на основі монокристалічного кремнію гібридні термофотоелектричні модулі мають ціну на рівні 1200 долл/модуль. В той же час максимум поглинання гнучких тонкоплівкових СБ на основі системи CdS/CdTe зосереджений у діапазоні 400-800 нм, а для ближньої інфрачервоної компоненти вони є практично прозорими. Тому використання таких СБ у складі гібридних фотоенергетичних установок забезпечить вільне надходження до теплообмінника установки довгохвильової компоненти сонячного випромінювання, та ефективну генерацію теплової енергії. Розроблені на даний час гнучкі СБ на основі системи CdS/CdTe характеризуються рекордною масопотужністю характеристикою 2,5 кВт/кг та ККД на рівні 10-11% [18]. Використання у електричній частині гібридної установки гнучких тонкоплівкових СБ на основі системи CdS/CdTe виготовлених на поліімідній підкладці дозволить монтувати такі СБ шляхом наклеювання на захисне скло безпосередньо на фотоприймальній поверхні стандартних сонячних теплових колекторів ціна яких не перевищує 130 долл/модуль. Типова фотоенергетична установка складається з 4-5 колекторів з площею фотоприймальної поверхні на рівні 2 м² кожен, забезпечує опалення приміщення площею до 200 м² та підігрів води на рівні 300 л/добу і оснащення таких колекторів вказаних сонячною батареєю на основі гнучких тонкоплівкових СБ з вищевказаними вихідними параметрами забезпечить вироблення близько 200 Вт електричної потужності, що є цілком достатнім для забезпечення власних потреб термофотоенергетичної установки.

Додатковою перевагою є можливість зниження температури СБ, за рахунок охолодження СБ, розміщених на фотоприймальній поверхні колектору теплоносієм використовуваним в тепловій частині такої установки. Як відомо, при підвищенні температури фотоелемента, ефективність вироблення електроенергії знижується тому додаткове охолодження сонячних елементів дозволить підвищити їх ефективність.

На підставі запропонованої математичної моделі було проведено ряд модельних експериментів із різними параметрами, а саме товщиною пластини (від 0,5мм до 3мм) та швидкістю потоку теплоносія (від 0,1м/с до 1,0м/с) у системі. Ключовою задачею було знайти оптимальний баланс між цими параметрами, рівномірністю теплообміну і собівартістю системи.

Опорним експериментом було дослідження процесів теплообміну у пластині класичного плоского однотрубного теплового колектору для її використання у складі гібридної фотоенергетичної установки. Характерні результати дослідження наведено на рисунку 11.

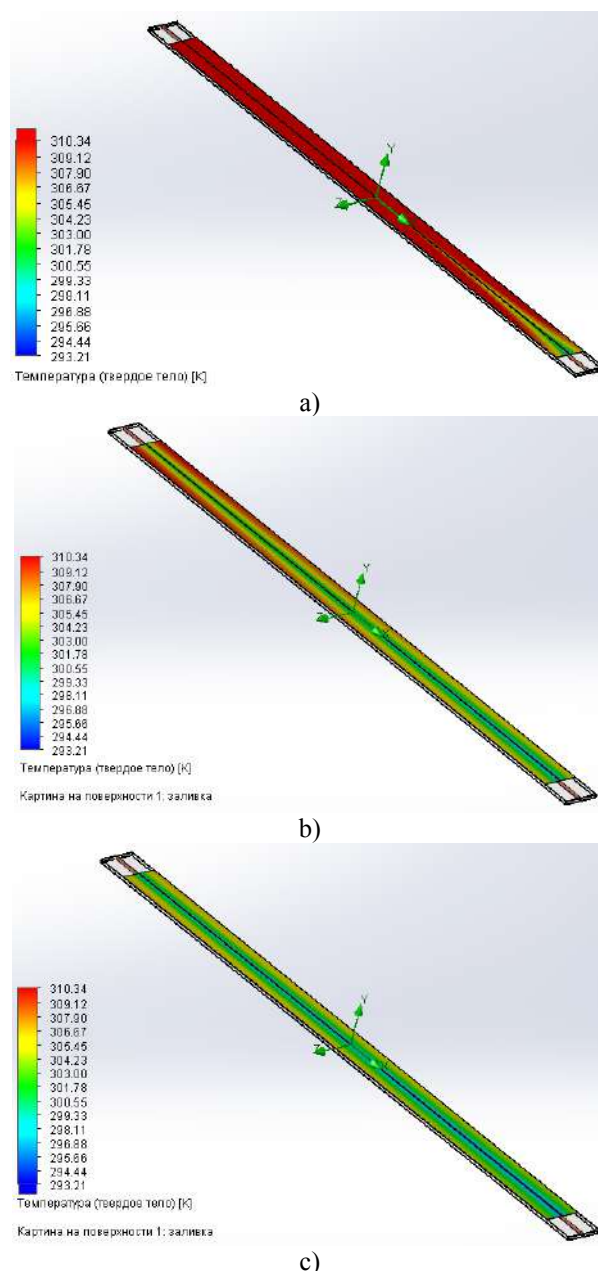


Рис. 11 - Теплові картини плоского однотрубного теплообмінника при наступних умовах моделювання: $a - w = 0,2 \text{ м/с}$, максимальна температура поверхні $T_{\max} = 37,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $b - w = 0,4 \text{ м/с}$, $T_{\max} = 35,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $c - w = 0,8 \text{ м/с}$, $T_{\max} = 30,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$

За отриманими результатами спостерігається залежність, що зі збільшенням товщини пластини та збільшенням швидкості потоку розподіл температур на поверхні стає більш рівномірним (різниця температур по поверхні пластини не перевищує 4-5 $^{\circ}\text{C}$). Однак основний недолік полягає у тому, що для досягнення швидкості потоку теплоносія більше за 0,6 м/с необхідні суттєві витрати потужності на циркуляційний насос, а при збільшенні товщини пластини теплообмінника більше ніж 2мм її використання буде недоцільним за масою та собівартістю.

Виходячи з цього було проведено вдосконалення системи сонячного колектору таким чином, щоб теплообмін між пластиною теплообмінника та теплоносієм проходив через більш щільне розміщення труб. Зазначене має дозволити більш рівномірно розподіляти тепло без необхідності використання високих швидкостей теплоносія та великих товщин пластини теплообмінника. Характерні результати проведеного дослідження при параметрах, аналогічних до рис. 11, наведено на рис. 12.

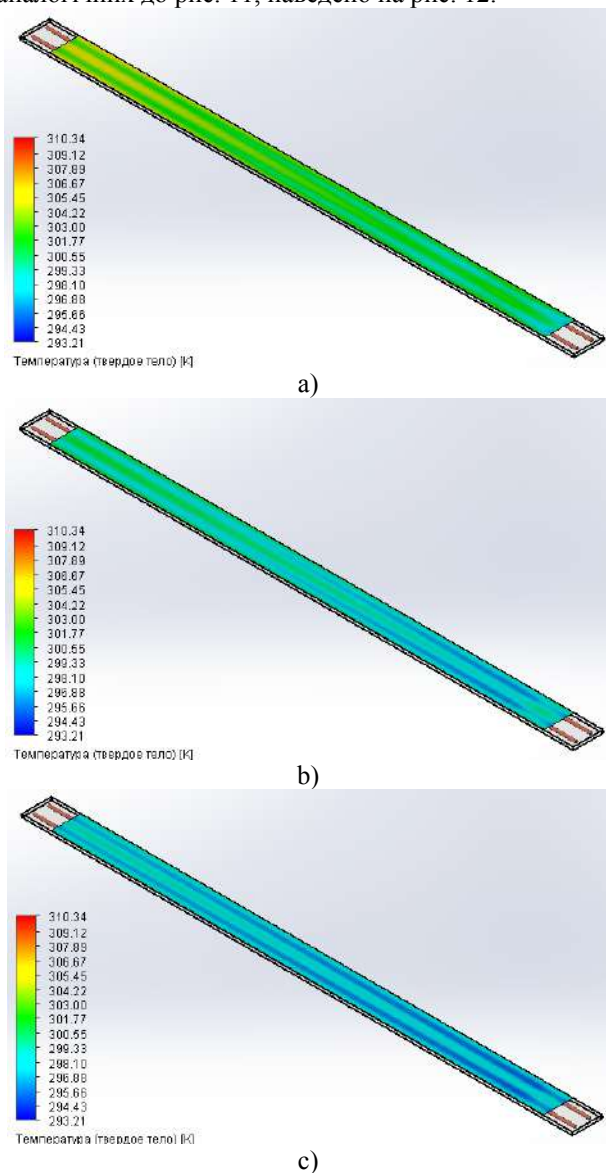


Рис. 12 - Теплові картини плоского двотрубного теплообмінника при наступних умовах моделювання: а – $w = 0,2$ м/с, максимальна температура поверхні $T_{max} = 27,7$ °C; б – $w = 0,4$ м/с, $T_{max} = 25,5$ °C; в – $w = 0,8$ м/с, $T_{max} = 23,1$ °C

Аналіз теплових картин плоского теплообмінника, наведених на рис. 11 та 12, дозволяє зробити висновок, що двотрубний теплообмінник має більш адаптовані для роботи с тонкоплівковою СБ режими роботи. Для двотрубної конструкції

теплообмінника необхідна робоча температура і рівномірність охолодження поверхні досягаються вже при швидкості протікання рідини 0,4 м/с (рис. 12, б). При цьому максимальна температура не перевищує 25,5 °C, чого достатньо для ефективної роботи СБ без зменшення ККД. Використання двотрубної теплообмінної пластини дозволило зменшити швидкість протікання теплоносія від 1,0 м/с для однотрубної пластини до 0,3 м/с, що знизило потужність циркуляційного насоса у 5 разів. При цьому, як і у випадку висококонцентраційного теплообмінника, подальше підвищення швидкості протікання рідини не призводить до суттєво покращення рівномірності і зниження температури.

