

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

**Серія:
Хімія, хімічна технологія
та екологія**

№ 35 (1311) 2018

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin
of the National Technical
University “KhPI”**

**Series:
Chemistry, Chemical
Technology and Ecology**

No. 35 (1311) 2018

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

**Харків
НТУ «ХПІ», 2018**

**Kharkiv
NTU “KhPI”, 2018**

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2018. – №35 (1311) 2018. – 106 с. – ISSN 2079-0821

У збірнику представлено результати досліджень з інтеграції, ресурсо- та енергозбереження в галузі хімічної технології та інженерії. Збірник присвячено 85 річниці з дня утворення кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів (загальної хімічної технології, процесів та апаратів до 2004 року).

The collection presents the results of research on integration, resource and energy saving in the field of chemical technology and engineering. The collection is devoted to the Department of Integrated Technologies, Processes and Apparatuses (before 2004 – General Chemical Technology, Processes and Apparatuses) 85-th anniversary of the establishment.

Державне видання.

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України KB № 5256 від 2 липня 2001 року

Мова статей – українська, російська та англійська.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових степенів 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.

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Головний редактор

Сокол Є.І., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна.

Заступник головного редактора

Марченко А.П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

Секретар

Горбунов К.О., доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний секретар:

Гапонова Олена Олександрівна, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Члени редколегії:

Арсеньєва О. П., доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Білецький В. С., НТУ «ХПІ», д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Ведь В. Є., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Георгійєвський Віктор Петрович, д-р фарм. наук, чл.-кор. НАН України, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Лісачук Г.В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Мірошниченко Д. В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;

Тулський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Шаповров В. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Левицький Іван Адамович, д-р техн. наук, проф., Білоруський

державний технологічний університет (Мінськ, Республіка Білорусь);

Fischer H.B., Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Dr.-Ing., Professur Werkstoffe des

Bauens-Betriebsleiter (Weimar, Bundesrepublik Deutschland);

Lesnych N., Hochschule Wismar University of Technology, Business and

Design, Dahlberg-Institut für Bauwerksdiagnostik und Instandsetzung

historischer Bausubstanz e. V. Wismar, Dr.-Ing., Professur (Weimar,

Bundesrepublik Deutschland);

Ciak M.J., Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Wydział

Geodezji, Inżynierii Przestrzennej i Budownictwa, UWM w Olsztynie, Dr.

hab. Inż., Prof. UWM (Olsztyn, Polska);

Rusu I.V., Universitatea Tehnică a Moldovei, Departamentul “Drumuri,

materiale și mașini de construcții”, Facultatea “Urbanism și Arhitectură”,

coordinator de program “Ingineria materialelor și articolelor de construcții”,

Doctor habilitat în științe tehnice, Profesor (Chișinău, Republica Moldova).

Founder National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”.

Editor-in-chef

Sokol E.I., dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU“KhPI”, Ukraine.

Deputy editor-in-chef

Marchenko A.P., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine.

Secretary

Gorbunov K.O., docent, NTU“KhPI”, Ukraine.

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko I. M., dr. dech. dci., prof. NTU“KhPI”, Ukraine.

Executive secretary:

Gaponova O. O., docent, NTU «KhPI» .

Editorial staff members:

Arsenyeva, O. P., docent., NTU“KhPI”, Ukraine;

Biletskyi V. S. dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Ved' V. E., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Heorhiyiv's'kyj V. P., dr. pharm. sci., member-cor. of National Academy of

Science of Ukraine, prof.; NTU“KhPI”, Ukraine;

Lisachuk G. V., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Miroshnichenko D.V., dr. tech. sc., senior researcher, NTU“KhPI”, Ukraine;

Nakrasov P. O., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Sakhnenko M. D., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Tovazhnyanskyy L. L., dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of

Science of Ukraine, NTU“KhPI”, Ukraine ;

Tulskiy H. H., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Shabanova G. M., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Shaporev V. P., dr. tech. sc., prof., NTU“KhPI”, Ukraine;

Levitskiy I. A., dr. tech. sc., prof., National Technical University of Belarus

(Minsk, Republic of Belarus) ;

Fischer H.B., Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A.

Finger-Institut für Baustoffkunde, Dr.-Ing., Professur Werkstoffe des Bauens-

Betriebsleiter (Weimar, Bundesrepublik Deutschland);

Lesnych N., Hochschule Wismar University of Technology, Business and

Design, Dahlberg-Institut für Bauwerksdiagnostik und Instandsetzung

historischer Bausubstanz e. V. Wismar, Dr.-Ing., Professur (Weimar,

Bundesrepublik Deutschland);

Ciak M.J., Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Wydział

Geodezji, Inżynierii Przestrzennej i Budownictwa, UWM w Olsztynie, Dr.

hab. Inż., Prof. UWM (Olsztyn, Polska);

Rusu I.V., Universitatea Tehnică a Moldovei, Departamentul “Drumuri,

materiale și mașini de construcții”, Facultatea “Urbanism și Arhitectură”,

coordinator de program “Ingineria materialelor și articolelor de construcții”,

Doctor habilitat în științe tehnice, Profesor (Chișinău, Republica Moldova).

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Протокол № 8 від 2 листопада 2018 р.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ
ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ».
СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 35 (1311) 2018

Науковий редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко, НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний редактор: канд. техн. наук доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

Технічний редактор: О. Є. Дєлова

Відповідальний за випуск В. П. Шайда, канд. техн. наук

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»,
навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
тел. (057) 707-60-96, e-mail: edelova968@gmail.com

Обл.-вид. №

Підп. до друку 02.11.2018. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. . Облік.-вид. арк.
Тираж 100 прим. Зам. № . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». Свідоцтво про державну реєстрацію
суб'єкта видавничої справи ДК № 5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вил. Кирпичова, 2

**85 РІЧНИЦІ З ДНЯ УТВОРЕННЯ
КАФЕДРИ ІНТЕГРОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ,
ПРОЦЕСІВ ТА АПАРАТІВ
ПРИСВЯЧУЄТЬСЯ**

Наприкінці 1933 року професор Некріч Максим Ісидорович призначається керівництвом ХХТІ, виконуючим обов'язки завідувача кафедри загальної хімічної технології, процесів і апаратів (ЗХТ, ПА), а в 1940 році затверджується її завідувачем. Некріч М.І. – автор підручника з курсу загальної хімічної технології біля 130 наукових праць.

При організації Харківського політехнічного інституту (ХПІ) в 1949 році завідувачем кафедри ЗХТ, ПА було призначено заступника директора реорганізованого ХХТІ відомого вченого в галузі дифузійних процесів і технології використання природного газу доктора технічних наук, професора Гончаренка Григорія Костянтинівича, котрий керував кафедрою до 1976 року. З початку 50-х років у зв'язку з розвитком атомної енергетики нові процеси екстрагування, які створені працями вчених кафедри (професори Готлінська А.П., Чернишов І.О., Орлова Є.І., Лещенко В.О., Нечипоренко І.О.), почали впроваджуватися в атомну та фармацевтичну промисловості. Оцінка великого вкладу кафедри в науку в цій галузі відобразилась у присвоєнні їй статусу «Харківської школи екстракції». Роботи з екстрагування проводились в системах рідина-рідина, а також в системі рідина-тверде тіло (в основному рослинного походження).

В середині 60-х років на кафедрі ЗХТ, ПА почався розвиток нового наукового напрямку – математичне і комп'ютерне моделювання хіміко-технологічних процесів. Вперше в Україні, з ініціативи проф. Коваленка В.І., створено лабораторію моделювання хіміко-технологічних процесів й відпрацьовано дисципліну «Моделювання хіміко-технологічних процесів». Далі на протязі майже 30-ти років від дня заснування кафедри ЗХТ, ПА основним науковим напрямком робіт її співробітників було математичне моделювання хіміко-технологічних процесів і розробка інтенсивних методів й обладнання масообмінних апаратів. На кафедрі у цей час працювали такі визначні вчені, як завідувач в майбутньому кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем д.т.н., проф. Єфімов В.Т., завідувач кафедри технології пластмас д.т.н., проф. Носалевич І.М., д.т.н., проф. Цейтлін А.Н., проф. Литвиненко І.І. та ін.

З 1972 року на кафедрі почав розвиватися науково-практичний напрямок з використання шнекових машин у харчовій технології проф. Кудрін Ю.П., доц. Толчинський Ю.А. Ними виконано дослідження з фізичного і математичного моделювання пресів гідродинамічної, теплової й механічної природи в каналах шнекових машин, розрахункові й проектні роботи по створенню двочерв'якових екструдерів великої потужності. Запропоновані ними рішення пізніше, на рубежі століть, пересікли кордони колишнього Радянського Союзу й знайшли життя в Румунії, Болгарії, В'єтнамі, Китаї, ряді країн Африки.

В 1977 році кафедру ЗХТ, ПА очолив д.т.н., професор, член-кор. НАН України Товажнянський Л.Л., котрий заклав базу нового наукового напрямку з дослідження й інтенсифікації тепло- і масообмінних процесів в складних гомо- й гетерофазних системах. Впровадження пластинчатих теплообмінників, що розроблено на кафедрі з використанням отриманих результатів дослідження було здійснено більш ніж на трьох десятках промислових підприємств СРСР і країн СНД, зокрема, на Северодонецьком ПО «Азот», Маріупольському металургійному комбінаті імені Ілліча, ПО «Салаватнафтооргсинтез», ПО «Ангарськнафтооргсинтез», Березняковському ПО «Азот», ПО «Куйбишевазот», ПО «Тол'яттіазот», Стерлітомацькому ПО «Сода», Чирчицькому ПО «Електрохімпром», Гродненському ПО «Азот», Вахшському ПО «Азот», Харківському хімфармоб'єднанні «Здоров'я», Воскресенському хімзаводі та інших.

В 2004 році кафедра змінила назву на «Інтегровані технології, процеси та апарати» (ІТПА) і розпочала підготовку студентів зі спеціальності «Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і виробництва» за спеціалізацією «Інтегровані технології і енергозбереження». Наявність таких спеціалістів у Україні економічно обґрунтовано й доцільно, бо найбільше споживання енергії в країні приходить на промисловий сектор, де споживається 45-50 % усіх енергоресурсів.

В останні роки на кафедрі ІТПА під науковим керівництвом проф. Товажнянського Л.Л. та проф. Капустенко П.О. з співробітниками, розвиваються методи інтеграції процесів в хімічній технології. Створена теорія й нові методи інтеграції теплових процесів, які запропоновано до застосування на підприємствах нафтопереробних та харчових виробництв. Практичне використання розробленої теорії інтеграції теплових процесів відобразилося в проведенні аналізу енергоспоживання різних хімічних виробництв й систем теплопостачання в житлово-комунальному господарстві, на підприємствах нафтопереробної, коксохімічної, харчової, металургійної, промисловості будівельних матеріалів та інших. Дослідження показали, що проведення заходів з використанням результатів на підприємствах хіміко-технологічного циклу, тільки чотирьох областей Північного Сходу України, дозволить зменшити енергоспоживання на 10-12 млн. тонн умовного палива на рік. Це відповідає економії 8 млрд. доларів США в перерахунку на нафтовий еквівалент. Кількість відходів твердих речовин, при цьому може бути зменшена на 30-40 % від сучасного рівня таких викидів.

Завідувач кафедри інтегрованих технологій,
процесів та апаратів

д.т.н. проф. Ведь В.Є.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ, ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Задачи поставки энергетических и водных ресурсов, наряду с их эффективным использованием в промышленности являются важными для обеспечения здорового функционирования мировых экономик. Исходя из этого, для обеспечения надежности при снабжении и использовании энергии, а в последнее время еще и водных ресурсов, необходимо исходить из принципа минимального негативного воздействия на окружающую среду, или же улучшения состояния окружающей среды за счет развития сетевой регенерации [1]. Изменение климата, наряду со смогом в растущих мегаполисах и районами с дефицитом воды, являются ключевыми экологическими проблемами нашего времени. Загрязненные воздух и вода, особенно в местах с большой концентрацией населения и ресурсов, создают растущую угрозу для человечества. Применение интегрированных технологий в химической промышленности традиционно приводит к успешным результатам [2], однако при решении глобальных проблем устойчивого развития требуется рассмотрение системы охватывающей всю планету. При этом необходимо тесное стратегическое сотрудничество во многих научных областях. Решение задач для такой большой системы требует тесного взаимодействия специалистов разных областей наук, среди них технологов, менеджеров и экономистов, политиков, экологов и социологов. В данном контексте обеспечение более чистой с экологической точки зрения энергии и воды является ключевым для более чистого производства, особенно для сокращения выбросов парниковых газов и других загрязняющих веществ, которые напрямую связаны с типом и количеством используемых источников энергии.

Существует много различных новых методологий оценки устойчивости. Среди них методология экологических следов негативного воздействия занимает особое внимание. Учет следов парниковых газов (включающих не только двуокись углерода) становится широко распространенным средством учета состояния окружающей среды для бизнес-менеджеров, политиков и неправительственных организаций, пытающихся определить те меры, которые уменьшат угрозу изменения климата. В настоящее время промышленные предприятия все чаще участвуют в разработке методов охраны окружающей среды при внедрении новых технологий производства. Сейчас методология следов негативного воздействия применяется во всем мире. Рассматриваемые с ее помощью проблемы становятся все более разнообразными. Это эффективное использование пресной воды в областях с изменениями климата (водный след), землепользование (земельный след), использование материалов (материальный след), бизнес (финансовый след), а также при рассмотрении развития общества и условий жизни (следы на здоровье и занятость).

В предлагаемом материале представлен обзор основных уроков полученных в последнее время по результатам исследований в различных областях, включая: более эффективное использование энергии; применение более чистого и биологического топлива; внедрение экологически чистых производств; улавливание двуокиси углерода; оптимизация и рациональное использование воды и отходов; минимизация вредных выбросов в промышленных технологических процессах; самообеспечение регионов и интеграция промышленных предприятий для оптимального использования энергии отработанного тепла и отходов производства. В качестве примера рассмотрения сложной системы приводится тематическое исследование с применением усовершенствованной методологии интеграции процессов. Данная методология появилась с развитием основного метода интеграции тепловых процессов, позволяющего минимизировать потребление тепловой энергии, и получившего развитие в последующих методах: анализ производственного комплекса, локально интегрированных энергетических систем и проектирования самодостаточных регионов. Чтобы рассмотреть такую сложную задачу как задача интеграции воды, водорода и энергии, а также их комбинаций, вместе с выбросами парниковых газов, интеграцией с возобновляемыми источниками энергии, биотопливом, сетей подачи и сбросов сточных вод, инвестиций, инвестиций в недвижимость и материальные ресурсы.

Данная работа содержит перечень перспективных направлений для будущих исследований с целью последующего обсуждения и обмена мнениями.

Energy and water supply and its efficient use in production are key to ensuring the healthy functioning of the world economies. Based on that, to ensure sustainability, the supply and use of energy, and recently increasingly water as well, have to apply the principle of minimising negative environmental impacts and even improving the environment through net-regenerative development [1]. Climate change, together with the haze in growing megalopolis, and water scarcity area key environmental challenges of our time. The polluted air and water, especially in places with large concentration of population and resources has creating increasing threat to the mankind. Traditionally the involvement of process and chemical engineering was considered as a cornerstone of a successful outcome [2], however global sustainability issues require solution of a large system covering the whole planet. The close and strategic collaboration from most fields is a strong requirement. The complex systems thinking requires a close synergy of technologists, managers and economists, policymakers and politicians and related social scientists. In this context, ensuring cleaner energy and water is the cornerstone for cleaner production, especially for reducing the emissions of greenhouse gases and other pollutants, which are directly related to the types and loads of the energy sources used.

There are various emerging methodologies of sustainability assessment. The footprint methodology is one of gaining considerable attention. Greenhouse gasses (GHG – rather than just carbon) footprint becomes a widely accepted environmental accounting tool for business managers, policy makers and non-governmental organisations attempting to identify mitigation measures that reduce the threat of climate change. The industry is increasingly engaged as a part of policy development and product design. Footprints methodology have been reaching worldwide popularity, and the environmental issues they are addressing become increasingly diverse, such as climate change freshwater use (water footprint), land use (land footprint), material use (material footprint), Business (financial footprints) and well as the society and living conditions (health and employment footprints)

This presentations a review of the main lessons recently learned in the field of more efficient energy use, cleaner fuels and biofuels, cleaner production, CO₂ capture, optimisation, water and waste management, including process level emission minimisation, self-sufficient regions, and industrial symbiosis for optimizing usage of waste heat and waste material flows. As an illustrative case study of a complex systems thinking is presented development of Process Integration. It originated from Heat Integration to target the minimum heat requirements and following the demand being extended to Total Sites, Locally Integrated energy systems and even to self-sufficient regions methodology. To cover the complexity the Water, Hydrogen and Power Integration and their combinations followed, with even wider scope targeting GHG and haze creating emissions, integration of renewable energy sources, biofuels, waste and effluents supply chains, investment, property and material recovery targeting.

The presentation will be concluded by suggestions for future research and the discussion and exchange of ideas are most welcome.

В. І. БЕНДЮГ, Б. М. КОМАРИСТА**ЖИТТЄВИЙ ЦИКЛ ПРОДУКТУ ТА ОЦІНЮВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВИТРАТ**

Життєвий цикл розглядає кожен продукт чи сервісну систему в межах поняття «від колиски до могили». Метод оцінки життєвого циклу продукту є одним з сучасних підходів оцінки тиску на природу. При виконанні оцінки життєвого циклу враховують всі вхідні та вихідні потоки. Потоки зазвичай групують на матеріальні та енергетичні потоки. Матеріальні потоки – це витрата сировини на різних етапах життєвого циклу продукту. Енергетичні потоки – це витрати енергоресурсів на різних стадіях життєвого циклу чи оцінка вхідних та вихідних потоків в енергетичних одиницях. Виявлення та оцінка енергетичних потоків є невід'ємною частиною методів оцінки впливу життєвого циклу. Найбільші витрати енергетичних ресурсів протягом життєвого циклу відбуваються на етапі виробництва продукту. Тому ми пропонуємо оцінювати енергетичні потоки саме на етапі виготовлення продукту.

При аналізі потоків вони поділяються на найменші одиничні потоки. Для інвентаризації одиничних енергетичних потоків пропонуємо використати так звану повну енергоємність продукту. Повна енергоємність продукту враховує витрати енергоносіїв, які були використані при видобутку сировини та виготовленні продукту, враховує енергоємність основних виробничих фондів, енергоємність відтворення робочої сили під час виробництва продукту, а також енергоємність заходів, які пов'язані з охороною навколишнього середовища в процесі виробництва.

Для оцінки енергоємності охорони навколишнього середовища, енергоресурсів та вихідної продукції, сировини і матеріалів запропоновано три відповідних безрозмірних індексних показника. На основі вище наведених індексних показників розраховуємо узагальнений індекс енергоємності продукції як узагальнену функцію бажаності Гарінгтона. Отримане значення індексу енергоємності продукції за допомогою функції бажаності Гарінгтона переводимо до стандартної безрозмірної шкали бажаності від 0 до 1 і отримуємо унітарний індекс виробничої енергоємності продукційної системи.

В рамках концепції оцінки життєвого циклу продукту запропонована нами методика визначення рівня виробничої енергоємності дозволяє врахувати більшість основних одиничних енергетичних потоків на етапі виробництва продукту. Отриманий унітарний індекс дозволить порівнювати різні продукційні системи за рівнем їх енергоефективності, та за допомогою аналізу одиничних енергетичних потоків дозволить проводити оптимізацію виробництва та знаходити ланки потенційно придатні для зменшення рівня енерговитрат.

Ключові слова: життєвий цикл, оцінка життєвого циклу, вплив життєвого циклу, енергоємність продукту, продукційна система, індексна оцінка, індекс виробничої енергоємності продукту.

В. И. БЕНДЮГ, Б. Н КОМАРИСТА**ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ПРОДУКТА И ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ**

Жизненный цикл рассматривает каждый продукт или сервисную систему в рамках понятия «от колыбели до могилы». Метод оценки жизненного цикла продукта является одним из современных подходов оценки влияния на природу. При выполнении оценки жизненного цикла учитывают все входящие и исходящие потоки. Потоки обычно группируют на материальные и энергетические потоки. Материальные потоки – это расход сырья на различных этапах жизненного цикла продукта. Энергетические потоки – это затраты энергоресурсов на разных стадиях жизненного цикла или оценка входных и выходных потоков в энергетических единицах. Вывявление и оценка энергетических потоков является неотъемлемой частью методов оценки воздействия жизненного цикла. Наибольшие расходы энергетических ресурсов в течение жизненного цикла происходят на этапе производства продукта. Поэтому мы предлагаем оценивать энергетические потоки именно на этапе изготовления продукта.

При анализе потоков они делятся на элементарные единичные потоки. Для инвентаризации единичных энергетических потоков предлагаем использовать так называемую полную энергоёмность продукта. Полная энергоёмность продукта учитывает расход энергоносителей, которые были использованы при добыче сырья и изготовлении продукта, учитывает энергоёмность основных производственных фондов, энергоёмность воспроизводства рабочей силы при изготовлении продукта, а также энергоёмность мероприятий, связанных с охраной окружающей среды в процессе производства.

Для оценки энергоёмности охраны окружающей среды, энергоресурсов и выходной продукции, сырья и материалов предложено три соответствующих безразмерных индексных показателя. На основе приведенных выше индексных показателей рассчитываем обобщенный индекс энергоёмности продукции как обобщенную функцию желательности Харрингтона. Полученное значение индекса энергоёмности продукции с помощью функции желательности Харрингтона переводим в стандартную безразмерную шкалу желательности от 0 до 1 и получаем унитарный индекс производственной энергоёмности продукционной системы.

В рамках концепции оценки жизненного цикла продукта предложенная нами методика определения уровня производственной энергоёмности позволяет учесть большинство основных единичных энергетических потоков на этапе производства продукта. Полученный унитарный индекс позволит сравнивать различные продукционные системы по уровню их энергоэффективности, и с помощью анализа единичных энергетических потоков позволит проводить оптимизацию производства и находить звенья потенциально пригодные для уменьшения уровня энергозатрат.

Ключевые слова: жизненный цикл, оценка жизненного цикла, влияние жизненного цикла, энергоёмность продукта, продукционная система, индексная оценка, индекс производственной энергоёмности продукта.

V. I. BENDIUG, B. M. KOMARYSTA**PRODUCT LIFECYCLE AND ESTIMATION OF ENERGY CONSUMPTION**

The life cycle examines each product or service system within the concept of "cradle-to-grave". The method of assessing the product life cycle is one of the modern approaches to assessing the pressure on nature. When performing the life cycle assessment, all incoming and outgoing flows are considered. Flows are usually grouped into material and energy streams. Material flows are the consumption of raw materials at different stages of the product's lifecycle. Energy streams are the costs of energy resources at different stages of the life cycle or the estimation of input and output flows in energy units.

Detection and estimation of energy flows is an integral part of the methods for assessing the life cycle impact. The largest expenditures of energy resources during the life cycle occur at the stage of product manufacturing. Therefore, we propose to estimate energy flows exactly at the stage of manufacturing the product.

In the analysis of flows, they are divided into the smallest single streams. To inventory single energy flows, we suggest using the so-called total energy consumption of the product. The total energy consumption of the product takes into account the costs of energy carriers used in the extraction of raw materials and the manufacturing of the product, takes into account the energy intensity of the main productive assets, the energy intensity of the reproduction of labor during the manufacturing of the product, as well as the energy intensity of measures related to environmental protection in the product system.

To assess the energy intensity of environmental protection, energy resources and output products, raw materials and materials, three relevant dimensionless indexes are proposed. Based on the above index values, we calculate the generalized index of energy intensity of the product as a generalized Harrington desirability function. The obtained value of the index of energy intensity of products using the function of the desirability of Harrington is converted to the standard dimensionless scale of desirability from 0 to 1 and we obtain a unitary index of industrial energy intensity of a product.

In the framework of the concept of product life cycle assessment, the method for determining the level of industrial energy consumption allows us to consider most of the main unit energy flows at the product manufacturing stage. The obtained unitary index will allow comparing different product systems by their level of energy efficiency, and by analyzing individual energy flows, it will allow optimizing of product and finding links potentially suitable for reducing energy consumption.

Keywords: lifecycle, lifecycle assessment, lifecycle impact, energy consumption of a product, product system, index estimation, index of industrial energy intensity of a product.

Вступ. Існуючий нині комплекс глобальних екологічних проблем виник внаслідок здійснення людством процесів життєдіяльності без урахування можливостей біосфери компенсувати антропогенний вплив, а також в результаті вироблення стратегії розвитку виходячи з соціально – економічних пріоритетів без урахування обмеженості основних природних ресурсів. Наростання глобальних екологічних проблем, виникнення локальних криз і катастроф антропогенного походження, виникнення загрози людства вижити призвели до необхідності перегляду системи взаємовідносин «природа – людина», пошуку шляхів їх гармонізації та врахування природних меж, за які не можна виходити. Можливість здійснення такого переходу стає реальним шляхом виявлення причин і вироблення механізмів узгодження шляху розвитку з об'єктивними законами існування природи і суспільства.

Розвиток виробництва і постійне зростання масштабів господарської діяльності покликані задовольняти швидко зростаючі людські потреби. Для цього людство повинне використовувати дедалі більшу кількість природних ресурсів, що в свою чергу зумовлює тотальне посилення антропогенного тиску на довкілля та порушення рівноваги в навколишньому природному середовищі. А це, в свою чергу, призводить до загострення соціально-економічних проблем, особливо в слаборозвинутих країнах, та країнах що розвиваються. Одночасно з вичерпанням запасів невідновлюваних сировинних та енергетичних ресурсів посилюється забруднення довкілля, особливо водних ресурсів та атмосферного повітря, зменшуються площі лісів і родючих земель, зникають окремі види рослин, тварин тощо. Все це зрештою підриває природно-ресурсний потенціал суспільного виробництва і негативно позначається на здоров'ї людини.

Одним з сучасних підходів для можливості оцінки та корегування тиску на природу, який спричинений масштабним виробництвом різноманітної продукції, є метод оцінки життєвого циклу продукту. В основу його покладений новий підхід до виробництва з використанням поняття життєвого циклу продукту або розгляд впливу на навколишнє середовище кожного продукту чи процесу в межах поняття «від колиски до могили» (англ. «Cradle-to-Grave»).

Поняття життєвого циклу. Життєвий цикл продукту чи сервісної системи (англ. Lifecycle) – це сукупність взаємопов'язаних процесів послідовної зміни стану продукції від початку дослідження та обґрунтування розроблення до припинення експлуатації виробу, застосування (зберігання) та утилізації, див. рис. 1 [1].

Під терміном продукт (сервісна система) тут мається на увазі матеріальний результат трудової діяльності або виробничих процесів, що має корисні властивості і призначений для використання споживачем [2].



Рисунок 1 – Фази оцінки життєвого циклу

Зазвичай послідовними етапами життя кожного виробу є:

- наукове відкриття у даній сфері;
- визначення можливості створення виробу;
- технічне втілення задуму шляхом розробки видів виробів;
- освоєння їх у виробництві;
- виготовлення в промислових умовах;
- споживання (експлуатація);
- утилізація.

Ці етапи повторюються в житті кожного виду продукції. Оскільки, різні повторення, що піддаються визначенню, позначають терміном «цикл», то для характеристики стадій, котрі послідовно повторюються, й етапів у житті виробів використовують термін «життєвий цикл продукції» (англ. Product Lifecycle).

Визначення життєвого циклу продукції і типовий зміст робіт на різних його стадіях встановлюють державні стандарти, відповідно до яких весь життєвий цикл поділяють на наступні основні стадії [3]:

- видобуток сировини;
- обробка сировини, виготовлення поміжних продуктів та виготовлення виробу;
- транспортування або розповсюдження продукту з доставкою до споживача;
- використання продукту споживачем;
- утилізація або відновлення продукту після його корисного терміну служби.

Оцінювання життєвого циклу. Оцінювання життєвого циклу продукції (англ. Lifecycle Assessment) – один з найпоширеніших методів кількісного визначення екологічності продукції. Він передбачає оцінку потенційних несприятливих екологічних аспектів на різних стадіях життєвого циклу та потенційних аспектів, пов'язаних із безпосереднім використанням продукту (або послуги).

Застосування цього інструменту дає змогу фахівцям визначати вплив продукту протягом його життєвого циклу на зміну клімату, виснаження озонового шару, збіднення ресурсів і т.д. Порівняння на такій основі декількох варіантів продукційних систем дозволяє обґрунтовано прийняти рішення, визначитись із вибором, який якнайменше впливатиме на здоров'я людини, довкілля та виснаження ресурсів [4–5].

Введення Міжнародною організацією стандартизації стандартів серії ISO 14000 «Екологічне керування», а також стандартів серії ISO 14040 – «Екологічне керування. Оцінювання життєвого циклу» та надання їм чинності в Україні дозволяє говорити про збільшення зусиль на національному рівні щодо покращення екологічності продукції, екологізації виробництва та позитивні кроки на шляху до сталого розвитку суспільства.

Це обумовлює актуальність досліджень, спрямованих на розроблення та впровадження методики оцінювання екологічності продукції, впливу продукційних систем протягом життєвого циклу на людину й оточуюче її середовище.

Оцінювання життєвого циклу – це методологічний інструмент, що кількісно застосовує концепцію мислення життєвого циклу для екологічного аналізу діяльності, пов'язаної з технологічними або продукційними системами. Оцінка життєвого циклу включає усі виробничі процеси й послуги пов'язані з продуктом протягом його життєвого циклу, від придбання сировини до утилізації. Повний життєвий цикл часто називають «від колиски до могили». Такі види діяльності як транспортування, зберігання, продаж тощо включають в оцінювання у міру можливості.

Складові методу оцінки життєвого циклу. При оцінці життєвого циклу для кожного окремого процесу оброблення записують «входи» – використання ресурсів, сировини, компонентів і продуктів, енергоносіїв тощо, та «виходи» – викиди у повітря,

воду й ґрунт, відходи, побічні продукти. Структура процедури оцінки життєвого циклу в залежності від мети та сфери застосування включає три взаємопов'язані фази [2]:

- проведення інвентаризації відповідних вхідних та вихідних потоків продукційної системи (англ. Inventory);
- оцінювання потенційних впливів на навколишнє середовище, які пов'язані з цими вхідними та вихідними потоками (англ. Evaluating);
- інтерпретація результатів інвентаризації та етапів впливу з урахуванням мети дослідження (англ. Interpreting).

На основі оцінки життєвого циклу відбувається прийняття рішень (див. рис. 2).

В Україні приділяється важлива роль проблемі охорони навколишнього середовища та оцінці можливих впливів, пов'язаних з виготовленою і споживаною продукцією, та підвищується інтерес до розробки методів, спрямованих на зниження цих впливів. У зв'язку з цим прийнятий стандарт ДСТУ ISO 14040:2013, що імплементує міжнародний стандарт ISO 14040:2006, в якому описані принципи та структура оцінювання життєвого циклу [6].

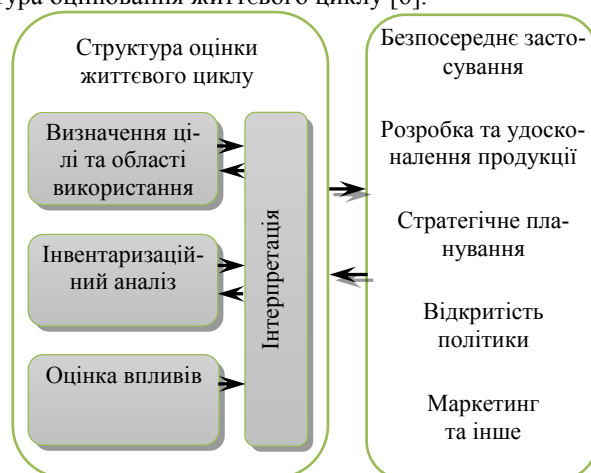


Рисунок 2 – Стадії життєвого циклу продукції

Згідно цього стандарту основними категоріями впливів на навколишнє середовище є використання ресурсів, здоров'я людини та екологічні наслідки.