2.2 Реалізація вузлів теплообмінних блоків для гібридних фотоенергетичних установок

Як зазначалося раніше [5], розроблена гібридна фотоенергетична установка на основі багатоперехідних кремнієвих СЕ з вертикальними діодними комірками має багато переваг. Але недоліки, виявлені на етапі впровадження, виявилися суттєвими щодо промислового виробництва таких установок, пов'язані з обмеженими обсягами виробництва багатоперехідних кремнієвих СЕ. Разом з тим в даний час відбулося різке зростання обсягів виробництва і, як наслідок, істотне зниження вартості багатоперехідних СЕ на основі структур InGaP/InGaAs/Ge, обумовлений включенням в виробничий цикл численних підприємств КНР. Вони відрізняються стабільною роботою в умовах концентрованого випромінювання, і, головне, мають робочу температуру, що досягає 70 градусів. Останнє істотно знижує вимоги до системи охолодження, дозволяючи спростити і здешевити її конструкцію. Важливою особливістю конструкції подібних СЕ є виконання металізації тильного і фронтального струмознімальних електродів з срібла, що дозволяє легко здійснювати комутацію СЕ, а також їх фіксацію на радіаторній пластині фотоенергетичного модуля методом пайки низькотемпературним припоєм.

У зв'язку з вищевикладеним, перспективним видається заміна в конструкції фотоенергетичного модуля сонячної батареї на основі кремнієвих СЕ батареєю з відповідним чином скомбованими СЕ на основі структури InGaP/InGaAs/Ge. Проведені роботи спрямовані на одночасну реалізацію в рамках запропонованого конструктивного рішення електричного між'єднання окремих СЕ у батареї і ефективного теплового контакту СЕ до радіаторної пластини фотоенергетичного модуля.

В якості діелектричного теплопровідного шару був обраний шар Al_2O_3 , зважаючи на легкість його отримання шляхом електрохімічного анодування алюмінію і його високу механічну та діелектричну міцність. Проведені на тестових пластинках алюмінію експерименти дозволили визначити оптимальний спосіб отримання діелектричного шару Al_2O_3 , до складу якого входять такі основні стадії [19]:

1. Промивка у дистильованій воді.
2. Хімічне знежирення у водному розчині:

- карбонат натрію Na_2CO_3 (технічний, ГОСТ 5100-85) – 50 г/л;
- тринатрійфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (технічний, ГОСТ 201-76) – 50 г/л;
- сульфенол $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S}$ (ТУ 07510508.135-98) – 0,5 г/л.

Знежирення при температурі розчину 60-65 °С протягом 60 сек.

3. Промивка у дистильованій воді.

4. Хімічне травлення та поліровка алюмінієвої пластини у водному розчині гідроксиду натрію NaOH (ЧДА, ГОСТ 4328-77) 80 г/л.

Травлення при температурі розчину 60-60 °С протягом 6 хвилин.

5. Промивка у дистильованій воді.

6. Анодування у 20% водному розчині сірчаної кислоти H_2SO_4 (ЧДА, ГОСТ 4204-77) при температурі 2-5 °С протягом 30 хвилин при густині струму 20, 200 або 500 mA/cm^2 .

7. Промивка у дистильованій воді.

8. Зарощування пор у шарі Al_2O_3 шляхом викип'ячування у воді при температурі 98-100 °С протягом 30 хвилин.

За викладеним вище способом було отримано шість серій зразків, що відрізнялися умовами отримання: зразки серій №1 та №2 отримані при густині струму анодування 20 mA/cm^2 , зразки серій №3 та №4 - 200 mA/cm^2 , зразки серій №5 та №6 - 500 mA/cm^2 . Зразки серій №2, №4 та №6 додатково піддавалися викип'ячуванню для зарощування пор [19].

Я зазначалося раніше [20], внаслідок великої різноманітності поліморфних і гідратних форм оксиду алюмінію анодний Al_2O_3 має змінний склад. Експериментальні дані свідчать про те, що анодний Al_2O_3 являє собою рентгеноаморфну тверду речовину, що складається з гідратованого оксиду алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, де $n=0\div3$, розвинена внутрішня поверхня якого адсорбує аніони і катіони використаного електроліту.

Для дослідження та вибору оптимального режиму осадження були проведені рентгендіфрактометричний аналіз та мікроскопія досліджуваних зразків серій №1-№6 за допомогою растрового тунельного мікроскопу РЕМ-106 (збільшення у 100-10000 разів) та металографічного мікроскопу Sigeta MM-700 (збільшення у 10-100 разів).

На рисунку 13 наведено мікроскопічні знімки, отримані за допомогою мікроскопу Sigeta MM-700, характерні досліджуваним серіям зразків.

На рисунку 14 наведено мікроскопічні знімки зразків із зарощеними порами, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106.

На рисунку 15 наведено рентгендіфрактограму шару Al_2O_3 , характерну для серій досліджуваних зразків із зарощеними порами.

Аналіз наведеної рентгендіфрактограми свідчить про відсутність кристалічної фази, а вся плівка являє собою рентгеноаморфну тверду речовину. Дослідження мікроскопічних знімків дозволяє зробити

висновок, що найбільшу товщину діелектричного шару можна отримати при збільшенні густини струму в електрохімічній комірці до 500 mA/cm^2 . Однак при таких струмах на мікроскопічних знімках (рис. 14) спостерігаються тріщини від 0,5 до 5 μm , що призводить до втрати діелектричних властивостей шару. Тому оптимальним є режим отримання бар'єрного шару при густині струму не більше 20-40 mA/cm^2 (зразки серії №2).

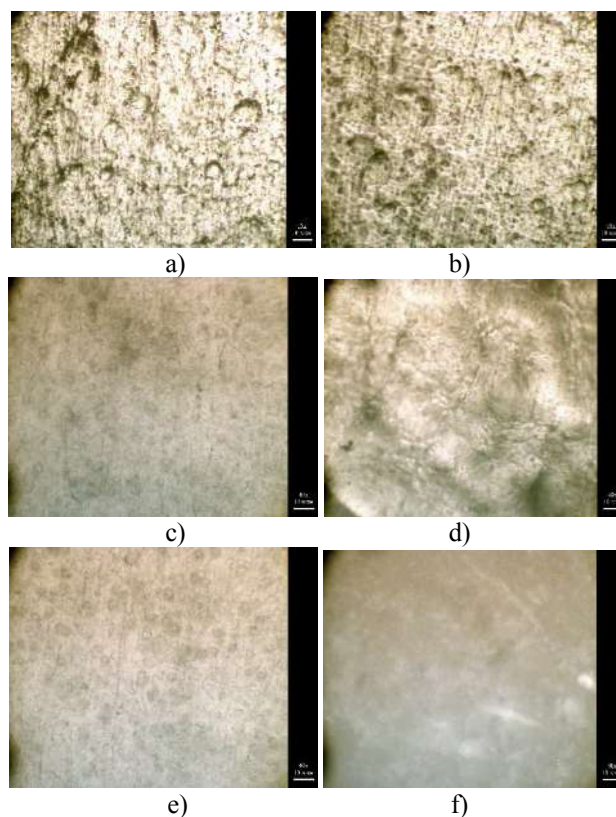


Рис. 13 - Мікроскопічні знімки зразків серії №1-№6 (a-f), отримані за допомогою мікроскопу Sigeta MM-700 при збільшенні у 40 разів

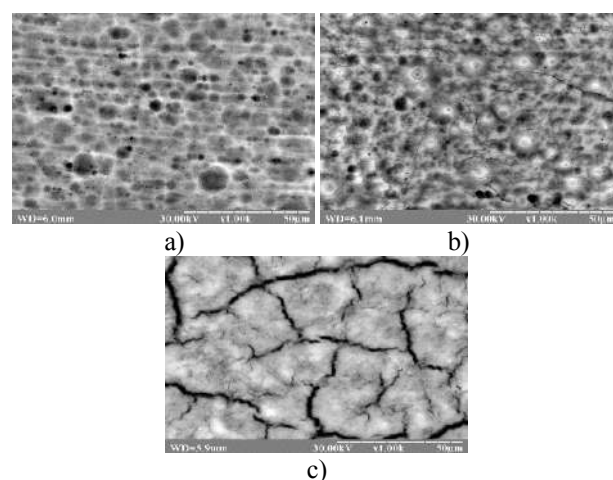


Рис. 14 - Мікроскопічні знімки зразків серії №2, №4 та №6 (a - c), отримані за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106 при збільшенні у 1000 разів

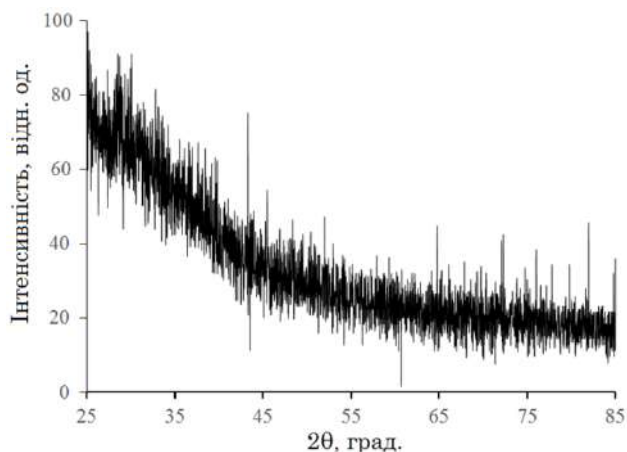


Рис. 15 - Характерна рентгендифрактограма шару Al_2O_3 для серії досліджуваних зразків із зарощеними порами

Подальше дослідження електричного опору отриманих шарів Al_2O_3 зразків серії №2 показало, що електричний опір таких шарів складає не менше 1 кОм. Зазначене може бути обумовлене недостатністю герметизації пор при викип'ячуванні, через які відбувається шунтування шару.

Шляхом аналізу літературних джерел, було запропоновано використання оксиду цинку для герметизації пор у шарі Al_2O_3 . Для реалізації зазначеного рішення було сформовано структуру $Al/Al_2O_3/ZnO$. В роботі шари ZnO осаджувалися методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі в вакуумній установці ВУП-5М. Мішень для розпилювання представляє собою спресовану механічну суміш дрібнодисперсійних порошків In_2O_3 та SnO_2 напівпровідникової чистоти зі вмістом 90 ваг. % In_2O_3 та 10 ваг. % SnO_2 . В якості пристрою, що розпилює використовувався магнетрон з діаметром 40 мм та магнітною індукцією 0,1 Тл. Довжина розрядного проміжку, що є зазором між магнетроном і підкладкою, складала 70 мм. Питома потужність магнетрону складала 0,2 Вт/см². Температура підкладки варіювалась від 20 °С до 500 °С. Вихідний залишковий тиск у вакуумній камері, який створювався дифузійним насосом, складав $3 \cdot 10^{-5}$ Тор, робочий тиск аргон-повітряної суміші в процесі розпилення варіювався в діапазоні значень $(2,1-2,6) \cdot 10^{-2}$ Тор за рахунок зміни швидкості натікання аргону в вакуумну камеру, газування та натікання повітря.

Мікроскопічний аналіз поверхні зразків з причини малої товщини шару ZnO не виявив змін у морфології поверхні шару відносно зображених на рисунках 13 та 14.

Дослідження електричного опору отриманих шарів Al_2O_3/ZnO на поверхні алюмінію показало, що електричний опір таких шарів складає більше 2 кОм. Зазначений електричний опір є достатнім для ефективного монтажу СЕ на поверхні радіаторної пластини без суттєвих втрат енергії, що ними виробляється.

Площини контактної металізації поверх діелектричного шару формувалися термовакуумним напиленням металічних плівок через виготовлену з нержавіючої сталі маску з відповідною геометрією для розміщення СЕ. Серія експериментів, проведених на тестових пластинах, які були покриті діелектричним шаром показали, що оптимальним варіантом створення металізації є використання двошарової системи, яка складається з шару хрому завтовшки 0,15 мкм, який забезпечує високу адгезію металічної плівки до діелектричного покриття та шару міді, завтовшки близько 2 мкм, який забезпечує можливість пайки зразків СЕ до такої металізації (рис. 16). Напилення відбувалось в установці ВУП-4 при вакуумі 2×10^{-5} Па, підкладка перед напиленням прогрівалася до 110 °С, час напилення з вольфрамових випаровувачів становив 30 секунд для хрому та 360 секунд для міді.

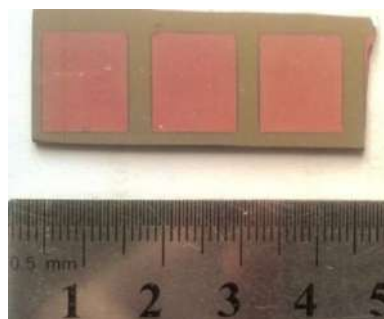


Рис. 16 - Фрагмент тестової пластини алюмінію після нанесення двошарової Cr/Cu контактної металізації на поверхню діелектричного шару Al_2O_3/ZnO

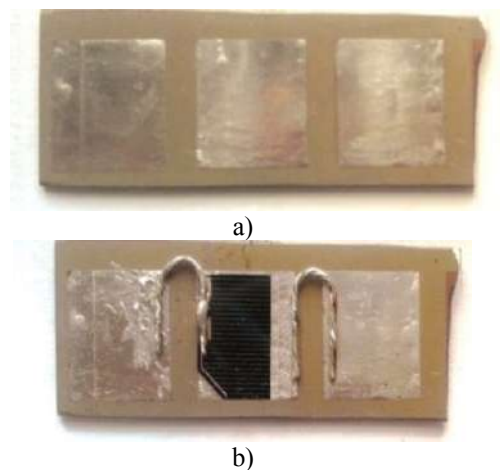


Рис. 17 - Металізація, покрита низькотемпературним припоєм (а) та металізація після припайки фрагмента тестового СЕ на основі структури $InGaP/InGaAs/Ge$ і комутаційних провідників (б)

Дослідження можливостей пайки до сформованих плівкових шарів здійснювалось шляхом прогріву пластини з нанесеною металізацією електропіччю до температури 150 °С з наступним лужінням металізації низькотемпературним

малооловянистим припоєм (рис. 17, а) і пайкою до такої поверхні комутаційних провідників і тестових зразків СЕ (рис. 17, б).

Проведенні експерименти з пайки до нанесених шарів показали, що при мінімізації часу витримки плівкових шарів міді на повітрі суттєвого окислення не відбувається і можлива ефективна низькотемпературна пайка таких шарів з використанням нейтральних флюсів, наприклад каніфолі.

Дослідження вихідних параметрів тестових зразків СЕ на основі структури InGaP/InGaAs/Ge до і після пайки не виявило суттєвого впливу даного технічного процесу на параметри таких пристроїв.

2.3 Розробка принципової електричної схеми DC-DC перетворювача

На рисунку 18 представлена функціональна схема DC-DC перетворювача. Напряга фотоелектричного модуля надходить на вхід DC-DC перетворювача. Формування параметрів перетворювача і перемикавання транзисторів здійснюється за допомогою цифрового мікроконтролера МС. Сигнал керування на затвори транзисторів VT1 – VT4 надходить з МС через драйвери Dr.1 – Dr.4. Транзистори в межах кожного плеча моста перемикаються синхронно. Живлення драйверів і мікроконтролера здійснюється через стабілізований знижуючий перетворювач постійної напруги власних потреб. МС вимірює вихідний сум ФЕМ за допомогою шунта R3 і підсилювача, вихідної напруги ФЕМ через дільник на резисторах R1 – R2. МК на виходах G1 та G2 формує два протифазних меандри для перемикавання транзисторів з необхідною частотою і час затримки між перемикаваннями діагоналей моста («мертвий» час). Напряга середньої точки напівмоста транзисторів VT1 та VT2 використовується при визначенні адаптивного «мертвого» часу (мінімально достатнього) для максимальної ефективності перетворювача, через дільник на резисторах R4 та R5 поступає в компаратор МС. Додаткова обмотка трансформатора N3, підключена до випрямного мосту VD1, служить для контролю вихідної напруги і, спільно з сигналом напруги середньої точки напівмоста, бере участь в алгоритмі детектування наближення до ємнісного характеру струму резонансного LLC кола. Детектування наближення до ємнісного характеру струму резонансного кола вкрай необхідно при запуску перетворювача, а також при відносно різких змінах величини напруги на вихідному перетворювачі – мережі постійного струму 600 В – 700 В.

Резонансне LLC коло утворене дроселем L1, конденсатором C1 і трансформатором T1. Резонансна індуктивність включає в себе індуктивність дроселя L1 та індуктивність розсіювання трансформатора T1. Вихідна напруга з трансформатора надходить на випрямляч, утворений доданими мостом VD2 і конденсатором C3. Вихідна напруга випрямляча є вихідною напругою перетворювача.

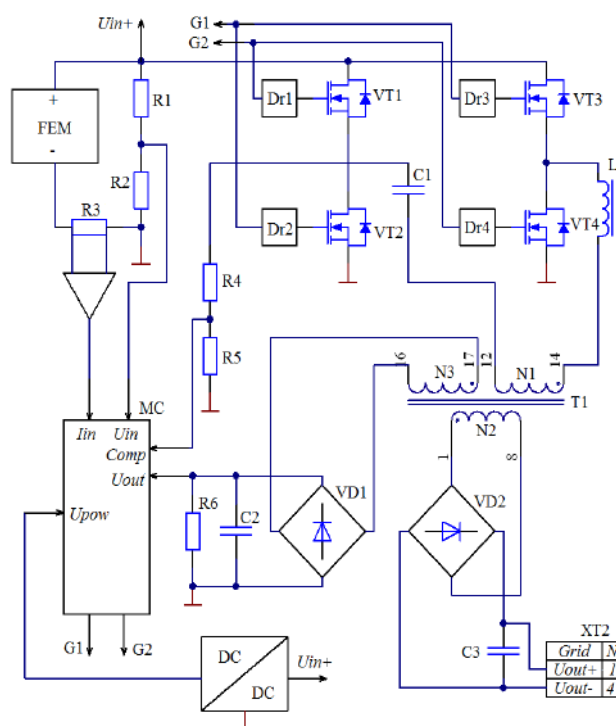


Рис. 18 - Функціональна електрична схема DC-DC перетворювача

Відстеження точки максимальної потужності ФЕМ здійснюється мікроконтролером за алгоритмом «Збурення і спостереження» [21]. Мікроконтролер обчислює вхідну потужність перетворювача, далі на невелику величину змінює вхідний опір зміню частоти комутації транзисторів, внаслідок чого змінюється вхідна напруга і обчислює потужність, якщо потужність збільшується – контролер продовжує змінювати напругу в цьому ж напрямку, поки потужність не перестане збільшуватися. Цифрове керування перетворювачем дозволяє здійснювати алгоритм відстеження точки максимальної потужності «Збурення і спостереження», формування адаптивного «мертвого» часу, детектування струму ємнісного характеру в навантаженні моста. За допомогою мікроконтролера стає можлива реалізація інформаційної кабельної або бездротової мережі, наприклад, RS-485 або ZigBee, для моніторингу параметрів ФЕМ та перетворювачів, надання оперативної інформації про несправності, тощо.