Метод оцінки впливу життєвого циклу дає можливість [7]:

- поліпшити екологічні аспекти продукту в різні моменти його життєвого циклу;
- приймати рішення в промислових, державних або недержавних організаціях – як (наприклад, при стратегічному плануванні, визначенні пріоритетів, проектуванні та перепроєктуванні продукційної системи);
- обирати відповідні показники екологічної ефективності, включаючи методи вимірювань;
- маркетингу (наприклад, при заяві про екологічний позов, пов'язаний з системою екологічного маркування або декларацією про екологічну чистоту продукції).

Продукційна система та одиничні процеси.

Межі продукційної системи визначають одиничні процеси, що включаються в модельовану систему. Ідеальну продукційну систему слід моделювати таким чином, щоб вхідні та вихідні потоки на її кордоні були елементарними. Так як у багатьох випадках для проведення такого дослідження немає достатнього часу, даних або ресурсів, приймають рішення щодо того, які поодинокі процеси будуть змодельовані в дослідженні і з яким рівнем детальності повинні бути досліджені. Немає необхідності витрачати ресурси на кількісну оцінку вхідних і вихідних потоків, які не призведуть до значної зміни загальних висновків дослідження.

Також приймають рішення щодо того, які викиди в навколишнє середовище і з яким рівнем детальності повинні бути оцінені. Межі системи, визначені на початку, повинні бути уточнені на основі результатів попередніх робіт. Критерії вибору вхідних і вихідних потоків повинні бути легко зрозумілі й описані.

З урахуванням стадій життєвого циклу можна виділити такі одиничні процеси і потоки:

- вхідні і вихідні потоки основної послідовності процесу виготовлення / обробки;
- розподіл / транспортування;
- виробництво і використання палива, електрики і тепла;
- використання і технічне обслуговування продукції;
- видалення продукції та відходів виробництва;
- утилізація використаної продукції (включаючи повторне використання, рециклінг і отримання енергії за рахунок утилізації відходів);
- виробництво додаткових матеріалів;
- виробництво, технічне обслуговування та введення з експлуатації основного обладнання;
- додаткові роботи, такі як освітлення, опалення;
- інші чинники, що відносяться до оцінки впливу (якщо такі є).

Будь-яке рішення про те, щоб не враховувати певні стадії життєвого циклу, процеси або вхідні / вихідні потоки, має бути чітко сформульованим і обґрунтованим. Критерії встановлення меж системи при оцінці життєвого циклу визначають ступінь довіри до результатів дослідження та відповідають за досягнення поставленої мети дослідження.

Кожен з одиничних процесів повинен бути спочатку описаний, щоб визначити:

- де бере початок одиничний процес, з точки зору отримання сировинних матеріалів або напівфабрикатів;
- природу перетворень і операцій, які є частиною одиничного процесу;
- де закінчується одиничний процес з точки зору отримання кінцевої продукції або напівфабрикатів.

Слід вирішити, які вхідні та вихідні дані повинні бути віднесені до іншої продукційної системи, включаючи рішення про розподіл. Система повинна бути описана детально і ясно, щоб інші фахівці могли продублювати інвентаризаційний аналіз.

При визначенні галузі дослідження для інвентаризаційного аналізу вибирають вихідну сукупність вхідних і вихідних потоків. На практиці не завжди треба включати в модель продукційної системи кожен вхідний і вихідний потік. Ідентифікація вхідних і вихідних потоків в / з навколишнього середовища, тобто ідентифікація одиничних процесів, що виробляють вхідні потоки або отримують вихідні потоки, які повинні бути включені до складу досліджуваної продукційної системи, є ітеративним процесом. Початкова ідентифікація зазвичай робиться на основі наявних даних, більш точно вхідні і вихідні потоки ідентифікують після збору додаткових даних у ході проведеного дослідження, а потім піддають аналізу чутливості [8].

Для матеріальних вхідних потоків аналіз починають з вибору досліджуваних вхідних потоків. Такий вибір заснований на ідентифікації вхідних потоків, пов'язаних з кожним з модельованих одиничних процесів. Ця спроба може бути зроблена на основі зібраних даних по конкретну виробничому майданчику або на основі даних з опублікованих джерел. Мета полягає в ідентифікації найбільш важливих вхідних потоків, пов'язаних з кожним одиничним процесом.

Вхідні та вихідні потоки зазвичай групують на матеріальні потоки – витрати сировини на різних етапах життєвого циклу продукту, і енергетичні потоки – витрати енергоресурсів на різних стадіях життєвого циклу чи оцінка вхідних та вихідних потоків в енергетичних одиницях [9–10].

Виявлення та оцінка енергетичних потоків в етапах життєвого циклу є невід'ємною частиною методів оцінки впливу. Зазвичай найбільші витрати енергетичних ресурсів протягом життєвого циклу відбуваються на етапі виробництва продукту. Тому ми пропонуємо оцінювати енергетичні потоки саме на етапі виготовлення продукту.

Для інвентаризації одиничних енергетичних потоків пропонуємо використати так звану повну енергоємність продукту.

Повна енергоємність продукту. Повна енергоємність продукту враховує витрати енергоносіїв, які були використані при видобутку сировини, виготовленні продукту, енергоємність основних виробничих фондів, енергоємність відтворення робочої сили під час виробництва продукту, а також енергоємність заходів, які пов'язані з охороною навколишнього середовища в процесі виробництва. У відповідності з цим повна енергоємність продукції розраховується за наступною залежністю [11–12]:

$$e = e_r + e_m + e_f + e_w + e_e \quad (1)$$

де e – повна енергоємність продукції, що вимірюється у мегаджоулях на натуральну одиницю (НО) виміру продукту, МДж/НО продукту;

e_r – повна енергоємність енергоресурсів, необхідних для виробництва продукту, МДж/НО продукту;

e_m – повна енергоємність вихідної продукції, сировини та матеріалів, необхідних для виробництва продукту, МДж/НО продукту;

e_f – повна енергоємність основних виробничих фондів, амортизованих під час виробництва продукту, МДж/НО продукту;

e_w – повна енергоємність відтворення робочої сили під час виробництва продукту, МДж/НО продукту;

e_e – повна енергоємність охорони навколишнього середовища під час виробництва продукту, МДж/НО продукту.

Повна енергоємність енергоресурсів, необхідних безпосередньо для виробництва продукту, e_r у мегаджоулях на натуральну одиницю виміру продукту обчислюють за формулою:

$$e_r = e_p + e_t + e_c + e_i \quad (2)$$

де e_p – повна енергоємність енергоресурсів, що їх витрачають безпосередньо для виробництва продукту, МДж/НО продукту;

e_t – повна енергоємність енергоресурсів, що їх витрачають на транспортування вихідної продукції, сировини та матеріалів, МДж/НО продукту;

e_c – зниження повної енергоємності продукту за рахунок використання утворених під час виробництва продукту горючих відходів, МДж/НО продукту;

e_i – приріст повної енергоємності, обумовлений імпортом енергоресурсів, МДж/НО продукту.

Повна енергоємність енергоресурсів, що їх витрачають безпосередньо для виробництва продукту, e_p у мегаджоулях на НО виміру продукту обчислюють за наступною залежністю:

$$e_p = \sum_s e_s b_{u_s} + \sum_i a'_{u_s} b'_{u_{is}} \quad (3)$$

де s – індекс виду енергоресурсів;

e_s – повна енергоємність s -го виду енергоресурсів, МДж/НО продукту;

b_{u_s} – питомі витрати s -го виду енергоресурсів в основному виробництві, МДж/НО продукту;

i – індекс виду допоміжного виробництва;

a'_{u_s} – питомі витрати i -го виду продукції допоміжного виробництва, НО продукції допоміжного виробництва / НО продукту;

$b'_{u_{is}}$ – питомі витрати s -го виду енергоресурсів на виробництво i -го виду допоміжної продукції, МДж/НО продукту.

Повна енергоємність енергоресурсів, що їх витрачають на транспортування вихідної продукції, сировини та матеріалів, e_t у мегаджоулях на НО виміру продукту обчислюють за формулою:

$$e_t = \sum_i \sum_j a_{tij} e_{tij}, \quad (4)$$

де i – індекс виду вихідної продукції, сировини та матеріалів;

j – індекс виду транспорту;

a_{tij} – обсяг перевезень вихідної продукції, сировини та матеріалів i -го виду, необхідних для вироб-

ництва одиниці продукту, j -им видом транспорту, т-км/НО продукту;

e_{tij} – повна енергоємність транспортування i -го виду вихідної продукції, сировини та матеріалів j -им видом транспорту, МДж/т-км.

Зниження повної енергоємності продукту за рахунок використання утворених під час виробництва продукту горючих відходів, e_c у мегаджоулях на НО виміру продукту обчислюють за наступною залежністю:

$$e_c = \sum_i a_{ci} e_{ci}, \quad (5)$$

де a_{ci} – обсяг горючих відходів i -го виду, утворених під час виробництва одиниці продукції, т/НО продукту;

e_{ci} – зниження повної енергоємності продукту за рахунок утвореної під час виробництва продукту одиниці горючих відходів i -го виду, МДж/т.

Приріст повної енергоємності, обумовлений імпортом енергоресурсів, e_i у мегаджоулях на НО виміру продукту обчислюють за формулою:

$$e_i = \sum_s b_{is} \left[v_{is} + 1 + k_{ts} e_v - e_s \right], \quad (6)$$

де b_{is} – зниження питомих витрат власних енергоресурсів s -го виду, обумовлене імпортом енергоресурсів, МДж/НО продукту;

v_{is} – затрати валюти на імпорт s -го виду енергоресурсів, необхідних для виробництва одиниці продукту у.о./НО продукту;

k_{ts} – коефіцієнт втрат під час транспортування s -го виду енергоресурсів, відносні одиниці;

e_v – повна енергоємність валюти, МДж/грошові одиниці;

e_s – повна енергоємність s -го виду енергоресурсів, МДж/НО продукту.

Повна енергоємність вихідної продукції, сировини та матеріалів, необхідних для виробництва продукту, e_m у МДж на НО виміру продукту обчислюють за формулою:

$$e_m = e_{md} + e_{mi} + e_{iw}, \quad (7)$$

де e_{md} – повна енергоємність вітчизняних вихідної продукції, сировини та матеріалів, необхідних для виробництва одиниці продукції, МДж/НО продукту;

e_{mi} – повна енергоємність вихідної продукції, сировини та матеріалів, що імпортуються, необхідних для виробництва одиниці продукції, МДж/НО продукту;

e_{iw} – зниження повної енергоємності продукту за рахунок використання утворених під час виробництва одиниці продукції негорючих відходів, МДж/НО продукту.

Повна енергоємність основних виробничих фондів, амортизованих під час виробництва продукту, e_f у МДж/НО виміру продукту розраховують за наступною залежністю:

$$e_f = \sum_i a_{fi} e_{fi}, \quad (8)$$

де i – індекс виду основного виробничого фонду;

a_{fi} – обсяг i -го виду основного виробничого фонду (ОВФ), амортизованого під час виробництва продукту, НО ОВФ/НО продукту;

e_{fi} – повна енергоємність основного виробничого фонду i -го виду, МДж/НО ОВФ.

Повна енергоємність відтворення робочої сили під час виробництва продукту, e_w у МДж на натуральні одиниці (НО) виміру продукту обчислюють за формулою:

$$e_w = a_l e_l, \quad (9)$$

де a_l – питомі трудовитрати на виробництво продукту, з урахуванням оплати праці в галузі, люд.-год/НО продукту;

e_l – повна енергоємність трудовитрат, МДж/люд.-год.

Повна енергоємність охорони навколишнього природного середовища від шкідливого впливу неперворотних відходів виробництва, e_e у МДж на НО виміру продукту розраховуємо за залежністю:

$$e_e = \sum_i a_{ei} e_{ei}, \quad (10)$$

де a_{ei} – коефіцієнт утворення неперворотних відходів виробництва i -го виду, т/НО продукту;

e_{ei} – повна енергоємність усунення наслідків негативного впливу на навколишнє природне середовище тони неперворотних відходів виробництва i -го виду, МДж/т.

Індекси оцінки енергоємності продукту. Для можливості оцінки енергоємності охорони навколишнього середовища, енергоресурсів та вихідної продукції, сировини і матеріалів, пропонуємо розрахувати відповідні безрозмірні індексні показники за наступними залежностями (11)–(13):

$$J_{ECE} = \frac{e_e}{e - e_e}, \quad (11)$$

де J_{ECE} – індекс енергоємності охорони навколишнього середовища під час виробництва продукту (англ. Index of Energy Capacity of the Environment).

$$J_{ECG} = \frac{e_r}{e - e_r}, \quad (12)$$

де J_{ECG} – індекс енергоємності енергоресурсів, необхідних для виробництва продукту (англ. Index of Energy Capacity of Energy Resources).

$$J_{ECP} = \frac{e_m}{e - e_m}, \quad (13)$$

де J_{ECP} – індекс енергоємності вихідної продукції, сировини та матеріалів, необхідних для виробництва продукту (англ. Index of Energy Capacity of Product).

За допомогою розроблених індексів пропонуємо ранжувати рівень енергоємності згідно шкали наведеної в табл. 1 по кожній з трьох складових: енергоємності охорони навколишнього середовища, енергоємності

енергоресурсів та енергоємності на транспортування вихідної продукції, сировини та матеріалів.

Таблиця 1 – Залежність значення індексів J_i від рівня енергоємності

Величина індексу енергоємності	Рівень енергоємності продукту
$0 \leq J_i < 0,2$	дуже низький
$0,2 \leq J_i < 0,4$	низький
$0,4 \leq J_i < 0,6$	середній
$0,6 \leq J_i < 0,8$	високий
$0,8 \leq J_i < 1$	дуже високий

Згідно табл. 1, більшому значенню індексу енергоємності відповідає вища енергоємність продукту за i -ою складовою.

Унітарний індекс виробничої енергоємності. На основі вище наведених індексних показників розрахуємо узагальнений індекс енергоємності продукції як узагальнену функцію бажаності Гарінгтона індексів енергоємності охорони навколишнього середовища, енергоємності енергоресурсів та енергоємності вихідної продукції, сировини та матеріалів:

$$J_{ENT} = \sqrt[3]{J_{ECE} \cdot J_{ECG} \cdot J_{ECP}}, \quad (14)$$

де J_{ENT} – індекс енергоємності продукту (англ. Index of Energy Intensity of Product System).

Отримане значення індексу енергоємності продукції J_{ENT} за допомогою функції бажаності Гарінгтона переводимо до стандартної безрозмірної шкали бажаності від 0 до 1 і отримуємо унітарний індекс виробничої енергоємності продукційної системи:

$$I_{NRG} = \exp -\exp \alpha - \beta \cdot J_{ENT}, \quad (15)$$

де I_{NRG} – унітарний індекс виробничої енергоємності (англ. Unitary Index of Industrial Energy Intensity);

α та β – емпіричні коефіцієнти.

Шкала для визначення виробничої енергоємності продукту в залежності від значення унітарного індексу виробничої енергоємності I_{NRG} наведена в табл. 2.

Таблиця 2 – Залежність значення I_{NRG} від рівня енергоємності

Величина індексу I_{NRG}	Рівень енергоємності продукту
$0 \leq I_{NRG} < 0,2$	дуже низький
$0,2 \leq I_{NRG} < 0,4$	низький
$0,4 \leq I_{NRG} < 0,6$	середній
$0,6 \leq I_{NRG} < 0,8$	високий
$0,8 \leq I_{NRG} < 1$	дуже високий

Отриманий унітарний індекс виробничої енергоємності лежить у межах $0 \leq I_{NRG} \leq 1$. При цьому більшому значенню індексу I_{NRG} відповідає вища енергоємність продукту.

Висновки. Оцінка життєвого циклу виникла як цінний інструмент підтримки прийняття рішень як для керівників державних установ, котрі відповідають за регулювання та нормування природокористування, так і для промисловості, в оцінці негативних впливів на навколишнє середовище певного продукту або процесу. Цією еволюцією у світосприйнятті керують три рушії. По-перше, відбувається рух державних норм та законодавчих актів у напрямку «підзвітності життєвого циклу». Це має на увазі, що виробник несе відповідальність не лише за прямий вплив виробництва на навколишнє природне середовище, але і за негативний вплив, пов'язаний із використаними вхідними матеріальними потоками під час виробництва, транспортування, використання продукту та захоронення продукції по завершенні часу її корисного використання. По-друге, бізнес бере участь у добровільних ініціативах, які містять етапи оцінки життєвого циклу та компоненти управління продуктом. Вони включають, наприклад, стандарти серії ISO 14000 та Програму відповідального захисту (англ. Responsible Care Program) Асоціації хімічних виробників. Все це спрямоване на сприяння постійному вдосконаленню завдяки кращим системам управління навколишнім середовищем. По-третє, екологічна «перевага» стала критерієм як на споживчих західних ринках, так і відбилась на державних закупівельних принципах розвинутих країн. Разом з цим, методам оцінки життєвого циклу надали центральну роль як інструменту для виявлення негативних впливів як самої продукції, так і матеріалів, з яких вона виробляється.

В рамках концепції оцінки життєвого циклу продукту запропонована нами методика визначення рівня виробничої енергоємності дозволяє врахувати більшість основних одиничних енергетичних потоків на етапі виробництва продукту. Енергетична складова є дуже вагомим фактором на етапі виробництва. Отриманий індексний показник дозволить порівнювати різні продукційні системи за рівнем їх енергоефективності, та за допомогою аналізу одиничних енергетичних потоків дозволить проводити оптимізацію виробництва та знаходити ланки потенційно придатні для зменшення рівня енерговитрат. З огляду на те, що енергоощадність це важливий напрямок модернізації та розвитку української економіки, використання таких індексних показників в рамках оцінки життєвого циклу продукту дозволить досягти максимальної економії матеріальних ресурсів за рахунок зменшення використання дорогих енергоносіїв на етапі виробництва продукту.

Список літератури

1. Бендюг В. І., Комариста Б. М., Бондаренко О. С. Зведена методологія оцінки впливу життєвого циклу продукту. Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку –

- КМХТ–2014: Збірник наук. статей 4-ї міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ». 2014. С. 245–250.
2. ISO 14040:2006. Environmental management. Life cycle assessment. Principles and framework. Second edition 2006. Switzerland. 20 p.
3. Комариста Б. М., Бендюг В. І. Алгоритм оцінки впливу життєвого циклу продукту. III Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». 18–24 квітня 2017 р. Рубіжне. С. 42–45.
4. Бендюг В. І., Комариста Б. М. Екологічний контроль у життєвому циклі продукту. V Міжнародна науково-практична конференція «Інноваційні шляхи модернізації базових галузей промисловості, енерго- і ресурсобереження, охорона навколишнього природного середовища». 23–24 березня 2016 р. Харків. С. 89–91.
5. Проскурнин О. А., Комариста Б. Н., Бендюг В. І., Дем'янова О. О. Использование метода Монте-Карло для оценки влияния жизненного цикла продукта на состояние водных объектов. Збірник матеріалів звітної науково-практичної конференції Луганського національного аграрного університету. 20–23 лютого 2018 р. Харків, «Стильна типографія». 2018. С. 254–256.
6. ДСТУ ISO 14040:2013. Екологічне управління. Оцінювання життєвого циклу. Принципи та структура (ISO 14040:2006, IDT) / Офіц. вид. К.: ТОВ «Бюро Міжнародної Сертифікації». 2013. 23 с. (Національний стандарт України).
7. Комариста Б. М., Бендюг В. І. Визначення ефективності використання природних ресурсів в межах оцінки впливу життєвого циклу продукту. Збірка тез доповідей XVII Міжнародної наук.-практич. конф. студ., асп. та мол. вчених «Екологія. Людина. Суспільство». 21–23 травня 2014 р. Київ / Уклад. Д.Е. Бенатов. К.: НТУУ «КПІ». 2014. С. 96–98.
8. Комариста Б. М., Бендюг В. І. Оцінка ресурсоефективності виробництва продукту. VI Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. (ECOLOGY–2017). Збірник наукових праць. 20–22 вересня 2017 р. Вінниця: БНТУ. 2017. С. 135.
9. Komarysta Bohdana, Bendyuh Vladyslav. Determining the level of resources savings of the product life cycle. Environmental problems. Vol. 2, No. 4. 2017. P. 195–198.
10. Комариста Б. М., Бендюг В. І. Визначення ресурсоефективності з використанням MIPS-аналізу у життєвому циклі продукту. Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ–2018: Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2018. С. 61–64.
11. ДСТУ 3682–98 (ГОСТ 30583–98). Методика визначення повної енергоємності продукції, робіт та послуг. Введ. 1999–01–01. К.: Держстандарт України. 1998. 11 с. (Міждержавний стандарт).
12. ГОСТ Р 51750–2001 Методика определения энергоемкости при производстве продукции и оказании услуг в технологических энергетических системах. Введ. 2001–05–21. М.: ИПК Издательство стандартов. 2004. 148 с. (Госстандарт России).

References (transliterated)

1. Bendyuh V. I., Komarysta B. M., Bondarenko O. S. Zvedena metodolohiia otsinky vplyvu zhyttievoho tsykladu produktu [Consolidated methodology for assessing the impact of product lifecycle] Komp'yuterne modelyuvannya v khimii, tekhnolohiiakh i systemakh staloho rozvytku – KMKHt–2014 [Computer modeling for chemistry, technologies and sustainable development systems]: Zbirnyk nauk. statei 4-i mizhnar. nauk.-prakt. konf [Collection of scientific papers of the 4th international scientific and practical conference]. Kyiv: NTUU «KPI». 2014, pp. 245–250.
2. ISO 14040:2006. Environmental management. Life cycle assessment. Principles and framework. Second edition 2006. Switzerland. 20 p.
3. Komarysta B. M., Bendyuh V. I. Alhorytm otsinky vplyvu zhyttievoho tsykladu produktu [An algorithm for lifecycle impact assessing of a product]. III Vseukrainska naukovo-praktychna konferentsiia «Aktualni problemy naukovo-promyslovoho kompleksu rehioniv» [III All-Ukrainian Scientific and Practical Conference «Actual Problems of the Scientific-Industrial Complex of the Regions»]. April 17–24, 2017. Rubizhne, pp. 42–45.
4. Bendyuh V. I., Komarysta B. M. Ekolohichniy kontrol u zhyttievomu tsykli produktu [Environmental control in the lifecycle of the product] V Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia «Innovatsiini shliakhy modernizatsii bazovykh haluzei

- promyslovosti, enerho- i resursoberezhennia, okhrona navkolyshnoho pryrodnoho seredovyssha» [V International Scientific and Practical Conference «Innovative Ways of Modernization of Basic Industries, Energy and Resource Saving, Environmental Protection»]. March 23–24, 2016. Kharkiv, pp. 89–91.
5. Proskurnin O. A., Komaristaja B. N., Bendjug V. I., Dem'janova O. O. Ispol'zovanie metoda Monte–Karlo dlja ocenki vlijanija zhiznennogo cikla produkta na sostojanie vodnykh objektov [Using the Monte Carlo method to assess of the product lifecycle impact on the state of water bodies]. Sbornik materialov otchetnoj nauchno–prakticheskoy konferencii Luganskogo nacional'nogo agrarnogo universiteta [Collection of materials of the report scientific–practical conference of the Lugansk National Agrarian University]. February 20–23, 2018. Kharkiv, «Stil'na tipografija». 2018, pp. 254–256.
 6. DSTU ISO 14040:2013. Ekologichne upravlinnia. Otsiniuvannia zhyttievoho tsykladu. Pryntsypy ta struktura (ISO 14040:2006, IDT) [Environmental management. Lifecycle assessment. Principles and structure]. Ofits. vyd. – K.: TOV «Biuro Mizhnarodnoi Sertyfikatsii», 2013. 23 p. – (Natsionalnyi standart Ukrainy [National standard of Ukraine]).
 7. Komarysta B. M., Bendiuh V. I. Vyznachennia efektyvnosti vykorystannia pryrodnykh resursiv v mezhakh otsinky vplyvu zhyttievoho tsykladu produktu [Determining the effectiveness of using natural resources within the assessment of the lifecycle impact of the product]. Zbirka tez dopovidei XVII Mizhnarodnoi nauk.-praktich. konf. stud., asp. ta mol. vchenykh «Ekolohiia. Liudyna. Suspilstvo» [Collection of Abstracts of the XVII International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists "Ecology. Human. Society"]. May 21–23, 2014. Kyiv / Uklad. D.E. Benatov. K.: NTUU «KPI». 2014, pp. 96–98.
 8. Komarysta B. M., Bendiuh V. I. Otsinka resursoefektyvnosti vyrobnytstva produktu [Estimation of resource efficiency of manufacturing of a product]. VI Vseukrainskyi z'izd ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu. (ECOLOGY–2017). Zbirnyk naukovykh prats [VI All–Ukrainian Congress of Ecologists with International Participation. (ECOLOGY–2017). Collection of scientific works]. September 20–22, 2017. Vinnytsia: VNTU. 2017, p. 135.
 9. Komarysta Bohdana, Bendiuh Vladyslav. Determining the level of resources savings of the product life cycle. Environmental problems. Vol. 2, No. 4. 2017, pp. 195–198.
 10. Komarysta B. M., Bendiuh V. I. Vyznachennia resursoefektyvnosti z vykorystanniam MIPS–analizu u zhyttievomu tsykli produktu [Determining resource efficiency using MIPS analysis in the product lifecycle]. Komp'iuterne modeliuвання v khimii ta tekhnolohiiakh i systemakh staloho rozvytku – KMKhT–2018 [Computer modeling for chemistry, technologies and sustainable development systems]. Zbirnyk naukovykh statei Shostoi mizhnar. nauk.–prakt. konf. [Collection of scientific papers of the 6th international scientific and practical conference]. Kyiv. "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". 2018, pp. 61–64.
 11. DSTU 3682–98 (HOST 30583–98). Metodyka vyznachennia povnoi enerohiemnosti produktsii, robit ta posluh [Methodology for determining the total energy intensity of products, works and services]. Vved. 1999 01–01. K.: Derzhstandart Ukrainy. 1998, 11 p. (Mizhderzhavnyi standart [Interstate standard]).
 12. GOST R 51750–2001 Metodika opredelenija jenergoemkosti pri proizvodstve produktsii i okazanii uslug v tehnologicheskikh jenergeticheskikh sistemakh [Method of determining energy intensity in the manufacturing of products and services in technological energy systems]. Vved. 2001–05–21. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2004, 148 p. (Gosstandart Rossii [State standard of Russia]).

Надійшла (received) 20.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бендюг Владислав Іванович (Бендюг Владислав Иванович, Bendiuh Vladyslav Yvanovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри кібернетики хіміко–технологічних процесів; м. Київ, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3295-4637>; e-mail: Vladys77@gmail.com

Комариста Богдана Миколаївна (Комаристая Богдана Николаевна, Komarysta Bohdana Mykolaivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», старший викладач кафедри кібернетики хіміко–технологічних процесів; м. Київ, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9542-6597>; e-mail: Angel2Nika@gmail.com

*І. М. ДЕЙКУН, Д. М. СКЛАДАННИЙ***ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА**

Через дефіцит деревних ресурсів у світі існує проблема сировинного забезпечення целюлозно-паперових виробництв. Нині актуальним для варіння целюлози є використання відходів переробки сільськогосподарських та технічних культур. Однією з найпоширеніших сільськогосподарських культур, що вирощується на зерно, є кукурудза, за виробництвом якої Україна посідає п'яте місце у світі. Стебла кукурудзи є цінною целюлозовмісною сировиною, що може бути використана для виробництва волокнистих напівфабрикатів різного призначення.

Метою роботи є дослідження кількісних та якісних характеристик процесу варіння целюлози зі стебел кукурудзи з використанням у якості варильного розчину пероцтової кислоти різної концентрації. Для проведення досліджень використовували сухі подрібнені стебла кукурудзи без листя, які містили 41,6 % целюлози, 17,95 % лігніну, 12,1 % пентозанів, 3,52 % смол, жирів та восків, 23,7 % речовин, що екстрагуються 1 %-им розчином лугу, 11,8 % речовин, що екстрагуються водою та 7,9 % мінеральних речовин. Варіння целюлози проводили в лабораторних умовах розчинами пероцтової кислоти концентрацією 5,6; 7,7 і 9,8 % за температури 90 °C та гідромодуля 7 : 1 протягом 2, 3 і 4 годин. Одержано волокнисті напівфабрикати з виходом 65,5-22,1 % від маси абсолютно сухої сировини, вмістом залишкового лігніну 17,7-3,2 %, та зольністю 5,3-3 %.

На основі плану повного факторного експерименту, розраховано адекватні регресійні залежності другого ступеня для якісних показників целюлози – виходу, вмісту залишкового лігніну та зольності від умов варіння. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації із застосуванням функції бажаності Харрінгтона в детермінованих умовах дослідження, згідно якої оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація пероцтової кислоти у розчині – 9,2 %, тривалість варіння – 2 години 20 хвилин. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації в умовах часткової невизначеності на основі принципу оптимальності Беллмана-Заде, оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація ПОК у варильному розчині – 9,1 % та тривалість варіння – 2 години.

Ключові слова: стебла кукурудзи, пероцтова кислота, целюлоза, рівняння регресії, багатокритеріальна оптимізація, функція бажаності Харрінгтона, функція приналежності.

*І. М. ДЕЙКУН, Д. Н. СКЛАДАННИЙ***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА**

Из-за дефицита древесных ресурсов в мире существует проблема сырьевого обеспечения целлюлозно-бумажных производств. Актуальным для варки целлюлозы является использование отходов переработки сельскохозяйственных и технических культур. Одной из самых распространенных сельскохозяйственных культур, выращиваемых на зерно, является кукуруза, по производству которой Украина занимает пятое место в мире. Стебли кукурузы являются ценным целлюлозосодержащим сырьем, которое может использоваться для производства волокнистых полуфабрикатов различного назначения.

Целью работы является исследование количественных и качественных характеристик процесса варки целлюлозы из стеблей кукурузы с использованием в качестве варочного раствора перуксусной кислоты различной концентрации. Для проведения исследований использовали сухие измельченные стебли кукурузы без листьев, содержащие 41,6 % целлюлозы, 17,95 % лигнина, 12,1 % пентозанов, 3,52 % смол, жиров и восков, 23,7 % веществ, экстрагируемых 1 %-ным раствором щелочи, 11,8 % веществ, экстрагируемых водой и 7,9 % минеральных веществ. Варки целлюлозы проводили в лабораторных условиях растворами перуксусной кислоты концентрацией 5,6; 7,7 и 9,8 % при температуре 90 °C и гидромодуле 7 : 1 в течение 2, 3 и 4 часов. Получены волокнистые полуфабрикаты с выходом 65,5-22,1 % от массы абсолютно сухого сырья, содержанием остаточного лигнина 17,7-3,2 %, и зольностью 5,3-3 %.

На основе плана полного факторного эксперимента, построены адекватные регрессионные зависимости второй степени для качественных показателей целлюлозы – выхода, содержания остаточного лигнина и зольности от условий варки. Решена задача многокритеральной оптимизации с применением функции желательности Харрингтона в детерминированных условиях исследования, согласно которой оптимальными условиями варки целлюлозы является концентрация перуксусной кислоты в растворе – 9,2 %, продолжительность варки – 2 часа 20 минут. Решена задача многокритеральной оптимизации в условиях частичной неопределенности на основе принципа оптимальности Беллмана-Заде, оптимальными условиями варки целлюлозы является концентрация ПОК в варочном растворе – 9,1 % и продолжительность варки – 2 часа.

Ключевые слова: стебли кукурузы, перуксусная кислота, целлюлоза, уравнение регрессии, многокритеріальна оптимізація, функція желательности Харрингтона, функция принадлежности.