Перетворювач складається з трьох функціональних блоків A1-A3, представлених на рис. 19.

Джерело живлення власних потреб (ДВП) призначене для формування стабілізованої напруги живлення 3,3 В і напруги живлення драйверів транзисторів перетворювача 12 В. ДВП складається з двох послідовних каскадів понижуючих імпульсних перетворювачів постійної напруги без гальванічної розв'язки. ДВП має високу ефективність і стабілізує вихідну напругу в широкому діапазоні вхідної напруги.

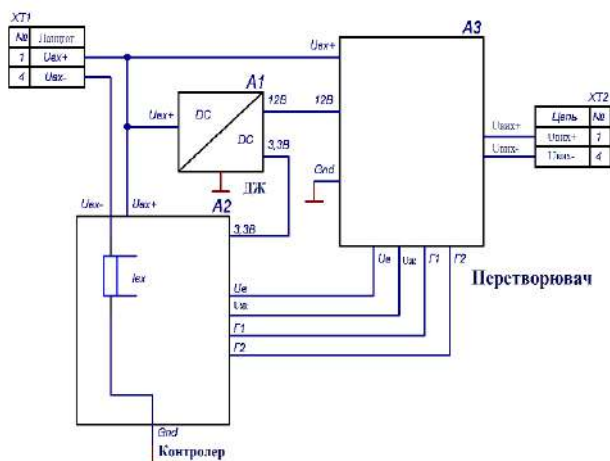


Рис. 19 - Принципова електрична схема DC-DC перетворювача

Контролер. В якості мікроконтролера використовується 32 розрядний ARM Cortex M-4. Сигнали зворотного зв'язку після перетворення рівнів і фільтрації надходять в АЦП мікроконтролера. Сигнал струму з шунта посилюється диференціальним підсилювачем до необхідного рівня і далі надходить в АЦП. На мікросхемі DA6 виконане джерело опорної напруги АЦП. Компаратори виконані на швидкодіючих інтегральних мікросхемах LMV7235M5. Сигнали керування транзисторами надходять до кола G1 та G2 на входи драйверів.

Перетворювач складається з: чотирьох транзисторів MOSFET VT1 – VT4; двох драйверів напівмоста на мікросхемах DA7, DA8; конденсаторів кола живлення; резонансного кола RLC на дроселі L4, трансформатора T1, конденсаторів C46, C47; сигнального випрямляча на діодах VD – VD12; вихідного випрямляча на діодах VD13 – VD16 і конденсаторів C52, C53. В якості транзисторного моста застосовані високошвидкісні MOSFET транзистори з низьким зарядом затвора і опором відкритого каналу 2,8 мОм. У вхідному випрямлячі застосовані діоди на основі карбіду кремнію, що дозволяє помітно підвищити ефективність в області частот перемикання транзисторів вище значення резонансної частоти, за рахунок відсутності втрат на зворотне відновлення діодів на основі карбіду кремнію.

4. Реалізація DC-DC перетворювача

На рисунку 20 приведено створений на основі запропонованої схеми DC-DC перетворювачів для безпосередньої установки на гібридні фотоенергетичні модулі, що дозволяє істотно збільшити ефективність перетворення вироблюваної ними енергії.

Висновки

1. Проведено теоретичні розрахунки та моделювання теплообмінних процесів при перетворенні сонячної енергії в теплообмінних блоках для фотоенергетичних установок.



Рис. 20 - Розроблений і виготовлений DC-DC перетворювач

2. Запропоновані найбільш ефективні теплообмінники з реалізацією в них турбулентного потоку рідини, котрий дозволяє досягти коефіцієнту теплопередачі на рівні 18 кВт/(м²·К).

3. На підставі проведених розрахунків розроблено вдосконалений теплообмінний блок з мікроканалами та проведено уточнення вимог до технічних характеристик фотоенергетичної установки на його основі. Також розроблено оптимізований плоский тепловий колектор для використання у складі гібридних фотоелектричних систем.

4. У роботі запропоновано теплопровідний діелектричний контакт для сонячних елементів фотоенергетичної установки на основі плівкової структури Al₂O₃/ZnO/Cr/Cu. Визначено оптимальні режими отримання зазначених шарів, ключовим з яких є отримання бар'єрного бездефектного шару оксиду алюмінію. Проведено експериментальну апробацію зазначеної структури, котра підтвердила можливість використання таких шарів для створення сонячної батареї на основі елементів із структурою InGaP/InGaAs/Ge для шібридної фотоенергетичної установки з охолодженням.

5. Розроблено регульований резонансний перетворювач, що дозволяє домогтися високих значень ефективності перетворення електричної енергії для фотоелектричної станції на основі гібридних фотоелектричних модулів. Складність визначення оптимальних параметрів резонансного ланцюга для застосування в DC-DC перетворювачі з широким діапазоном вхідних і вихідних робочих характеристик є перешкодою для застосування резонансного перетворення. Застосування комп'ютерного моделювання та алгоритму з численними ітераціями значно полегшує розрахунок оптимальних значень характеристик резонансного LLC контуру.

Список літератури

1. Jones, A. D. A thermal model for photovoltaic systems / A. D. Jones, C. P. Underwood // *Solar Energy*. – 2001. – Vol. 70 – Issue 4. – P. 349-359. – doi: 10.1016/S0038-092X(00)00149-3.
2. Tuomiranta, A. Validation of thermal models for photovoltaic cells under hot desert climates / A. Tuomiranta, P. Marpu, S. Munawwar, H. Ghedira // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 57. – P. 136-143. – doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.017.
3. Розроблення фотоенергетичної установки на основі багатоперехідних кремнієвих сонячних елементів з вертикальними діодними комітками. Звіт про НДР (заключний; № держреєстрації 0111U007628) / Керівник Є.І. Сокол (Харків: НТУ «ХПІ»: 2012).
4. Стребков, Д. С. Матричные солнечные элементы / Д. С. Стребков // Монография в 3-х томах. Том 1. – М.: ГНУ ВИЭСХ, 2009 – 120 с.
5. Сокол, Е. И. Физико - технические особенности и предельные практические возможности фотоенергетического модуля нового поколения на территории Украины / Е. И. Сокол, В. Р. Копач, Р. В. Зайцев и др. // *Відновлювана енергетика*. – 2011. – № 2(25). С. 18-28.
6. Reddy, K. S. Heat Transfer Modeling and Analysis of Solar Thermo-Chemical Reactor for Hydrogen Production from Water / K. S. Reddy, D. Premkumar, T. S. Vikram // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 57. – P. 570-579. – doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.211.
7. Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen - a review / A. Steinfeld // *Solar Energy*. – 2005. – Vol. 78. – Issue 5. – P. 603-615. – doi: 10.1016/j.solener.2003.12.012.
8. Modi, A. A review of solar energy based heat and power generation systems / A. Modi, F. Buhler, J.G. Andreasen, F. Haglind // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 67. – P. 1047-1064. – doi: 10.1016/j.rser.2016.09.075.
9. Исаченко, В. П. Теплопередача / В. П. Исаченко, В. А. Осипов, А. С. Сукомел // М.: Энергоиздат, 1981 – 488 с.
10. Михеев, М. А. Основы теплопередачи / М. А. Михеев // М.-Л.: Госэнергоиздат, 1960 – 208 с.
11. Shokri, R. Investigation of particle-laden turbulent pipe flow at high-Reynolds-number using particle image/tracking velocimetry (PIV/PTV) / R. Shokri, S. Ghaemi, D. S. Nobes, R. S. Sanders // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2017. – Vol. 89. – P. 136-149. – doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.06.023.
12. Мелёшин, В. Управление транзисторными преобразователями электроэнергии / В. Мелёшин, Д. Овчинников // М.: «Техносфера», 2011. – 576 с.
13. Розанов, Ю. К. Силовая электроника в системах с нетрадиционными источниками электроэнергии / Ю. К. Розанов, Н. Н. Баранов, Б. М. Антонов, Е. Н. Ефимов, А. В. Соломатин // *Электричество*. – 2002. – №3. – С.20-28.
14. Gu, Yi. A simple structure of LLC resonant DC-DC converter for multi-output applications / Yi. Gu, L. Hang, H. Chen, Z. Lu // *Applied Power Electronics Conference and Exposition*. – 2005. – Vol.3. – P.1485-1490. – doi: 10.1109/APEC.2005.1453229.
15. Abdel-Rahman, S. Resonant LLC converter: Operation and Design 250W 33Vin 400Vout Design Example / S. Abdel-Rahman // *Infinion Technologies Application Note AN 2012-09 V1.0*, 2012.
16. Shirvan, K. M. Enhancement of heat transfer and heat exchanger effectiveness in a double pipe heat exchanger filled with porous media: Numerical simulation and sensitivity analysis of turbulent fluid flow / K. M. Shirvan, R. Ellahi, S. Mirzakhani, M. Mamourian // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 109. – Part A. – P. 761-774. – doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.116.
17. Капралов, А. И. Рекомендации по применению жидкостных солнечных коллекторов / А. И. Капралов // М.: ВИНТИ, 1988.
18. Хрипунов, Г. С. Плівкові сонячні елементи NaCl/ITO/CdTe/Cu/Au / Г. С. Хрипунов // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Vol. 6. – № 1. – P. 153-156.
19. Мельников, П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельников // М.: Машиностроение, 1991 – 384 с.
20. Напольский, К. С. Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого Al₂O₃ / К. С. Напольский // Под ред. А.Р. Кауля. – М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2008. – 211 с.
21. Freeman, D. Introduction to photovoltaic systems maximum power point tracking. Texas Instruments Application Report SLVA446, 2010.