*І. М. DEYKUN, D. M. SKLADANNYY***RESEARCH THE CELLULOSE PRODUCTION PROCESS FROM AGRICULTURAL WASTE**

The problem of raw material supply of cellulose and paper production exists because of the shortage of wood resources. Nowadays the use of waste processing agricultural and technical plants is relevant for pulping. Corn, the production of which Ukraine is the fifth largest in the world, is one of the most common agricultural plants. Corn stalks are valuable cellulosic raw materials that can be used for the fibrous semi-finished products production for various purposes.

The purpose of the research is to study the quantitative and qualitative characteristics of the pulping process from corn stalks in the per-acetic acid solution with various concentrations. The dry ground corn stalks without leaves used for research. This raw material contains 41.6 % cellulose, 17.95 % lignin, 12.1 % pentosans, 3.52 % resins, fats and waxes, 23.7 % substances that extracted with a 1 % alkali solution, 11.8 % substances that extracted with water and 7.9 % minerals. Pulping was carried out in laboratory conditions during 2, 3 and 4 hours by per-acetic acid solution with concentration 5.6; 7.7 and 9.8 % at a temperature 90 °C and a water ratio of 7 : 1. The fibrous semi-finished products were obtained with a yield of 65.5-22.1 % by weight of absolutely dry raw materials, a residual lignin content of 17.7-3.2 %, and an ash content of 5.3-3 %.

Adequate second-degree regression dependencies for qualitative indicators of cellulose – yield, residual lignin content, and ash content from pulping conditions – are built based on the full factorial experimental design. The tasks of multi-criteria optimization are solved using Harrington's desirability function in deterministic conditions and based on the Bellman-Zade optimality principle under partial uncertainty. Under determinism, the optimal pulping conditions are the concentration of per-acetic acid in the solution – 9.2 %, the duration of cooking – 2 hours and 20 minutes. Under partial uncertainty, the optimal conditions for pulping are the concentration of per-acetic acid in the solution – 9.1 % and the duration of cooking – 2 hours.

Keywords: corn stalks, acetic acid, cellulose, regression equation, multi-criteria optimization, Harrington's desirability function, membership function.

Вступ. Останнім часом у світі посилюється дефіцит деревних ресурсів, що спричиняє серйозну проблему сировинного забезпечення виробництва целюлози та паперу. У той же час, доцільним вбачається використання новітніх екологічно безпечних способів виробництва волокнистих напівфабрикатів із недержавної рослинної сировини, яка щорічно відновлюється. Це питання знаходиться під пильною увагою, особливо в тих країнах, для яких відходи виробництва сільськогосподарських та технічних культур є практично єдиним джерелом сировини для одержання целюлози.

З врахуванням ситуації з недостатньою кількістю деревини для виробництва целюлози в Україні, раціональне використання целюлозовмісних відходів переробки сільськогосподарських та технічних культур у якості сировини є актуальною задачею. Однією з найпоширеніших культур, відходи якої являють собою волокнисту сировину, в нашій країні є кукурудза, за виробництвом якої Україна посідає п'яте місце у світі [1].

Аналіз стану питання. Як в Україні, так і в цілому у світі зростає кількість робіт, у яких пропонуються альтернативні джерела сировини для виробництва целюлози [2–5]. Найперспективнішими, перш за все за рахунок широкої доступності сировини, на нашу думку, є роботи, в яких пропонується використання у якості такої сировини стебел кукурудзи [5]. У цій роботі запропоновано термічну обробку стебел кукурудзи водно-етанольним розчином сульфату і гідроксиду натрію з додаванням у якості каталізатора антрахінону. В результаті дослідження визначено оптимальний режим одержання органо-сольвентних волокнистих напівфабрикатів зі стебел кукурудзи, придатних для виробництва різних видів паперу. На нашу думку, ефективних результатів можна досягти, використавши для перероблення кукурудзи інші варильні розчини.

Мета роботи полягає у дослідженні кількісних та якісних характеристик процесу варіння целюлози зі стебел кукурудзи з використанням у якості варильного розчину пероцтової кислоти (ПОК) різної концентрації.

Методи дослідження. Для дослідження процесу одержання целюлози у якості відходів сільського господарства використовували сухі стебла кукурудзи, очищені від листя. Стебла подрібнювали на частки розміром 1,0...1,5 см. У результаті проведених аналізів встановлено, що стебла кукурудзи мають наступний хімічний склад: вміст целюлози (за методом Кюшнера [6]) – 41,6 %; лігніну (метод Класона в модифікації Комарова [6]) – 17,95 %; пентозанів (бромід-броматний метод [6]) – 12,1 %; смол, жирів і восків, екстрагованих спиртово-бензольною сумішшю [6] – 3,52 %; речовин, що екстрагуються 1 %-им розчином лугу [6] – 23,7 %; речовин, що екстрагуються гарячою водою [6] – 11,8 % і мінеральних речовин [6] – 7,9 %. Розчин пероцтової кислоти готували змішуванням льодяної оцтової кислоти з розчином пероксиду водню концентрацією 30 % у співвідношенні 70:30 об. % і витримували до досягнення заданої кон-

центрації кислоти. Тривалість варіння становила 2, 3 і 4 години за температури 90 °С та гідромодуля 7 : 1. Умови та результати експериментальних досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Умови та результати експериментів

Умови варіння		Якісні показники напівфабрикатів		
концентрація ПОК у розчині, %	тривалість, год	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
5,6	2	65,5	17,8	5,3
	3	62,0	16,2	5,0
	4	51,3	12,1	4,7
7,7	2	63,3	14,1	5,0
	3	60,1	12,9	4,7
	4	45,3	8,5	4,4
9,8	2	37,1	6,1	3,4
	3	32,1	4,9	3,1
	4	22,1	3,2	3,0

Первинний аналіз експериментальних результатів показує, що підвищення концентрації ПОК у варильному розчині до 9,8 % дає можливість одержати волокнистий напівфабрикат з найнижчим вмістом залишкового лігніну – 6,1–4,2 %. Однак, висока концентрація ПОК у розчині сприяє, окрім делігніфікації, проходженню процесу гідролізу полісахаридів, що призводить до зниження виходу волокнистого напівфабрикату до 37,1–22,1 %. Вміст золи також зменшився зі зростанням концентрації ПОК у варильному розчині та тривалості варіння.

Результати чисельного моделювання. Для подальшого дослідження процесу виробництва целюлозної маси з відходів сільського господарства, вирішено описати залежність між якісними показниками волокнистих напівфабрикатів та умовами їх варіння у вигляді математичних моделей. Враховуючи те, що для вимірювання якісних показників застосовувалися стандартні методики, є підстави стверджувати, що похибки визначення якісних показників розподіляються за нормальним законом. Тоді для математичного опису застосуємо експериментально-статистичний підхід з побудовою регресійних рівнянь другого ступеня [7]. З точки теорії планування експерименту наявні експериментальні дані являють собою план повного факторного експерименту 3^2 . Для полегшення подальших розрахунків, умови варіння переведено у безрозмірну шкалу від –1 до 1. Одержані регресійні залежності набувають вигляду:

$$y_1 = 58,9 - 14,6x_1 - 7,87x_2 - 0,20x_1x_2 - 11,2x_1^2 - 3,97x_2^2 \quad (1)$$

$$y_2 = 12,7 - 5,15x_1 - 2,37x_2 + 0,70x_1x_2 - 1,62x_1^2 - 1,37x_2^2 \quad (2)$$

$$y_3 = 4,68 - 0,917x_1 - 0,267x_2 + 0,050x_1x_2 - 0,167x_1^2 - 0,033x_2^2 \quad (3)$$

де y_1, y_2, y_3 – якісні показники процесу виробництва – вихід продукту, вміст лігніну та зольність відповідно;

x_1, x_2 – безрозмірні змінні, які відповідають умовам варіння.

Відхилення значень, розрахованих за регресійними рівняннями від експериментальних не перевищує 7,3 %, отже одержані рівняння адекватно описують експериментальні дані.

Очевидно, що жоден з наведених якісних показників процесу не може комплексно охарактеризувати процес. Оцінювання процесу можливе лише враховуючи всі три його показники ефективності. Комплексне врахування цих показників можливе з врахуванням умов дослідження: детермінованих або часткової невизначеності. У детермінованих умовах чітко задаються найкращі та найгірші значення кожного з показників, а результат дослідження процесу буде являти собою розв'язок задачі багатокритеріальної оптимізації, яку планується вирішити із застосуванням функції бажаності Харрінгтона [8]. В умовах часткової невизначеності найкращі значення кожного з показників задаються описово, за допомогою лінгвістичних змінних, а результат дослідження процесу будемо шукати, базуючись на функціях приналежності. Найкраще компромісне рішення в такому випадку буде визначатися за принципом Беллмана-Заде [9].

Для побудови функцій бажаності встановимо та зведемо у табл. 2 найкращі та найгірші значення якісних показників.

Таблиця 2 – Найкращі та найгірші значення якісних показників

	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
найкращий	65,5	3,2	3,0
найгірший	22,1	17,8	5,3

Визначене за детермінованих умов компромісне рішення, яке відповідає оптимальним умовам проведення процесу, буде характеризуватися наступними показниками: концентрація ПОК 9,2 %, тривалість варіння 2 год 20 хв, значення узагальненої функції бажаності 0,577, що відповідає оцінці «задовільно» за шкалою бажаності. Характеристику цього рішення за окремими якісними показниками наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Компромісні умови процесу варіння за детермінованих умов

	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
Компромісне значення	46,2	8,87	3,87
Бажаність	0,498	0,618	0,624
Оцінка	задовільно	задовільно	задовільно

Для пошуку компромісного рішення в умовах часткової невизначеності врахуємо, що якісний пока-

зник виходу целюлози має бути якомога більшими, а інші показники – вміст лігніну та зольність – якомога меншими. Для математичної формалізації лінгвістичних виразів «якомога більше» та «якомога менше» скористаємося сигмоїдальними функціями приналежності виду:

$$\mu_i = \frac{1}{1 + \exp -a_i y_i - b_i}, \quad i = 1, 2, 3,$$

де y_1, y_2, y_3 описуються регресійними рівняннями (1)-(3);

a_i, b_i – параметри сигмоїдальних функцій, які визначені на основі даних табл. 2 та зведені в табл. 4.

Для розв'язання компромісної задачі, на основі побудованих функцій приналежності, використано принцип оптимальності Беллмана-Заде, який визначає необхідну та достатню умову оптимуму для ситуацій з нечіткими критеріями як таку, за якої найменша з функцій приналежності буде мати максимальне значення.

Таблиця 4 – Параметри сигмоїдальних функцій приналежності

Параметр	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
a_i	0,25	-0,9	-3,2
b_i	50	8,5	4

Для даної задачі ця умова математично формулюється як: $\min \mu_i \rightarrow \max, i = 1, 2, 3$. Керуючись таким принципом, знайдено наступне компромісне рішення: концентрація ПОК 9,1 %, тривалість варіння 2 год, характеристика цього рішення за окремими якісними показниками наведена у таблиці 5.

Таблиця 5 – Компромісні умови процесу варіння за умов часткової невизначеності

	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
Компромісне значення	48,0	9,06	4,05
Функція приналежності	0,376	0,376	0,464

Висновки. Таким чином, в результаті дослідження одержано волокнисті напівфабрикати зі стебел кукурудзи з виходом 65,5...22,1 % від маси абсолютно-сухої сировини, вмістом залишкового лігніну 17,7-3,2 %, та зольністю 5,3...3 %.

Розраховано адекватні регресійні залежності другого ступеня для якісних показників целюлози – виходу, вмісту лігніну та зольності від умов варіння.

Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації за детермінованих умов із застосуванням функції бажаності Харрінгтона дослідження, за яких оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація пероцтової кислоти у розчині – 9,2 %, тривалість варіння – 2 години 20 хвилин, а також за умов часткової невизначеності із застосуванням принципу опти-

мальності Беллмана-Заде, за яких оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація ПОК у варильному розчині – 9,1 % та тривалість варіння – 2 години.

Різниця одержаних розв'язків компромісних задач за різних умов дослідження не значно перевищують похибку математичного описання процесу.

Список літератури

1. FAOSTAT. The Food and Agriculture Organization of the United Nation. – Режим доступу: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>.
2. Меньяйло-Басиста І. О. Порівняльні властивості целюлози, одержаної з рослинної сировини / І. О. Меньяйло-Басиста // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – № 6. – 2012. – С. 124 – 127.
3. Левданский В. А. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы / В. А. Левданский, А. В. Левданский, Б. Н. Кузнецова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. № 7. 2014. С. 63 – 70.
4. Будаева В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. № 4. 2011. С. 205 – 211.
5. Барбаш В. А. Бумага из стеблей кукурузы / В. А. Барбаш, И. В. Трёмбус, Ю. М. Нагорная, В. М. Шевченко // Упаковка. 2012. № 2. С. 22 – 25.
6. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. М.: Экология, 1991. 320 с.
7. Статюха Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту / Г. О. Статюха, Д. М. Складанний, О. С. Бондаренко. К.: НТУУ «КПІ», 2011. 124 с.
8. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

9. Леоненков А. В. Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH / А. В. Леоненков. БХВ-Петербург, 2005. 736 с.

References (transliterated)

1. FAOSTAT. The Food and Agriculture Organization of the United Nation. Available at: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>.
2. Mienaiilo-Basyta, I. O. (2012). Porivnialni vlastyvoli tseliulozy, oderzhanoi z roslynnoi syrovyny [Comparative properties of cellulose obtained from plant raw materials]. Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky, 6, 124-127.
3. Levdanskyi, V. A., Levdanskyi, A. V., Kuznetsova, B. N. (2014). Sposob polucheniya yz lna tseliuloznogo produkta s vysokym soderzhaniem alfa-tseliulozy [A method of producing a cellulose product with a high alpha-cellulose content from flax]. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1, 7, 63-70.
4. Budaeva V. V., Mitrofanov R. Yu., Zolotukhin V. N., Sakovich G. V (2011). Novye syr'evye istochniki tseliulozy dlya tekhnicheskoy khimii [New raw cellulose sources for technical chemistry], Herald of Kazan Technological University, 4, 205-211.
5. Barbash V. A., Trembus I. V., Nagornaya Yu. M., Shevchenko V. M. (2012) Bumaga iz stebly kukuruzy [Paper from corn stalks], Packaging, 2, 22-25
6. Obolenskaya A. V., El'nitskaya Z. P., Leonovich A. A. (1991) Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tseliulozy [Laboratory research on the chemistry of wood and cellulose], Ecology, 320.
7. Statyukha G.O. Skladannyi D. M., Bondarenko O. S. (2011) Vstup do planuvannya optymal'noho eksperymentu [Introduction to the planning of an optimal experiment], NTUU «KPI», 124.
8. Akhnazarova S. L. Kafarov V. V. (1985) Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii [Methods of optimization experiment in chemical technology], Vysshaya shkola, 327.
9. Leonenkov, A. V. (2005) Nchetkoe modelirovanie v srede MATLAB i fuzzyTECH [Fuzzy modelling in the MATLAB and fuzzyTECH]. BVH-Peterburg, 736.

Надійшла (received) 29.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дейкун Ірина Михайлівна (Дейкун Ирина Михайловна, Irina Deykun) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID <https://orcid.org/0000-0002-9051-5176>, E-mail: ir.d2615@gmail.com

Складанний Денис Миколайович (Складанний Денис Николаевич, Denys Skladannyi) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів; м. Київ, Україна; ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3624-5336>, E-mail: skl_den@ukr.net

Т. Г. БАБАК, О. О. ГОЛУБКИНА, Є. Д. ПОНОМАРЕНКО, Л. В. СОЛОВЕЙ, Г. Л. ХАВІН

ІНТЕГРАЦІЯ ТЕПЛОВИХ ПОТОКІВ ВИПАРНОЇ УСТАНОВКИ КОНЦЕНТРУВАННЯ СИРОПУ СОРГО З ВИКОРИСТАННЯМ ПІНЧ-АНАЛІЗУ

У статті розглянуто модернізацію системи підігрівачів сиропу сорго перед концентруванням у випарній установці. Процес випарювання є одним з найбільш енергоємних процесів хімічної технології, тому організація рекуперації тепла в цих процесах – це актуальна задача, особливо враховуючи високі ціни на зовнішні енергоносії. Для рішення задачі, що поставлена, було використано методи пінч-аналізу. На підставі розрахунків теплового та матеріального балансів було виділено теплові потоки для теплової інтеграції. За допомогою складених кривих і сіткової діаграми було проведено аналіз існуючого проекту і виявлено недоліки запропонованої системи рекуперації тепла, а саме, порушення мінімальної температурної різниці в теплообмінних апаратах та перенос тепла через пінч. Це тягне за собою як збільшення капітальних витрат, так і витрат на зовнішні енергоносії. На основі принципів пінч-аналізу було розроблено альтернативний проект інтеграції теплових потоків, що реалізує максимальну рекуперацію тепла для економічно та технологічно обґрунтованого значення мінімальної температурної різниці в мережі теплообмінників $\Delta T_{\min} = 5^\circ\text{C}$. Для технічної реалізації модернізованої схеми було підібрано та розраховано додаткові пластинчаті теплообмінники. Пропозиції щодо покращення теплової схеми містять у собі забезпечення економії споживання гарячої утиліти (пари, що гріє), холодної утиліти (охолоджуючої води), підвищення загальної ефективності від використання модернізованої схеми. Техніко-економічний аналіз запропонованого проекту модернізації показав зниження споживання зовнішніх енергоносіїв в 1,43 рази в порівнянні з вихідним проектом. При практично однаковому терміні окупності альтернативний проект дозволяє отримати чистий річний прибуток на 42 % більше, ніж існуючий проект.

Ключові слова: рекуперація енергії, пінч-аналіз, випарна установка, пластинчаті теплообмінники.

Т. Г. БАБАК, О. А. ГОЛУБКИНА, Е. Д. ПОНОМАРЕНКО, Л. В. СОЛОВЕЙ, Г. Л. ХАВИН ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ ВЫПАРНОЙ УСТАНОВКИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СИРОПА СОРГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИНЧ-АНАЛИЗА

В статье рассмотрена модернизация системы подогревателей сиропа сорго перед концентрированием в выпарной установке. Процесс выпаривания является одним из наиболее энергоемких процессов химической технологии, поэтому организация рекуперации тепла в этих процессах – это актуальная задача, особенно при высоких ценах на внешние энергоносители. Для решения поставленной задачи были применены методы пинч-анализа. На основании расчета теплового и материального балансов выпарной установки были выделены тепловые потоки для тепловой интеграции. С помощью составных кривых потоков процесса и сеточной диаграммы был проведен анализ существующего проекта и выявлены недостатки предлагаемой системы рекуперации тепла, а именно, нарушение минимальной разности температур в теплообменных аппаратах и перенос тепла через пинч. Это влечет за собой как увеличение капитальных затрат, так и затрат на внешние энергоносители. На основе принципов пинч-анализа был разработан альтернативный проект интеграции тепловых потоков, реализующий максимальную рекуперацию тепла для экономически и технологически обоснованного значения минимальной разности температур в сети теплообменников $\Delta T_{\min} = 5^\circ\text{C}$. Для технической реализации модернизированной схемы были подобраны и рассчитаны дополнительные пластинчатые теплообменники. Предложения по улучшению тепловой схемы включают в себя обеспечение экономии потребления горячей утилиты (греющего пара), холодной утилиты (охлаждающей воды), повышение общей эффективности от использования модернизированной схемы. Технико-экономический анализ предложенного проекта модернизации показал снижение потребления внешних энергоносителей в 1,43 раза по сравнению с исходным проектом. При практически одинаковом сроке окупаемости, альтернативный проект позволит получить чистую годовую прибыль на 42 % больше, чем существующий проект.

Ключевые слова: рекуперация энергии; пинч-анализ; выпарная установка; пластинчатые теплообменники.

T. BABAК, O. HOLUBKINA, Y. PONOMARENKO, L. SOLOVEY, G. KHAVIN THE HEAT STREAMS INTEGRATION OF THE MULTI-EFFECT EVAPORATOR SYSTEM FOR CONCENTRATING OF SORGHUM SYROP BY USING PINCH-ANALYSIS

The modernization of the sorghum syrup heating process before concentrating in the multi-effect evaporator is considered in the paper. Process of evaporation is one of the most power-intensive processes of chemical technology therefore the organization of heat recovery in these processes is a relevant task, especially taking into account high prices of external energy carriers. Pinch-analysis methods have been applied to the solution of the objective. Thermal and material balances of evaporator system have been calculated, process streams for heat integration have been identified and their data have been extracted. By means of the process streams composite curves and the grid diagram the analysis of the existing project has been carried out and shortcomings of the offered system of heat recover, namely, violation of the minimum temperature difference in heat exchange equipment and heat transfer across the pinch has been revealed. It involves both increase in capital expenditure, and costs of external energy carriers. On the basis of the pinch-analysis principles the alternative design of the process streams heat integration, that realizes the maximum energy recovery for economically and technologically reasonable value of the minimum temperature difference in heat exchange network $\Delta T_{\min} = 5^\circ\text{C}$, has been developed. For technical implementation of the upgraded scheme additional plate heat exchangers have been chosen and calculated. Propositions for improving the heat scheme include saving of the hot utility (steam) and cold utility (cooling water) consumptions, increasing overall efficiency by using the upgraded scheme have been made. The technical and economic analysis of the proposed design showed a 1.43-fold decrease in the of external energy consumption in comparison with the initial design. At almost identical payback period, the alternative design will allow to get net annual profit 42 % more, than the existing design.

Keywords: energy recovery; pinch analysis; evaporator station; plate heat exchangers.

Введение. Выпаривание в многокорпусной выпарке является, как правило, наиболее энергетически затратным в технологическом процессе получения сахарного раствора. Поэтому исследования, направленные на снижение расхода энергии и повышение уровня рекуперации, являются по-прежнему актуальными,

как с точки зрения снижения себестоимости выпускаемой продукции, так и с точки зрения уменьшения выбросов и экологической безопасности. Возможности оптимального и рационального проектирования многокорпусных выпарных установок, пути экономии энергии были особенно тщательно изучены примени-

© Т.Г. Бабак, О.О. Голубкина, Є.Д. Пономаренко, Л.В. Соловей, Г.Л. Хавін, 2018

тельно к установкам в сахарной промышленности [1–3]. Для изучения процесса интеграции тепловых потоков наибольшее распространение получили методы пинч-анализа [4,5], которые позволяют на стадии за-проектировать сеть рекуперативных теплообменников, чтобы максимально использовать тепловую энергию потоков системы (рекуперацию).

Для определения путей экономии энергии исследователями были проведены работы по общему анализу тепловой схемы сахарного завода в целом [6–8]. Также имеются примеры исследований отдельных отделений подготовки производства или отделений вспомогательных производств, обеспечивающих функционирования основного технологического процесса [9,10].

Это позволило учесть особенности данного производства при применении принципов пинч-анализа для интеграции тепловой схемы выпарных станций с учетом работы вспомогательного оборудования [11,12].

Описание выпарной установки и выбор технологических потоков для рекуперации тепла.

Общая формулировка задачи состоит в создании промышленной установки по концентрации очищенного первичного сиропа сорго. Сироп сорго или сорговый мед по своим физико-химическим свойствам близок к классическому сахарному сиропу, производится экологическим способом из сахарного сорго [13].

Главной целью проекта является модернизация проекта выпарной станции концентрации сиропа сорго с целью улучшения показателей работы. Предложения по улучшению включают в себя обеспечение экономии потребления горячего теплоносителя (горя-

чей утилиты – пара), охлаждающей воды (холодной утилиты), повышение общей эффективности от использования модернизированной схемы.

Для реализации поставленной цели методами пинч-анализа предусмотрено выполнение следующих инженерных и математических расчетов:

- построение составных кривых технологических потоков на температурно-энтальпийной диаграмме;
- определение минимальной требуемой мощности горячих и холодных утилит и точки пинча для выбранного значения $\Delta T_{\min}$;

– анализ недостатков, если таковые имеются в изначально спроектированной теплообменной сети процесса;

– проектирование сети теплообменников, обеспечивающей максимальную рекуперацию тепла и минимальное потребление внешних источников энергии (утилит).

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Необходимо спроектировать выпарную станцию для сгущения сиропа сорго начальной концентрацией СВ=16 % до концентрации СВ=70 %. Исходный раствор (сироп сорго) имеет начальную температуру 20°C и расход 2000 кг/ч. В качестве основного греющего теплоносителя предусмотрено использование насыщенного пара с температурой 140°C.

Анализ данных существующей схемы, расчет материального и теплового балансов позволяет выделить технологические потоки для проведения реконструкции. Данные потоков приведены в табл. 1.

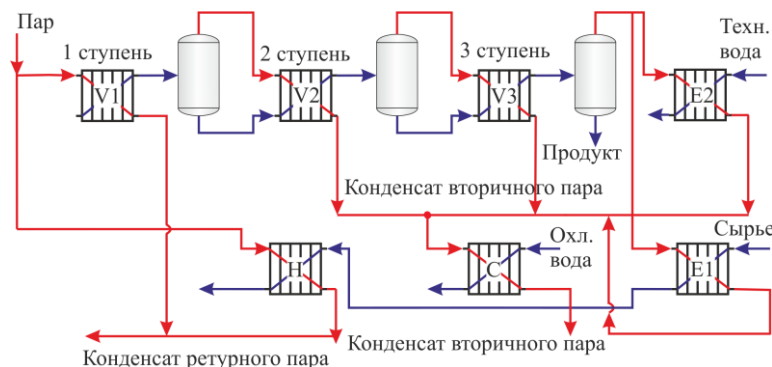


Рис. 1 – Общая схема предлагаемого проекта выпарной станции для сгущения сиропа сорго

Таблица 1 – Данные технологических потоков выпарной установки для интеграции

N	Название	Тип	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$g, \text{кг/с}$	$CP, \text{кВт/}^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кВт}$
1	Вторичный пар 1-го корпуса	Горячий	124,5	124,5	0,142	–	310,8
2	Вторичный пар 2-го корпуса	Горячий	107	107	0,144	–	322,3
3	Вторичный пар 3-го корпуса	Горячий	84	84	0,143	–	329,4
4	Конденсат ретурного пара	Горячий	140	100	0,145	0,617	24,7
5	Смесь конденсатов	Горячий	105,1	30	0,429	1,803	135,5
6	Испарение в 1-м корпусе	Холодный	125,5	125,5	0,556	–	310,8
7	Испарение во 2-м корпусе	Холодный	108	108	0,413	–	310,8
8	Испарение в 3-м корпусе	Холодный	85	85	0,269	–	322,3
9	Исходная смесь	Холодный	20	125,5	0,556	2,177	229,7
10	Техническая вода	Холодный	25	55	1,587	6,626	198,8

Постановка задачи и выбор подхода к решению. В табл. 1 приняты обозначения: T_s и T_t – температура снабжения и целевая температура теплоносителя; g – массовый расход; CP – потоковая теплоемкость; ΔH – требуемое изменение теплосодержания потока.

Суммарная мощность рекуперации, предложенная к реализации в первоначальном проекте, равна 962,5 кВт. Были построены составные кривые потоков системы (без учета потока конденсата ретурного пара) и расположены на температурно-энтальпийной диаграмме таким образом, чтобы область их перекрытия по оси абсцисс была равна мощности рекуперации, рис. 2.

Расположение составных кривых соответствует значению $\Delta T_{\min}=16,5^\circ\text{C}$, то есть разность температур в теплообменниках не должна была бы превышать это значение, если бы они были размещены в соответствии с правилами пинч-анализа. Однако это не так, а именно, в теплообменнике HE1 разность температур теплоносителей на выходе равна 4°C . Это результат того, что горячий поток из области ниже пинча используется для подогрева холодного потока в области выше пинча. Также в данной системе происходит передача тепла через пинч.

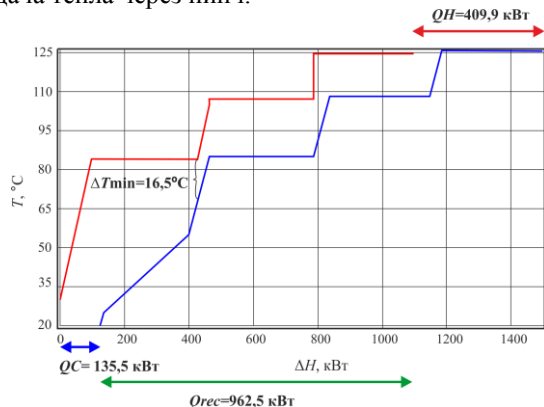


Рис. 2 – Составные кривые потоков процесса: 1 – горячих потоков, 2 – холодных потоков

Для выполнения проекта было выбрано значение $\Delta T_{\min}=5^\circ\text{C}$, которое, с одной стороны реализуется в пластинчатых теплообменниках, а с другой не приводит к завышению поверхности теплообмена и, соответственно, падению линейной скорости движения теплоносителей в каналах. Это существенно в данном процессе, где одним из теплоносителей является сироп сорго, который по аналогии с сахарным сиропом, склонен к достаточно интенсивному загрязнению поверхности теплообмена при низких скоростях теплоносителей в каналах.

Для выбранного значения $\Delta T_{\min}=5^\circ\text{C}$ были построены составные кривые, уже с учетом потока конденсата ретурного пара, энергию которого можно использовать.

Схема без рекуперации энергии должна потреблять мощность пара 540,5 кВт, мощность охлаждающей воды – 334, 2 кВт. Схема рекуперации исходного проекта снижает мощность потребляемого пара до

409, 9 кВт, охлаждающей воды – до 135, 5 кВт. Проект с использованием принципов пинч-анализа (рис. 3) дает снижение потребляемой мощности пара до 349,3 кВт, воды – до 99,5 кВт. Таким образом, экономия мощности пара по первоначальному и альтернативному проектам составит 130,6 кВт и 191,2 кВт, воды – 198,8 кВт и 234,7 кВт соответственно.

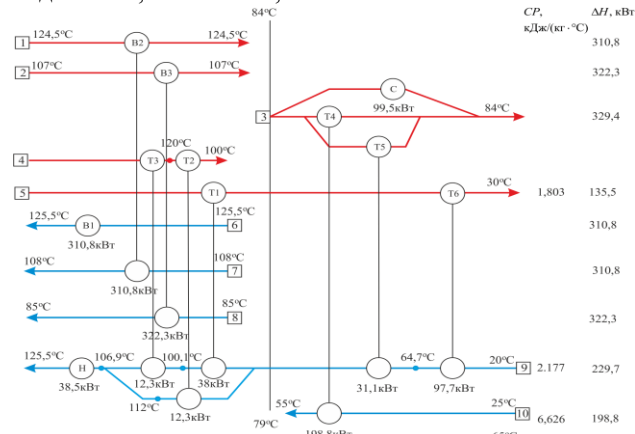


Рис. 3 – Сетчатая диаграмма с установленными теплообменниками для значения $\Delta T_{\min}=5^\circ\text{C}$

Выводы. Анализ экономической эффективности проекта рекуперации энергии для установки выпаривания сиропа сорго показал следующее:

1. Предложенный проект, разработанный с использованием принципов пинч-анализа, обеспечивает экономию потребления холодной утилиты (охлаждающей воды) 35,9 кВт, горячей утилиты (пара) – 60,5 кВт по отношению к первоначальному проекту. При процентной ставке налога 18 % реализация проекта окупится через 9 месяцев.

2. В результате реализации проекта годовая балансовая прибыль и чистая годовая прибыль предприятия планируется больше на 42 %, при практически одинаковом сроке окупаемости.

3. Применение пинч-анализа позволило разработать более эффективный экономически и технически проект процесса предварительного подогрева сиропа сорго перед выпариванием.