Bibliography (transliterated)

1. Jones, A. D., Underwood, C. P. A thermal model for photovoltaic systems. *Solar Energy*, 2001, 4(70), 349-359, doi: 10.1016/S0038-092X(00)00149-3.
2. Tuomiranta, A., Marpu, P., Munawwar, S., Ghedira, H. Validation of thermal models for photovoltaic cells under hot desert climates. *Energy Procedia*, 2014, 57, 136-143, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.017.
3. Development of the energy picture settings based on multijunction solar cells with silicon-governmental vertical diode cells. Report on R & D (state registration number 0111U007628) / Director E. Sokol (Kharkov: NTU "KPI", 2012).
4. Strebkov, D. S. Matrichnye solnechnye elementy: Monografija v 3-h tomah. Tom 1 – Moscow, GNU VIESH Publ., 2009, 120 p.
5. Sokol, E. I., Kopach, V. R., Zaitsev, R. V. et al. Fiziko - tekhnicheskiye osobennosti i predel'nyye prakticheskiye vozmozhnosti fotoyenergeticheskogo modulya novogo pokoleniya na territorii Ukrainy. *Renewable energy*, 2011, 2(25), 18-28.
6. Reddy, K. S., Premkumar, D., Vikram, T. S. Heat Transfer Modeling and Analysis of Solar Thermo-Chemical Reactor for Hydrogen Production from Water. *Energy Procedia*, 2014, 57, 570-579, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.211.
7. Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen - a review. *Solar Energy*, 2005, 5(78), 603-615, doi: 10.1016/j.solener.2003.12.012.
8. Modi, A., Buhler, F., Andreasen, J. G., Haglind, F. A review of solar energy based heat and power generation systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67, 1047-1064, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.075.
9. Isachenko, V. P., Osipov, V. A., Sukomel, A. S. Teploperedacha - Moscow: Energoizdat, 1981, 488 p.
10. Mikheyev, M.A. Osnovy teploperedachi – Moscow-Leningrad: GosEnergoIzdat, 1960, 208p.
11. Shokri, R., Ghaemi, S., Nobes, D. S., Sanders, R. S. Investigation of particle-laden turbulent pipe flow at high-Reynolds-number using particle image/tracking velocimetry

- (PIV/PTV). *International Journal of Multiphase Flow*, 2017, **89**, 136-149, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.06.023.
12. **Melyoshin, V., Ovchinnikov, D.** Upravlenie tranzistornymi preobrazovatelyami elektroenergii - Moscow, Technosfera Publ., 2011. 576 p.
13. **Rozanov, Yu. K., Baranov, N. N., Antonov, B. M., Efimov, E. N., Solomatin, A. V.** Silovaya elektronika v sistemah s netraditsionnymi istochnikami elektroenergii. *Electricity*, 2002, **3**, 20-28.
14. **Gu, Yi., Hang, L., Chen, H., Lu, Z.** A simple structure of LLC resonant DC-DC converter for multi-output applications. *Applied Power Electronics Conference and Exposition*, 2005, **3**, 1485-1490, doi: 10.1109/APEC.2005.1453229.
15. **Abdel-Rahman, S.** Resonant LLC converter: Operation and Design 250W 33Vin 400Vout Design Example. Infineon Technologies Application Note AN 2012-09 V1.0, 2012.
16. **Shirvan, K. M., Ellahi, R., Mirzakhani, S., Mamourian, M.** Enhancement of heat transfer and heat exchanger effectiveness in a double pipe heat exchanger filled with porous media: Numerical simulation and sensitivity analysis of turbulent fluid flow. *Applied Thermal Engineering*, 2016, **109**, Part A, 761-77, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.116.
17. **Kapralov, A. I.** Rekomendacii po primeneniiu zhidkostnykh solnechnykh kolektorov - M.: VINITI, 1988.
18. **Khrypunov, G. S.** Plivkovi sonyachni elementy NaCl/ITO/CdTe/Cu/Au. *Fizika i himia tverdogo tila*, 2005, **1(6)**, 153-156.
19. **Mel'nikov, P. S.** Spravochnik po galvanopokrytiyam v mashynostroenii - M.: Mashynostroenie, 1991 – 384 p.
20. **Napol'skiy, K. S.** Sintez prostranstvenno uporyadochennykh metal-oksidnykh nanokompozitov na osnove poristogo Al₂O₃. Pod red. A.R. Kaulia. – M.: MGU, 2008. – 211 p.
21. **Freeman, D.** Introduction to photovoltaic systems maximum power point tracking. Texas Instruments Application Report SLVA446, 2010.

Відомості про авторів (About authors)

Зайцев Роман Валентинович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», в.о. завідувача кафедрою фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики; м. Харків, Україна; e-mail: zaitsev.poman@gmail.com.

Roman Zaitsev –Ph. D., Acting Head of Department, Materials for Electronica and Solar Cells Department, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine; e-mail: zaitsev.poman@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Зайцев, Р. В. Розробка гібридних модулів для сонячних установок / **Р. В. Зайцев** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С.165-181. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.24.

Please cite this article as:

Zaitsev, R. Hybrid module development for solar system. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 165–181, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.24.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Зайцев, Р. В. Разработка гибридных модулей для солнечных установок / **Р. В. Зайцев** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53(1274). – С.165-181. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.24.

АННОТАЦІЯ В работе рассматриваются особенности подбора теоретических основ и математическое моделирование тепловых процессов в теплообменном блоке для комбинированных фотоэнергетических установок. По результатам моделирования проведено совершенствование и разработка высокоэффективных теплообменных блоков. Апробация предложенных блоков подтвердила их высокую эффективность за счет реализации турбулентного режима протекания теплоносителя. Разработана принципиальная электрическая схема регулируемого мостового резонансного повышающего преобразователя с цифровым управлением, которая обеспечивает надежность работы, быстрое и точное нахождение точки максимальной мощности и эффективность преобразования до 0,956.

Ключевые слова: теплообменный блок; теплоноситель; солнечная батарея; комбинированная фотоэнергетическая установка; повышающий преобразователь

Поступила (received) 01.12.2017

УДК 621.396.677

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.25

USE OF PLASMA TECHNOLOGIES FOR THE PROTECTION OF RADIOELECTRONIC MEANS FROM THE INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC RADIATION

A. SOTNIKOV¹, M. YASECHKO²

¹ Leading Senior Research Associate of Scientific Center of Air Forces of Ivan Kozhedub Kharkiv National Air Force University Kharkiv, UKRAINE

² Senior Lecturer of the Department of armament radio troops Ivan Kozhedub Kharkiv National Air Force University Kharkiv, UKRAINE

*email: maxnik8888@gmail.com

ABSTRACT The urgency of the improvement of methods and means of protection of radio electronic means (REM) due to the development and application of high-power electromagnetic radiation (EMR) generators with ultrashort pulses duration (UPD) is substantiated. It is pointed out that it is possible to solve the problem of REM protection by the complex application of plasma technologies using gaseous and modified solid-state media.

By analyzing the known achievements in the field of developing effective methods and creating protection facilities for REM, a number of unresolved problems in the field of creation of plasma protection technologies have been determined.

The technique of solving the formulated problems is presented and the main relations are obtained to determine the expediency of using the proposed technology in the interests of the REM integrated protection from the powerful EMR UPD.

A relation is made for the breakdown criterion in a gaseous plasma medium that relates the value of the breakdown field to the concentration of charged particles determined by the ionization source. The structure of a solid-state plasma medium is described, which can be used as a protective shield. The order of finding the REM screening coefficient is shown, based on the determination of the distribution function of charged particles for finding the main macroscopic properties of plasma by solving the kinetic equation of the Lenard-Balescu equation. A relation is given for the damping coefficient of an electromagnetic wave in solid-state plasma. Numerical estimates are presented in the form of graphs showing the possibility of using plasma technology to protect the REM from a powerful EMR through possible channels of penetration. The discussion of the obtained results is presented and it is indicated on the possibility and prospects of using the proposed technology for REM protection, especially with limitations on the weight dimensions of protection devices.

Keywords: radio electronic means; electromagnetic radiation; ultrashort pulse duration; plasma protection technologies; gaseous and solid-state plasma media; hexaferrite inclusions.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

A. M. СОТНИКОВ¹, М. Н. ЯСЕЧКО²

¹ Ведущий научный сотрудник научного центра Воздушных Сил Харьковского национального университета Воздушных Сил им. Ивана Кожедуба Харьков, УКРАИНА

² Старший преподаватель кафедры вооружения радиотехнических войск Харьковского национального университета Воздушных Сил им. Ивана Кожедуба Харьков, УКРАИНА

АННОТАЦИЯ Обоснована актуальность совершенствования методов и средств защиты радиоэлектронных средств (РЭС), обусловленная разработкой и применением генераторов мощного электромагнитного излучения (ЭМИ) с ультракороткой длительностью импульсов (УКДИ). Указано на возможность решения проблемы защиты РЭС на основе комплексного применения плазменных технологий с использованием газообразных и модифицированных твердотельных сред.

Путем анализа известных достижений в области разработки эффективных методов и создания средств защиты РЭС определен круг не решенных задач в области создания плазменных технологий защиты.

Указаны возможные пути решения сформулированных задач. Приведены соотношения для предварительной оценки и определения целесообразности использования предлагаемой технологии в интересах комплексной защиты РЭС от мощного ЭМИ УКДИ. В частности, приведено соотношение для критерия пробоя в газообразной плазменной среде, связывающее величину пробойного поля с концентрацией заряженных частиц газообразной среды, определяемой источником ионизации. Приведена простейшая структура твердотельной плазменной среды, которая может стать

базовой для разработки защитного экрана. Указан порядок нахождения коэффициента экранирования РЭС, основанный на определении функции распределения заряженных частиц для нахождения основных макроскопических свойств плазмы путем решения кинетического уравнения Ленарда–Балеску. Приведено соотношение для коэффициента затухания электромагнитной волны в твердотельной плазме. Приведены численные оценки, показывающие возможность применения плазменной технологии для защиты РЭС от мощного ЭМИ по возможным каналам проникновения. Представлено обсуждение полученных результатов и указано на возможность и перспективность применения предлагаемой технологии для защиты РЭС, особенно при ограничениях на весогабаритные характеристики устройств защиты.

Ключевые слова: радиоэлектронные средства; электромагнитное излучение; ультракороткая длительность импульса; плазменные технологии защиты; газообразные и твердотельные плазменные среды; гексаферритовые включения.

Introduction

Development, creation and use of generators with a radiation power of the order of and more than 1 GW with pulse duration of 10^{-9} to 10^{-15} seconds necessitates the further development of methods and devices for the protection of radio electronic means. This is due to the possibility of both accidental and deliberate (as a result of terrorist acts) use of such generators, which can lead to the REM disruption at considerable distances. At the same time, the threat of REM serviceability disruption is usually created when electromagnetic radiation (EMR) interacts with antennas, communication lines, conductors and radioelements of equipment. This interaction leads to the transformation of the electromagnetic field into voltages and currents.

The most vulnerable to the EMR influence are the REM elements directly connected to the antenna output, to the cables and conductors. In addition to these elements, the cables themselves are exposed to impulse voltages, which in certain cases can damage their insulation and cause a short circuit between its cores and the sheath. The most dangerous in terms of its impact on radio electronic equipment (REE) is a powerful EMR of the ultrashort pulse duration (UPD) [1].

Proceeding from this, the problem of ensuring the durability and reliability of modern REM to the impact of powerful EMR of ultrashort pulse duration acquires a pronounced systemic character.

REE features, as a protection object, determine the requirements for the applied protective devices, which must:

- have high speed;
- not influence the characteristics of the protected radio facilities;
- have stability of characteristics in a wide range of temperatures under the action of damaging EMR factors;
- have ability to quickly restore its electrical strength in conditions of multiple exposure to EMR;
- have overall dimensions and weight smaller than the overall dimensions and mass of the protected equipment.

An analysis of the capabilities of the methods and means of protection developed to date has shown that they do not fully meet the requirements for the REM protection.

The issues of development of methods and means for REM protection from the impact of a powerful EMR have been devoted to a significant number of publications. So in [2] for the first time the radioisotope-

plasma technology of creation of absorbing materials for REM protection from EMR is proposed. However, the results of the studies do not take into account the possibility and necessity of controlling the electrophysical properties of the material by changing its magnetic permeability. In [3], the results of creating a number of multilayer materials that ensure the EMR absorptio in the frequency range 8-80 GHz are more than 10 dB. In [4], an approach is proposed to evaluate the effect of structural inhomogeneities of an electromagnetic shield on its protective properties. In [5], studies of composite materials based on hexaferrite and barium aluminates are carried out. The possibility of effective protection of biological and technical objects from EMR in the frequency range 70 - 90 GHz is shown. In [6], the results of the investigation of the interaction of EMP with matter are presented. In [7], the frequency dependences of the dielectric and magnetic permeabilities of composite radio materials, which are a mixture of nano-sized powders of ferroelectrics and ferrites, are given. In [8], the possibility of changing the electromagnetic characteristics of composite radio materials by adding a ferroelectric to a ferromagnetic material is shown. In [9], broadband absorbing coatings are proposed that provide for the absorption of EMR more than 10 dB in the frequency range 8-80 GHz. In [10], the structure of broadband coatings using a semiconductor matrix with radioisotope inclusions is considered. In [11], the generator of switching aperiodic impulses of superhigh voltage for tests of electric strength of isolation of technical objects is considered. In [12], the issue increase the accuracy of calculating the parameters to be standardized earthing devices of operating electrical installations.

Thus, despite a wide range of ongoing research in the development of effective methods and the creation of means for REM protection from the impact of a powerful EMR, there is no protection technology. In turn, the protection technology should provide a unified methodological position for solving the problem of reducing the level of electromagnetic field intensity affecting the REM. The solution of the existing problem is proposed on the basis of the complex application of plasma protection technologies using gaseous and modified solid-state media.

The aim of the work: assessment of the possibility of using plasma media for complex REM protection from the impact of a powerful pulsed EMR.

To achieve this aim, the following research objectives are solved:

- assessment of the possibility of using gaseous

plasma media to REM protection by the main reception channels and cable penetration channels;

- evaluation of the possibility of using solid-state plasma media with the use of hexaferrite inclusions in the dielectric matrix as protective shields of the REM cases.

The aim of the work

The aim of the work: assessment of the possibility of using plasma media for complex REM protection from the impact of a powerful pulsed EMR.

To achieve this aim, the following research objectives are solved:

- assessment of the possibility of using gaseous plasma media to REM protection by the main reception channels and cable penetration channels;

- evaluation of the possibility of using solid-state plasma media with the use of hexaferrite inclusions in the dielectric matrix as protective shields of the REM cases.

Main part

The basic idea of using a gaseous plasma medium for the REM protection is use of ionization source and to create conditions for the appearance of a breakdown in an ionized medium. As a result, the EMR does not penetrate into the subsequent cascades or into the enclosure. Under the EMR influence, it closes in an ionized environment with high conductivity and prevents further penetration. After the termination of the EMR action, the conductivity of the gaseous plasma is sharply reduced, and the REM continues to operate in the normal mode.

The solution of the problem of assessing the possibility of using gaseous plasma media to REM protection by the main reception channels and cable penetration channels is based on the Krook model

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + V \frac{\partial f_a}{\partial x} + \frac{q_a}{m_a} \left(E + \frac{V \times B}{C} \right) \frac{\partial f_a}{\partial V} = \frac{f_a(x, V, t) - f_{a_0}}{\tau_a}, \quad (1)$$

where q_a – the particle charge; m_a – the particle mass.

The Crook model allows to determine:

- distribution function f_a , necessary for estimating the main macroscopic layers of the ionized medium;

- establish a connection with the intensity of the electromagnetic field;

- determine the conditions of ignition and the occurrence of breakdown.

The value of the breakdown field E_b is taken to be the value at which the maximum plasma concentration in the perturbed region is equal to the critical value n_{cr} , and corresponds to the frequency at which the spectrum has a maximum:

$$4\pi n_{cr} e^2 / m_e = (2\pi / \tau_p)^2.$$

The breakdown criterion has the form:

$$\ln \frac{n_{cr}}{n_{e_0}} = \frac{a \tau_p}{2\pi} \int_0^{\theta_m} \varepsilon(\theta) d\theta + (b + \nu_a) \tau_m \quad (2)$$

where τ_m – the time at which $n_e = n_{cr}$, $\theta_m = \tau_m 2\pi / \tau_p$

Investigation of the use of solid-state plasma as protective shields is based on the material with the following structure

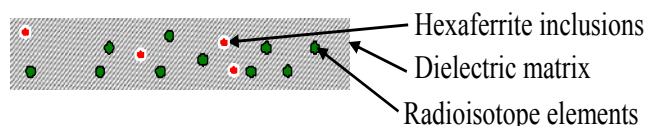


Fig. 1– Structure of the protective material

The dielectric matrix contains both hexaferrite inclusions and radioisotope elements. The first are necessary for controlling the magnetic permeability of the shield, the latter for creating a non-equilibrium state of the electronic subsystem with the aim of increasing the dielectric losses. The state of a solid-state ionized medium is described by the Lenard-Balescu kinetic equation. In the case of a gaseous plasma medium, this equation makes it possible to determine the distribution function and the finding of frequency-dependent dielectric, magnetic permeabilities. This, in turn, makes it possible to determine the EMR damping rate γ/ω through the parameters of the medium

$$\frac{\gamma}{\omega} = 0.5 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(k/k_{dq})^3} \exp\left(-\frac{3}{4} (k_{dq}/k)^2\right) \quad (3)$$

where k – the wave vector; k_{dq} – the Debye wave vector.

Results

1. The case of a gaseous plasma medium. The dependence of the logarithm of the ratio of electron densities to the pulse amplitude for different pulse durations, obtained using (1), is shown in Fig. 2

It is established that the breakdown intensity of the electric field depends on the initial concentration of electrons in the discharge volume and the EMR duration. When the ratio of the critical concentration to the initial concentration is changed only by a factor of 5 and the air pressure is 750 mm Hg, the breakdown strength of the field decreases from 30 kV/m to 20 kV/m. With an increase in the pulse duration by an order of magnitude, the breakdown field strength is reduced by a factor of 5 $\lg n_{cr}/n_{e0} = 20$. As the EMR duration is increased by a factor of 10, the breakdown strength of the electric field decreases by a factor of 3.

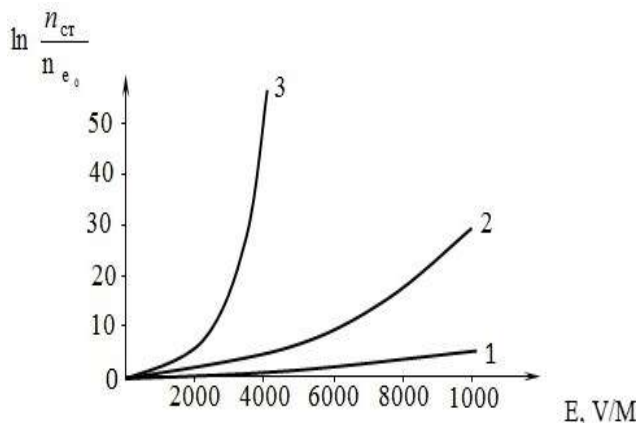


Fig. 2 – Dependence of the logarithm of the ratio of the electron density to the electric field strength for times: 1 - 0.01; 2 - 0.1; 3 - 1 in fractions of the pulse duration $\tau_p = 3$ ns

2. The case of a solid-state plasma medium. The dependence of the EMR damping γ/ω on the non-equilibrium parameter is shown in Fig. 3.