Список литературы

- Westphalen D. L. Optimization of bleed streams in evaporation systems based on pinch analysis: new approach [Text] / D. L. Westphalen M. R. Wolf Maciel // Computer Aided Chemical Engineering, 2000. 8. P. 997–1002.
- Perin-Levasseur Z. Energy integration study of a multi-effect evaporator / Z. Perin-Levasseur, V. Palese, F. Marechal [Text] // Energy integration study of a multi-effect evaporator, PRES08: 11th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Praha (Czech Republic), August 24–28, 2008.
- Higa M. Thermal integration of multiple effect evaporator in sugar plant / M. Higa, A. J. Freitas, A. C. Bannwart, R. J. Zemp [Text] // Applied Thermal Engineering, 2009. 29. P. 515–522.
- Kemp I. C. Pinch Analysis and Process Integration. A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy [Text] / I. C. Kemp // Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK 30 Corporate Drive, Suite 400, Burlington, MA 01803, USA, 2006. 396 p.
- Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит, Й. Клемеш, Л. Л. Тобажнянский, П. А. Капустенко, Л. М. Ульев

[Текст] // Харьков. НТУ «ХПИ». Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. 458 с.

6. Barambu N. U. A. Energy Integration of Sugar Production Plant Using Pinch Analysis: A Case Study of Savanah Sugar Company Yola [Text] / N.U. Barambu, U.A. El-Nafaty, I.A. Saeed // Advances in Applied Science Research, 2017. 8(2). P. 20–29.
7. Tovazhnyanski L. L. Heat Integration Improvement for Eastern European Countries Sugar-Plant [Text] / L. L. Tovazhnyanskii, P. A. Kapustenko, L. M. Ulyev, S. A. Boldyryev // Proceedings of 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA'2002, Prague, 2002, Summaries Vol. 4., System Engineering, Prague. 2002. P. 251. (Paper No. P5. 69. p. 19).
8. Товажнянський Л. Л. Тепловая интеграция и энергосбережение в сахарной промышленности [Текст] / Л. Л. Товажнянський, П. А. Капустенко, Л. М. Ульєв, С. А. Болдырев // Вестник НТУ «ХПИ». Харьков: НТУ «ХПИ», 2002. 9. Т. 1. С. 94–105.
9. Арсеньєва О. П. Модернізація системи подогревателей сахарного сока [Текст] / О. П. Арсеньєва, Т. Г. Бабак, А. В. Демирський, Г. Л. Хавин // Научные труды ОНАХТ, 2011. 39. Т. 2. С. 151–155.
10. Демирський А. В. Аналіз роботи системи подогревателей сахарного сока с учетом загрязнений теплообменной поверхности [Текст] / А. В. Демирський, Л. Л. Товажнянський, О. П. Арсеньєва, Г. Л. Хавин, П. А. Капустенко // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2013. 2. С. 14–17.
11. Бабак Т. Г. Повышение энергоэффективности работы станции упаривания сахарного сиропа [Текст] / Т. Г. Бабак, О. А. Голубкина, Д. С. Король, Е. Д. Пономаренко // Вестник НТУ «ХПИ», 2017. 18 (1240). P. 46–52.
12. Lambert, C. Simulation of a sugar beet factory using a chemical engineering software (ProSimPlus®) to perform Pinch and exergy analysis [Text] / C. Lambert, B. Laulan, M. Decloux, H. Romdhana, F. Courtois // Journal of Food Engineering, 2018. 225. P. 1–11.
13. Eggleston, G. New Commercially Viable Processing Technologies for the Production of Sugar Feedstocks from Sweet Sorghum for Manufacture of Biofuels and Bioproducts. Review article [Text] / G. Eggleston, M. Cole, B. Andrzejewski // Sugar Technology, 2013. 15(3). P. 232–249.
- Energy Saving and Pollution Reduction, Praha (Czech Republic), August 24–28, 2008.
3. Higa M. Thermal integration of multiple effect evaporator in sugar plant / M. Higa, A. J. Freitas, A. C. Bannwart, R. J. Zemp [Text] // Applied Thermal Engineering, 2009. 29. P. 515–522.
4. Kemp I. C. Pinch Analysis and Process Integration. A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy [Text] / I. C. Kemp // Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK 30 Corporate Drive, Suite 400, Burlington, MA 01803, USA, 2006. 396 p.
5. Smit R., Klemesh Y., Tovazhnyanskyy L. L., Kapustenko P. A., Ulyev L. M. (2000). Osnovy integratsii teplovykh protsessov [Tekst]. Kharkov. NTU «KhPI», 458.
6. Barambu N. U., El-Nafaty U. A., Saeed I. A. (2017). Energy Integration of Sugar Production Plant Using Pinch Analysis: A Case Study of Savanah Sugar Company Yola [Text]. Advances in Applied Science Research, 8(2), 20–29.
7. Tovazhnyanskyy L. L., Kapustenko P. A., Ulyev L. M., Boldyryev S. A. (2002). Heat Integration Improvement for Eastern European Countries Sugar-Plant [Text]. Proceedings of 15-th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA'2002, Prague, 2002, Summaries, 4, 251.
8. Tovazhnyanskyy L. L., Kapustenko P. A., Ulyev L. M., Boldyryev S. A. (2002) Teplovaya integratsiya i energosberezheniye v sakharnoy promyshlennosti [Tekst]. Vestnik NTU «KhPI». 1. p. 94–105.
9. Arsenyeva, O.P., Babak, T.G., Demirskyy, A.V., Khavin, G.L. (2011) Modernizatsiya sistemy posledovatelno ustanovlennykh podogrevateley sakharnogo soka [Tekst]. Nauchnyye trudy ONAKhT, 39, 2, 151–155.
10. Demirskyy, A.V., Tovazhnyanskyy, L.L., Arsenyeva, O.P., Khavin, G.L., Kapustenko, P.A. (2013). Analiz raboty sistemy podogrevateley sakharnogo soka s uchetom zagryazneniy teploobmennoy poverkhnosti [Tekst]. Integrirovannyye tekhnologii i energosberezheniye, 2, 14–17.
11. Babak, T.G., Holubkina, O.A., Korol, D.S., Ponomarenko, E.D. (2017). Povysheniye energoefektivnosti raboty stantsii uparivaniya sakharnogo siropa [Tekst]. Vestnik NTU «KhPI», 18 (1240), 46–52.
12. Lambert, C., Laulan, B., Decloux, M., Romdhana, H., Courtois, F. (2018). Simulation of a sugar beet factory using a chemical engineering software (ProSimPlus®) to perform Pinch and exergy analysis [Text]. Journal of Food Engineering, 225, 1–11.
13. Eggleston, G., Cole, M., Andrzejewski, B. (2013). New Commercially Viable Processing Technologies for the Production of Sugar Feedstocks from Sweet Sorghum for Manufacture of Biofuels and Bioproducts. Review article [Text]. Sugar Technology, 15(3), 232–249.

References (transliterated)

1. Westphalen D. L. Optimization of bleed streams in evaporation systems based on pinch analysis: new approach [Text] / D. L. Westphalen M. R. Wolf Maciel // Computer Aided Chemical Engineering, 2000. 8. P. 997–1002.
2. Perin-Levasseur Z. Energy integration study of a multi-effect evaporator / Z. Perin-Levasseur, V. Palese, F. Marechal [Text] // Energy integration study of a multi-effect evaporator, PRES08: 11th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for

Надійшла (received) 03.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бабак Тетяна Геннадіївна (Бабак Татьяна Геннадиевна, Babak Tatiana Gennadiivna) – доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2944-5110>; e-mail: tgabak@gmail.com.

Голубкина Ольга Александровна (Голубкіна Ольга Олександрівна, Holubkina Olga) – старший викладач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4515-8533>; e-mail: oalgolubkina@gmail.com.

Пonomarenko Евгения Дмитриевна (Пonomarenko Євгенія Дмитрівна, Ponomarenko Yevgeniya) – доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9878-6093>; e-mail: evgenia.ponomarenko@gmail.com.

Соловей Людмила Валентинівна (Соловей Людмила Валентиновна, Solovey Ludmila Valentynivna) – ст. викладач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5308-6782>; e-mail: ludsol@ukr.net.

Хавин Геннадій Львович (Хавін Геннадій Львович, Khavin Gennadii) – д.т.н., професор кафедри технології машинобудування та металорізальних верстатів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4340-7615>; e-mail: gennadii.khavin@gmail.com.

*А. В. ДЕМИРСКИЙ***РЕКОНСТРУКЦИЯ СЕТИ РЕКУПЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ПРОИЗВОДСТВА ЛИЗИНА**

Пластинчатые теплообменные аппараты относятся к вспомогательному оборудованию технологического процесса производства лизина, в том числе используются в качестве рекуперативных устройств, позволяющих экономить внешние теплоносители процесса. Использование пластинчатых подогревателей, в приложениях химической технологии и пищевой промышленности является достаточно традиционным решением многих тепловых технологических процессов различных производств. В работе обоснована целесообразность модернизации пластинчатых рекуперативных теплообменников подогрева-охлаждения глюкозы в технологической схеме производства лизина. Показана некорректность расчетов теплообменных аппаратов в исходном проекте, которая выражается, прежде всего, в крайне низком значении величины касательного напряжения на стенке теплопередающих пластин, что приводит к интенсивному загрязнению их поверхности в процессе работы. Приведен расчет новых теплообменных аппаратов с учетом выявленных в процессе мониторинга работы недостатков. Также для обеспечения качественной работы с очисткой поверхности были модернизирована установка безразборной химической промывки (CIP-мойка). Для этого ее производительность (расход) $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ была увеличена до $40 \text{ м}^3/\text{ч}$. Увеличение мощности промывки дало немедленный положительный эффект за счет высокой турбулентности течения моющего раствора. Это позволило сделать вывод о том, что для таких продуктов необходимо рассчитывать производительность работы установки CIP-мойки в 2–2,5 раза больше, чем фактическая по самому продукту, так как фактически моющий раствор по консистенции это вода, которая дает при промывке более низкое значение касательного напряжения на стенке пластины. Проект модернизации получил практическую реализацию, которая показала корректность произведенных расчетов и практическую ценность произведенной реконструкции.

Ключевые слова: пластинчатые теплообменники, анализ теплопередачи, реконструкция теплообменных аппаратов, сопротивление загрязнению.

*О. В. ДЕМИРСЬКИЙ***РЕКОНСТРУКЦІЯ МЕРЕЖИ РЕКУПЕРАТИВНИХ ТЕПЛООБМІННИКІВ В ТЕХНОЛОГІЧНІЙ СХЕМІ ВИРОБНИЦТВА ЛІЗИНУ**

Пластинчаті теплообмінні апарати відносяться до допоміжного обладнання технологічного процесу виробництва лізину, в тому разі використовуються в якості рекуперативних пристроїв, що дозволяють економити зовнішні теплоносії процесу. Використання пластинчатих підігрівачів, в додатках хімічної технології та харчової промисловості є досить традиційним рішенням багатьох теплових технологічних процесів різних виробництв. У роботі обґрунтовано доцільність модернізації пластинчатих рекуперативних теплообмінників підігріву-охолодження глюкози в технологічній схемі виробництва лізину. Показана некоректність розрахунків теплообмінних апаратів в вихідному проекті, яка виражається, перш за все, в у край низькому значенні величини дотичного напруження на стінці пластин, що призводить до інтенсивного забруднення їх поверхні в процесі роботи. Наведено розрахунок нових теплообмінних апаратів з урахуванням виявлених в процесі моніторингу роботи недоліків. Також для забезпечення якісної роботи з очищенням поверхні були модернізована установка безрозбірної хімічної промивки (CIP-мийка). Для цього її продуктивність (витрата) $15 \text{ м}^3/\text{год}$ була збільшена до $40 \text{ м}^3/\text{год}$. Збільшення потужності промивання дало негайний позитивний ефект за рахунок високої турбулентності течії мийного розчину. Це дозволило зробити висновок про те, що для таких продуктів необхідно розраховувати продуктивність роботи установки CIP-мийки в 2–2,5 рази більше, ніж фактична по самому продукту, так як фактично мийний розчин по консистенції це вода, яка дає при промиванні більш низьке значення дотичного напруження на стінці пластины. Проект модернізації отримав практичну реалізацію, яка показала коректність проведених розрахунків і практичну цінність виробленої реконструкції. Встановлені апарати відпрацювали понад місяць без зупинки і розбирання на чистку. Кількість CIP-мийок скоротилося вдвічі і при цьому покращилась якість промивок.

Ключові слова: пластинчаті теплообмінники, аналіз теплопередачі, реконструкція теплообмінних апаратів, опір забрудненню.

*A. DEMIRSKYY***RECONSTRUCTION OF THE NETWORK OF RECUPERATIVE HEAT EXCHANGERS IN THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF LYSIN PRODUCTION**

Plate heat exchangers are related to auxiliary equipment of the technological process the lysine production, including those used as recuperative devices that save external heat transfer fluids. The use of plate heaters in applications of chemical technology and the food industry is a fairly traditional solution to many thermal technological processes of various industries. The expediency of modernization the plate recuperative heat exchangers for preheating-cooling of glucose in the technological scheme of lysine production are grounded. The incorrectness of calculations of heat exchangers in the original project, which is expressed primarily in the extremely low value of the tangential stress on the wall of the heat transfer plates, which leads to intensive fouling of their surface during operation. Taking into account the deficiencies identified during the monitoring process the calculation of new heat exchangers was produced. Also, for the maintenance of high-quality work with surface cleaning, the installation of a detergent chemical wash (CIP-sink) has been modernized. For this purpose, its productivity (consumption) is $15 \text{ m}^3/\text{h}$ was increased to $40 \text{ m}^3/\text{h}$. Increasing the washing capacity gave an immediate positive effect due to the high turbulence of the flow of detergent solution. This made it possible to conclude that for such products it is necessary to calculate the productivity of the CIP-sink installation in 2–2.5 times more than the actual product itself, since the actual solution for cleaning the consistency is water that gives a lower washing value the value of the tangential stress on the plate wall. The modernization project received practical implementation, which showed the correctness of the calculations and the practical value of the reconstruction carried out. Installed units worked for more than a month without stopping and disassembling to clean. The number of CIP sinks has been halved and the quality of the rinses has improved.

Keywords: plate heat exchangers, heat transfer analysis, heat exchange unit's reconstruction, resistance to fouling

Введение. Лизин относится к незаменимым аминокислотам, которые не синтезируются организмами людей или животными. Это важный ингредиент для роста и питания, и поэтому он включается в корма или биологические добавки.

Лизин незаменимая аминокислота жизненно важна для построения критических белков организма. Он входит в триаду аминокислот, особо учитываемых при определении общей полноценности питания (лизин, триптофан, метионин). Недостаток лизина в зер-

© О.В. Демірський, 2018

новых продуктах и сравнительно высокая потребность организма в нем ставят проблему лизина на одно из первых мест. Данная аминокислота необходима для роста, восстановления тканей, производства антител, гормонов и ферментов.

Лизин один из главных компонентов, обеспечивающий сбалансированную диету различных животных. Он широко используется в качестве кормовой добавки для домашней птицы, свиней и другого скота, а также в фармацевтических препаратах, пищевых добавках и косметических средствах. Таким образом, лизин представляет собой биотехнологический продукт, имеющий важнейшее экономическое значение. Мировое производство в последнее время оценивается в более чем 2 миллиона тонн в год. Биологически большинство известных промышленных бактерий могут синтезировать лизин (L-лизин), а промышленное производство L-лизина почти полностью происходит путем микробной ферментации.

Таким образом, исследования направленные на совершенствование технологии производства лизина, снижение производственных затрат на выпуск продукции за счет внедрения энергосберегающих мероприятий являются актуальными и имеют высокую практическую ценность.

Постановка проблемы и ее современное состояние. Анализ литературных источников. В настоящее время разработано несколько типовых технологических схем промышленного производства лизина, которые продолжают совершенствоваться также и за счет модернизации аппаратного решения технологии. Фундаментальный обзор биотехнологии получения лизина можно найти в работе [1].

Реализация технологического процесса и аппаратное представление для различных технологических процессов широко представлены в работах [2-4], где рассмотрены различные схемы реализации получения лизина, оборудование, необходимое для этого процесса, тепловой и массовый баланс, температурные режимы и режимы ферментации. Здесь следует заметить, что производство лизина энергетически высоко затратный процесс.

Усовершенствование технологии производства лизина проводимое различными исследователями, позволило разработать математические модели, описывающие производство [4,5].