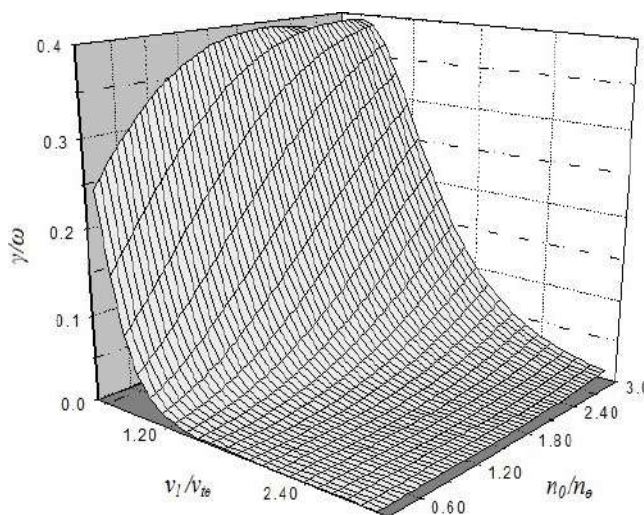


Fig. 3 – Dependence of EMR damping on the non-equilibrium parameter of solid-state plasma

In accordance with (3) for the intensity of the radioisotope source of $70 \mu\text{Cu}/\text{cm}^2$, due to the non-equilibrium properties of solid-state plasma, the EMR damping coefficient can reach values of the order of 70 dB.

Conclusions

1. The performed theoretical evaluations testify to the principle possibility of using the proposed technologies for creation of means for REM protection from the EMR influence. The choice of the required initial electron concentration in the gaseous plasma leads to a decrease in the breakdown field strength.

Consequently, when creating the necessary initial electron concentration inside the waveguide or between the walls of the case and the cable braiding, a real possibility of REM protection from the impact of powerful EMR appears.

2. The use of a solid-state plasma medium as a shielding material by selecting the intensity of the radioisotope source, as well as the number of layers of the dielectric matrix, allows controlling the absorbing properties of the material. The promising nature of the proposed technology lies in the possibility of its integrated use to protect against possible penetration channels, with limitations on the weight dimensions of protection devices.

Bibliography

1. **Балюк, Н. В.** Мощный электромагнитный импульс: воздействие на электронные средства и методы защиты / **Н. В. Балюк, Л. Н. Кечиев, П. В. Степанов** — М.: ООО «Группа ИТД», 2007. — 478 с.
2. **Vorobiov, O.** Development of radioisotopic-plasmatechnology for the protection of radio electronic means from powerful electromagnetic radiation [Text] / **O. Vorobiov, V. Savchenko, A. Sotnikov, V. Tarshin, T. Kurtseitov** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. — 2017. — Vol. 1, № 5 (85). — P. 16-22. — doi: 10.15587/1729-4061.2017.91642.
3. **Skoblikov, O.** Shielding Properties of Conductive Shells Exposed to Electromagnetic Impulse of Lightning [Electronic resource] / **O. Skoblikov, V. Knyazev** // International Conference on Lightning Protection (ICLP'2012). — Vienna. — 2012. — P. 1—8.
4. **Махно, С. Н.** Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом: некоторые направления развития исследований и перспективы практического использования [Текст] / **С. Н. Махно, П. П. Горбик** // *Поверхность*. — 2010. — Вып. 2(17). — С. 14—18.
5. **Barsova, Z. V.** Chemistry and technology of magnetite and barium-containing composite materials on its basis [Text] / **A. Tajirov, I. V. Cwhanovskaya, Z. V. Barsova, N. G. Huoykha** // *European Science and Technology: materials of the II international research and practice conference*, — 2012. — Vol. II, May 9th–10th, 2012. — P. 80—87.
6. **Fazaeli, R.** Microwave Absorption Properties of Low Density Polyethylene-Cobalt Ferrite Nanocomposite [Text] / **R. Fazaeli, R. Eslami-Farsani, H. Targhagh** // *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. — 2015. — Vol. 9, No. 12. — P. 1450—1453.
7. **Liu, T.** The hierarchical architecture effect on the microwave absorption properties of cobalt composites [Text] / **T. Liu, P. H. Zhou, J. L. Xie, L. J. Deng** // *J. Appl. Phys.* — 2011. — Vol. 110. — P. 1–4. — doi: 10.1063/1.3622144.
8. **Петров, В.** Исследование радиопоглощающих свойств материалов на основе наноструктур [Текст] / **В. Петров, Г. Николайчук, С. Яковлев, Л. Луцев** // *Компоненты и технологии*. — 2008. — № 12. — С. 141—146.

9. **Mazov, I. N.** Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure [Text] / **I. N. Mazov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov and ot.** // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. — 2010. — Vol. 18. — P. 505—515.
10. **Сотніков, О. М.** Розробка структури матеріалу захисних екранів радіоелектронних засобів озброєння і військової техніки від впливу потужних електромагнітних випромінювань ультракороткої тривалості імпульсу / **О.М. Сотніков, А.В. Крижний, О.М. Воробійов** // *Труди Університету. — К.: Національний університет оборони України*. — 2013. — № 6 (120). — С. 187-191.
11. **Коліушко, Г. М.** К вопросу повышения точности расчета нормируемых параметров заземляющих устройств действующих электроустановок / **Г. М. Коліушко, Д. Г. Коліушко, С. С. Руденко** // *Електротехніка і електромеханіка*. — 2014. — 4. — С. 65-70. — doi: 10.20998/2074-272x.2014.4.13.
12. **Баранов, М. И.** Генератор коммутационных аperiodических импульсов сверхвысокого напряжения для испытаний электрической прочности изоляции технических объектов / **М. И. Баранов, Г. М. Коліушко, В. И. Кравченко** // *Приборы и техника эксперимента*. — 2013. — №6. — С. 30-35. — doi: 10.1134/s0020441213050126.
- directions of development of researches and prospect of the practical use]. *Poverhnost*, 2010, **2**(17), 14-18.
5. **Tajirov, A., Cwhanovskaya, I. V., Barsova, Z. V., Iluoykha, N. G.** Chemistry and technology of magnetite and barium-containing composite materials on its basis. *European Science and Technology: materials of the II international research and practice conference*. Wiesbaden (Germany), 2012, 80-87.
6. **Fazaeli, R., Eslami-Farsani, R., Targhagh, H.** Microwave Absorption Properties of Low Density Polyethylene-Cobalt Ferrite Nanocomposite. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 2015, **9**(12), 1450-1453.
7. **Liu, T., Zhou, P. H., Xie, J. L., Deng, L. J.** The hierarchical architecture effect on the microwave absorption properties of cobalt composites. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 1-4. — doi: 10.1063/1.3622144.
8. **Petrov, V., Nikolaychuk, G., Yakovlev, S., Lutsev, L.** Issledovanie radiopogloschayuschih svoystv materialov na osnove nanostruktur [Research of radiopogloschayuschih properties of materials on the basis of nanostructures]. *Komponentyi i tehnologii*, 2008, 141-146.
9. **Mazov, I. N., Kuznetsov, V. L., Moseenkov, S. I.** Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*, 2010, **18**, 505-515.
10. **Sotnikov, O. M., Krizhnyi, A. V., Vorobyov, O. M.** Rozrobka strukturi materialu zahisnih ekraniv radioelektronnih zasobiv ozbroennya i viyskovoyi tehniki vid vplivu potuzhnyh elektromagnitnih viprominyuvan ultrakortkoyi trivalosti impulsu [Development of structure of material of protective screens of radio electronic facilities of armament and military techniques from influence of powerful electromagnetic radiations of ultra-short pulsewidth]. *Trudu Universitetu*, 2013, **6**(120), 187-191.
11. **Baranov, M. I., Koliushko, G. M., Kravchenko, V. I.** A switching aperiodic superhigh-voltage pulse generator for testing the electric strength of insulation of technical objects. *Instruments and Experimental Technique*, 2013, **56**, no.6, 653-658. — doi: 10.1134/s0020441213050126.
12. **Koliushko, G. M., Koliushko, D. G., Rudenko, S. S.** On the problem of increasing computation accuracy for rated parameters of active electrical installation ground grids. *Electrical engineering & electromechanics*, 2014, **4**, 65-70. — doi: 10.20998/2074-272x.2014.4.13.

Bibliography (transliterated)

Сведения об авторах (About authors)

Alexander Sotnikov – doctor of technical sciences, professor, Kharkiv National University of Air Forces named after. Ivan Kozheduba, Leading Researcher of the Air Force Research Center; Kharkov, Ukraine; e-mail: alexsot@ukr.net.

Сотніков Александр Михайлович – доктор технічних наук, професор, Харківський національний університет Воздушних Сил ім. Івана Кожедуба, ведучий научний співробітник наукового центру Воздушних Сил; г. Харків, Україна; e-mail: alexsot@ukr.net.

Maksim Yasechko – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Lecturer of the Department of armament radio troops, Kharkiv National Air Force University, Kharkiv, Ukraine; e-mail: maxnik8888@gmail.com.

Ясечко Максим Николаевич – кандидат технічних наук, Харківський національний університет Воздушних Сил ім. Івана Кожедуба, старший преподаватель кафедри озброєння радіотехнічних військ; г. Харків, Україна; e-mail: maxnik8888@gmail.com.

Please cite this article as:

Sotnikov, A., Yasechko, N. Use of plasma technologies for the protection of radioelectronic means from the influence of electromagnetic radiation. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 182–187, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.25.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сотников, А. М. Использование плазменных технологий для защиты радиоэлектронных средств от воздействия электромагнитных излучений / **А. М. Сотников, М. Н. Ясечко** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С.182-187. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.25.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сотников, О. М. Використання плазмових технологій для захисту радіоелектронних засобів від впливу електромагнітних випромінювань / **О. М. Сотников, М. М. Ясечко** // *Вісник НТУ «ХПИ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 182-187. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.25.

АНОТАЦІЯ Обґрунтовано актуальність вдосконалення методів і засобів захисту радіоелектронних засобів (РЕЗ), обумовлена розробкою і застосуванням генераторів потужного електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з ультракороткою тривалістю імпульсів (УКДІ). Зазначено на можливість вирішення проблеми захисту РЕЗ на основі комплексного застосування плазмових технологій з використанням газоподібних і модифікованих твердотільних середовищ.

Шляхом аналізу відомих досягнень в області розробки ефективних методів і створення засобів захисту РЕЗ визначено коло невирішених завдань в області створення плазмових технологій захисту.

Ключові слова: радіоелектронні засоби; електромагнітне випромінювання; ультракоротка тривалість імпульсу; плазмові технології захисту; газоподібні і твердотільні плазмові середовища; гексаферритове включення.

Поступила (received) 08.11.2017

ЗМІСТ

ЕНЕРГЕТИКА, МАШИНОБУДУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Пилипенко С. В. Мінімізація величини вісьових зусиль на станах ХПТ	5
Пустовой Д. С., Чеберячко І. М. Дослідження процесів електроіонізації під час використання імпульсного коронного розряду для зарядки тонко дисперсної фази аерозолі	11
Хоменко І. В. Про взаємозв'язок електромагнітних процесів силового трансформатора і нормальних режимів роботи електричних мереж	19

ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ

Кошева Л. О., Оникієнко Ю. Ю., Павлов Є. О. Вплив невизначеності вимірювань на оцінку відповідності медичних виробів	27
Пазилова А. Т., Капітонов О. Г., Дубовик Т. М. Розробка експертної системи аналізу результатів вступних компаній до ВНЗ	35
Панаріна О. Д., Водка О. О. Розробка програмного забезпечення для моделювання мікроструктури металів методом кліткових автоматів	40
Томашевський Р. С. Інформаційний аналіз моделей планування медико-біологічного експерименту при контролі дискретних змін рівнів впливаючого фактора	45

ХІМІЧНІ ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ, ЕКОЛОГІЯ

Биканова М. В., Куниця К. В., Леонов О. В. Технологія борошняних кондитерських виробів спеціального призначення для людей, які займаються розумовою працею	53
Городнича А. В., Пивоваров Є. П., Неклеса О. П. Теоретичні аспекти вивчення полімеризаційних процесів при формуванні полісахаридних гідрогелів з амінокислотами	60
Грубнік А. О., Манойло Є. В., Мойсєєв В. Ф., Васильєв М. І., Давидов Д. В. Очищення та утилізація газових викидів виробництва кальцинованій соди	65
Заморська І. Л. Кріорезистентність та індекс висоти заморожених ягід суниці за попередньої обробки в розчинах зі структуро утримуючими властивостями	72
Коваленко В. Л., Коток В. А., Баскевич О. С. Отримання гідроксиду нікелю методом низькотемпературного гомогенного осадження	77
Кондратюк Н. В., Пивоваров Є. П., Грецька О. В. Дослідження реологічних властивостей харчових систем на основі уронатних полісахаридів	84
Крамаренко Д. П. Дослідження впливу добавок гідробіонтів і молочної кислоти на газоутворюючу здатність зернової суміші для хлібобулочних виробів	89
Кривільова С. П. Синтетичні нанокристалічні кальційфосфатні матеріали для восповнення дефектів кісткових и нестачі м'язових тканин та їх синтез	95
Мацьків О. О., Івасів В. В., Небесний Р. В., Солодяк Л. Й. Кінетика процесу окиснювального амонілізу ізобутилового спирту на Fe-Te _{0,85} -Mo-(BaCl ₂) _{0,1} оксидному каталізаторі	107
Мойсєєв В. Ф., Манойло Є. В., Васильєв М. І., Репко К. Ю., Давидов Д. В. Обробка газорідних систем на трубчастих решітках із стабілізатором пінного шару	114
М'якаєва Г. М. Вплив Сумської ТЕЦ на екологічний стан прилеглих територій	124
Петров Д. В., Філоненко С. В., Брагіна Л. Л. Виробництво оптичного скла 1-ої категорії пузирності у керамічних судинах	132
Сердюк М. Є. Зміни вуглеводного комплексу плодів при зберіганні за обробки антиоксидантними композиціями	137
Сидоренко О. В., Боліла Н. О., Форостяна Н. П. Оцінка збереженості жиру акули катран	146
Черниш Є. Ю. Розробка інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища	152
Шаповал С. Л. Фізичні властивості колоїдно-пористих харчових систем	159

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

Зайцев Р. В. Розробка гібридних модулів для сонячних установок	165
Сотніков О. М., Ясечко М. М. Використання плазмових технологій для захисту радіоелектронних засобів від впливу електромагнітних випромінювань	182

CONTENTS

ENERGY, ENGINEERING AND STRUCTURAL MATERIALS TECHNOLOGY

- Pilipenko S. V.** Minimizing the value of axial forces in the cold tube rolling mills 5
- Pustovoi D. S., Cheberyachko I. M.** Analysis of electroionization processes while applying pulse corona discharge to charge finely dispersed aerosol phase 11
- Khomenko I.** On the interconnection of electromagnetic processes of a power transformer and normal modes of operation of electric networks 19

INFORMATION TECHNOLOGY AND CONTROL SYSTEMS

- Kosheva L., Onykiienko Y., Pavlov Ye.** Influence of uncertainty measurements on evaluation of conformity for medical devices 27
- Pazylova A., Kapitonov O., Dubovyk T.** Development of expert system of analysis of results of entered campaigns to high schools 35
- Panarina O. D., Vodka A. A.** Software Development for simulation of the microstructure of metals by the method of cellular automata 40
- Tomashevsky R. S.** Information analysis of planning models of medical-biological experiment at control of discrete changes in the levels of the influencing factor 45

CHEMICAL AND FOOD TECHNOLOGY, ECOLOGY

- Bykanova M., Kunitsia E., Leonov O.** The technology of flour confectionery products special recognition for people, who are engaged in mental labor 53
- Gorodnichaya A., Pyvovarov Y., Neklesa O.** Theoretical aspects of study of polymerization processes taking place during forming polysaccharide hydrogels with amino acids 60
- Hrubnik A. O., Manoilo E. V., Moiseev V. F., Vasyliiev M. I., Davydov D. V.** Cleaning and disposal of gas emissions from the production of calcinated soda ash 65
- Zamorska I.** Cryoresistance and height index of frozen strawberries pretreated in the solutions with structure-maintaining properties 72
- Kovalenko V., Kotok V., Baskevich A.** The obtaining of nickel hydroxide by low temperature homogeneous precipitation method 77
- Kondratjuk N., Pivovarov E., Hrets'ka O.** Research of rheological properties of the food systems based on urinate polysaccharides 84
- Kramarenko D.** Research of the effect of hydrobionts and lactic acid adjuncts on the gassing power of grain mixture for baked goods 89
- Krivileva S.** Synthetic nanocrystalline calcium phosphate materials for facing defects of bone and insuffication of muscular tissue and their synthesis 95
- Matskiv O., Ivasiv V., Nebesnyi R., Solodyak L.** Kinetic of the oxidative ammonolysis process of isobutyl alcohol on Fe-Te_{0.85}-Mo-(BaCl₂)_{0.1} oxide catalyst 107
- Moiseev V. F., Manoilo E. V., Vasyliiev M. I., Repko K. Yu., Davydov D. V.** Processing of gas-liquid systems on tubular gratings with stabilizer of a foam layer 114
- Miakaieva H.** The impact of Sumy TPP on the environment of surrounding area 124
- Petrov D., Philonenko S., Bragina L.** Production of optical glass of the 1st category of bubbles in ceramic crucibles 132
- Serdyuk M.** Changes in the carbohydrate complex of fruits during storage with treatment with antioxidant compositions 137
- Sydorenko O., Bolila N., Forostyana N.** Evaluation of cleaning of dogfish liver Oil 146
- Chernysh Ye.** Development of the integrated model of ecologically safe utilization of phosphogypsum in environmental protection technologies 152
- Shapoval S. L.** Physical properties of colloid-porous food systems 159

MODERN INSTRUMENTATION TECHNOLOGY

- Zaitsev R.** Hybrid module development for solar system 165
- Sotnikov A., Yasechko N.** Use of plasma technologies for the protection of radioelectronic means from the influence of electromagnetic radiation 182

**ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Збірник наукових праць
Серія:
Нові рішення в сучасних технологіях
№ 53 (1274) 2017

Науковий редактор чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф. Є. І. Сокол
Технічний редактор канд. фіз.-мат. наук С. І. Меньшикова

Відповідальний за випуск: канд. техн. наук, доц. Р. С. Томашевський

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ».
Рада молодих вчених, тел. (057)707-69-37, e-mail: vestnik.nsmi@gmail.com

Обл.-вид. № 34-17

Підп. до друку «28» грудня 2017 р. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10,0. Облік.вид.арк. 10,0.
Тираж 300 прим. Зам. № . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». Свідоцтво про державну реєстрацію
суб'єкта видавничої справи ДК №3657 від 24.12.2009
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2