В технологическом оборудовании завода по производству лизина используются выпарные установки,

ферментаторы, сушилки, сепараторы, а также вспомогательное оборудование, обеспечивающее функционирование основного технологического процесса, энергосберегающие мероприятия и экологическую безопасность.

Пластинчатые теплообменные аппараты (ПТА) относятся к вспомогательному оборудованию технологического процесса, в том числе используются в качестве рекуперативных устройств, позволяющих экономить внешние теплоносители процесса. Использование пластинчатых подогревателей, в том числе и рекуперативных, является достаточно традиционным решением многих тепловых технологических процессов в пищевой промышленности [6].

Цель и задачи исследования. Главной целью настоящего исследования было обоснование целесообразности модернизации, разработка мероприятий и практическая реализация реконструкции сети рекуперативных пластинчатых подогревателей с целью уменьшения экономических потерь производства, связанных с остановкой на чистку теплообменных аппаратов.

Расчет новых теплообменных аппаратов, обеспечивающих заданные условия эксплуатации с более высоким сопротивлением к загрязнению теплообменной поверхности.

Проведение лабораторных и натурных испытаний запроектированных теплообменных аппаратов и внедрение их в производственный процесс.

Формулировка проблемы и ее техническое решение. В технологическом процессе производства лизина были запроектированы и установлены три рекуперативных пластинчатых теплообменника охлаждения и нагрева глюкозы, производства «Альфа Лаваль» марки T20-BFG с титановыми пластинами толщиной 0,6 мм. Тип пластин в аппаратах – МН/МЛ. Рекуперативные теплообменники являются вспомогательным оборудованием в общей технологической схеме получения лизина, однако их роль существенна для реализации процессов эффективного нагрева и охлаждения сырья.

Исходные данные и расчетные характеристики приведены в табл. 1. Первый и второй рекуперативные теплообменники подогрева глюкозы 40 %, глюкозой 40 %, имеет тепловую нагрузку 1562 КВт. Третий теплообменник подогрева 75 % глюкоза таким же по концентрации раствором глюкозы имеет нагрузку 1697 КВт.

Таблица 1 – Исходные данные и результаты расчетов теплообменников

Тепло-носитель	Температура по горячей стороне, °С		Температура по холодной стороне, °С		Запас, %	Площадь теплообмена, м ²	Потери давления по сторонам, КПа		Касательное напряжение на стенке по сторонам, Па	
	Вход	Выход	Вход	Выход			Горячая	Холодная	Горячая	Холодная
Глюкоза 40 %	140	35	15	120	85	163,8	1,1	1,3	0,7	0,8
Глюкоза 75 %	140	70	50	120	31	261,0	11,6	21,0	8,0	13,1

Глюкоза моносахарид, который по своим химическим свойствам отличается от раствора сахарозы. При нагревании глюкоза претерпевает химические

изменения. В зависимости от степени теплового воздействия и от концентрации растворов глюкозы могут образовываться различные продукты разложения: ан-

гидриды глюкозы (с отщеплением одной из двух молекул воды), продукты конденсации (реверсии), оксиметилфурфурол, окрашенные продукты изменения – гуминовые вещества и кислые продукты разложения – муравьиная и левулиновая кислоты.

По своим тепловым характеристикам, таким как теплопроводность и удельная теплоемкость глюкоза близка раствору сахара примерно равной концентрации. Вязкость насыщенных водных растворов глюкозы в отличие от водных растворов сахарозы растет с увеличением температуры. Это объясняется тем, что растворимость глюкозы с повышением температуры увеличивается быстрее, чем уменьшается вязкость ее растворов.

Будем считать, что при расчете теплообмена и гидравлических потерь давления, раствор глюкозы близок по своим физико-химическим характеристикам к чистым сахарным растворам такой же концентрации. Поэтому по аналогии с работой пластинчатых аппаратов в сахарной промышленности, проведенный анализ данных в таблице показал, что при проектировании нарушены основные принципы подбора пластинчатых теплообменников, рекомендованные при работе с сахарными растворами. Во-первых, запас поверхности в таких приложениях рекомендуется принимать не более 10 % [7], во-вторых, величина касательного напряжения на стенке желательна должна быть более 50 Па [8], в третьих, расчетное значение потерь давления по сторонам аппарата для обеспечения высокой скорости в каналах необходимо проектировать порядка 50–70 КПа [9–11].

В процессе эксплуатации установленного оборудования выяснилось, что текущие расходы и температурные режимы теплоносителей могут быть значительно ниже расчетных. Последнее обстоятельство приводит к падению скоростей теплоносителей в каналах теплообменников, что, в свою очередь, вызывает резкую интенсификацию роста отложений на теплопередающей поверхности пластин. Фактически завышение поверхности и снижение расхода приво-

дит к переходу от турбулентного режима движения теплоносителей в каналах теплообменников в режим близкий к ламинарному, что сопровождается падением коэффициента теплопередачи, ростом гидравлического сопротивления и общему снижению эффективности работы теплообменника. В результате такой работы аппаратов появилась необходимость постоянной безразборной химической промывки и частой периодической разборки и чистки аппаратов для устранения отложений, которые не удавалось устранить постоянной безразборной мойкой. Внеплановые остановки теплообменников вызывали нарушение соблюдения всего технологического процесса, неравномерность работы основного оборудования, увеличению стоимости выпускаемой продукции в целом и общим экономическим потерям в целом по предприятию.

Другим отрицательным эффектом от такой работы теплообменников является тот факт, что частая разборка и сборка аппаратов привела выходу из строя значительного количества уплотнений. Постоянная замена дорогостоящих уплотнений также приносило значительный экономический ущерб, связанный с приобретением новых комплектов уплотнений.

Наличие всех перечисленных неблагоприятных для работы факторов, таких как высокая интенсивность появления отложений на теплопередающей поверхности пластин; постоянная безразборная химическая промывка; частые разборки аппаратов для их механической очистки, приводящая к замене уплотнений, послужили основанием для проведения мероприятий по проверке не только технологического режима их работы (температурного режима рекуперации и величины потерь давления), но и к перепроектированию установленных теплообменных аппаратов.

Для улучшения работы теплообменного оборудования было проведено новое проектирование с учетом принципов расчета теплообменников для сахарной промышленности, табл. 2.

Таблица 2 – Расчетные характеристики реконструированных теплообменников

Теплоноситель	Запас, %	Площадь тепло- обмена, м ²	Потери давления по сторонам, КПа		Касательное напряжение на стенке по сторонам, Па	
			Горячая	Холодная	Горячая	Холодная
Глюкоза 40 %	68	90,0	5,0	5,7	3,3	3,6
Глюкоза 40 %	65	81,0	6,1	7,0	3,9	4,3
Глюкоза 75 %	56	99,0	24,0	58,0	19,3	38,0

Для обеспечения высокой скорости в каналах аппаратов было сокращено количество пластин и тип пластин МН/МЛ был заменен на тип Н/Н. Кроме того, на первых двух позициях было принято решение оставить титановые пластины, а на позиции нагрева охлаждения глюкозы 40 % концентрации заменить титановые пластины на пластины из нержавеющей стали марки AISI 316 с толщиной пластины 0,7 мм. Такая замена позволяет существенным образом экономить средства на приобретение пластинчатого теп-

лообменника, так как стоимость пластин из нержавеющей стали AISI 316 (даже большей толщины) существенно ниже стоимости пластин из титана.

Выводы и заключение. Анализ полученных результатов (табл. 2), позволил сделать вывод о том, что проведенное проектирование новых теплообменных аппаратов, было направленно на снижение поверхности теплообмена (уменьшение числа каналов) теплообменников. Это, прежде всего, позволило увеличить скорость теплоносителей и уйти от течения жидкости

в каналах близкого к ламинарному к турбулентному течению. Последнее обстоятельство дало эффект увеличения интенсивности теплообмена и главное позволило резко увеличить значение касательного напряжения на теплопередающей поверхности пластин, что в свою очередь, снизило интенсивность появления отложений на теплопередающей поверхности пластин.

Также для обеспечения качественной работы с очисткой поверхности были модернизирована установка безразборной химической промывки (CIP-мойка). Для этого ее производительность (расход) 15 м³/ч была увеличена до 40 м³/ч. Увеличение мощности промывки дало немедленный положительный эффект за счет высокой турбулентности течения моющего раствора. Это позволило сделать вывод о том, что для таких продуктов необходимо рассчитывать производительность работы установки CIP-мойки в 2–2,5 раза больше, чем фактическая по самому продукту, так как фактически моющий раствор по консистенции это вода, которая дает при промывке более низкое значение касательного напряжения на стенке пластины. Для обеспечения качественного проектирования можно рекомендовать проведения дополнительного поверочного расчета теплообменника, взяв в качестве теплоносителей воду по горячей и холодной стороне. При расчете необходимо обеспечить такой расход теплоносителей, чтобы значение касательного напряжения на стенках теплопередающих пластин составляло не менее 25 Па.

Работа реконструированных теплообменных аппаратов в новых условиях показала следующее. Установленные аппараты отработали более месяца без останова и разборки на чистку. Количество CIP-моек сократилось вдвое и при этом улучшилось качество промывок. Пластины из нержавеющей стали хорошо зарекомендовали себя в работе.

Список литературы

1. Pfefferle W. Biotechnological manufacture of lysine / W. Pfefferle, B. Moeckel, B. Bathe, A. Marx // Advanced Biochemical Engineering Biotechnology, 2003. 79. P. 59–112.
2. Heinzle E. Development of Sustainable Bioprocesses: Modeling and Assessment / E. Heinzle, A. P. Biver, C. L. Coony // Wiley, 2007. 316 p.
3. Anastasiadis S. L-lysine fermentation / S. Anastasiadis // Recent Patent Biotechnology, 2007. Vol. 1. N 1. P.1–24.
4. Hall C. J. Lysine: biosynthesis, catabolism and roles / C. J. Hall, C. Soares da Costa // WikiJournal of Science, 2018. 1 (1): 4. doi:10.15347/wjs/2018.004. ISSN 2470-6345.
5. Buchs J. Precise optimization of fermentation processes through integration of bioreaction / J. Buchs // Process computations in biotechnology. McGraw-Hill, New Delhi, 1994. P. 194–237.
6. Пластинчатые теплообменники в теплоснабжении / Л. Л. Товажнянский, П. А. Капустенко, Г. Л. Хавин, О. П. Арсеньева // Под ред Г. Л. Хавина. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. 448 с.
7. Hesselgraves J. E. Compact Heat Exchangers / J.E. Hesselgraves // Butterworth-Heinemann, 2016. 502 p.
8. Alfa Laval Guide to the choice heat exchangers for the sugar industry. / Alfa Laval // [https:// www.alfalaval.in/industries / food... /sugar-production](https://www.alfalaval.in/industries/food.../sugar-production).
9. Арсеньева О. П. Оптимизация пластинчатого теплообменника / О. П. Арсеньева, А. В. Демирский, Г. Л. Хавин // Пробл. машиностроения. 2011. Т. 14, № 1. С.23–31.
10. Модернизация системы последовательных установленных подогревателей сахарного сока / О. П. Арсеньева, Т. Г. Бабак, А. В. Демирский, Г. Л. Хавин // Наукові праці ОНАХТ. Одеса: 2011. Вип. 39. Т. 2. С. 151–155.
11. Практическая реконструкция системы подогревателей сахарного сока перед выпариванием / Л. Л. Товажнянский, О. П. Арсеньева, А. В. Демирский, Г. Л. Хавин // Інтегровані технології та енергозбереження. Харків: НТУ «ХПІ», 2012. № 2. С. 99–103.

References (transliterated)

1. Pfefferle W. Biotechnological manufacture of lysine / W. Pfefferle, B. Moeckel, B. Bathe, A. Marx // Advanced Biochemical Engineering Biotechnology, 2003. 79. P. 59–112.
2. Heinzle E. Development of Sustainable Bioprocesses: Modeling and Assessment / E. Heinzle, A. P. Biver, C. L. Coony // Wiley, 2007. 316 p.
3. Anastasiadis S. L-lysine fermentation / S. Anastasiadis // Recent Patent Biotechnology, 2007. Vol. 1. N 1. P.1–24.
4. Hall C. J. Lysine: biosynthesis, catabolism and roles / C. J. Hall, C. Soares da Costa // WikiJournal of Science, 2018. 1 (1): 4. doi:10.15347/wjs/2018.004. ISSN 2470-6345.
5. Buchs J. Precise optimization of fermentation processes through integration of bioreaction / J. Buchs // Process computations in biotechnology. McGraw-Hill, New Delhi, 1994. P. 194–237.
6. Пластинчатые теплообменники в теплоснабжении / Л. Л. Товажнянский, П. А. Капустенко, Г. Л. Хавин, О. П. Арсеньева // Под ред Г. Л. Хавина. Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. 448 с.
7. Hesselgraves J.E. Compact Heat Exchangers / J.E. Hesselgraves // Butterworth-Heinemann, 2016. – 502 p.
8. Alfa Laval Guide to the choice heat exchangers for the sugar industry. / Alfa Laval // [https:// www.alfalaval.in/industries / food... /sugar-production](https://www.alfalaval.in/industries/food.../sugar-production).
9. Arsenyeva O. P. Optimizatsiya plastinchatogo teploobmennika / O. P. Arsenyeva, A. V. Demirskiy, G. L. Havin // Probl. mashinostroeniya. 2011. T.14, #1. S.23–31.
10. Modernizatsiya sistemyi posledovatelno ustanovlennyih podogrevateley saharnogo soka / O. P. Arsenyeva, T. G. Babak, A. V. Demirskiy, G. L. Havin // NaukovI pratsI ONAHT. Odesa: 2011. Vip. 39. T. 2. S. 151–155.
11. Prakticheskaya rekonstruktsiya sistemyi podogrevateley saharnogo soka perez vyiparivaniem / L. L. Tovazhnyanskiy, O. P. Arsenyeva, A. V. Demirskiy, G.L. Havin // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. № 2. S. 99–103.

Надійшло (received) 13.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Демірський Олексій Вячеславович (Демирский Алексей Вячеславович, Alexey Demirskyy) – інженер кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7357-998X>; e-mail: alexey.demirskyy@gmail.com.

А. Н. ПЛУГИН, Е. В. ПАЛАНТ, Д. А. ПЛУГИН, А. А. ПЛУГИН, О. С. БОРЗЯК

МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНА И КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ВИБРАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Считается, что причиной ускорения и усиления вибрации и шума обычных трамвайных путей в последние годы и десятилетия является их высокий износ из-за дефицита денежных средств на их содержание. Однако, исследования авторов статьи показали, что главной причиной сходов и аварий является избыточный отрицательный заряд Земли. Целью исследования является раскрытие механизма защитных свойств материалов, в частности полиуретана и жидкостекляной композиции ЖСК и их применения для защиты трамвайных путей в условиях высокого избыточного отрицательного заряда Земли. При этом используются аналитические и натурные методы исследований, основанные на положениях и закономерностях Макроколлоидной химии и Физико-химической механики. При строительстве новых трамвайных путей в больших городах используются огромные железобетонные плитные или монолитные основания, совмещенные с автодорожными путями. Это привело к еще большему накоплению избыточного отрицательного заряда Земли под совмещенными путями и домами, к возникновению ранее практически отсутствующих провалов грунта под путями, к учащению аварий на них с тяжелыми последствиями. Рекомендованные к использованию полиуретаны обладают не только более высокими виброгасящими свойствами, но и защитными от избыточных отрицательных зарядов Земли. Последними обладает также жидкостекляная композиция ЖСК. Указанные защитные функции обусловлены активными группами $-C=O$ в полиуретане и $-S=O$ в ЖСК с двойной связью и высокой электроотрицательностью, а также их очень большими дипольными моментами. Разработаны способы защиты материалов и конструкций трамвайного пути и близрасположенных домов от избыточного отрицательного заряда Земли с помощью защитных экранов и стены, а также высокоэффективного скрепления SRS-T.

Ключевые слова: трамвайный путь, резина, полиуретан, жидкостекляная композиция, прокладка, избыточный заряд, защита.

А. М. ПЛУГІН, О. В. ПАЛАНТ, Д. А. ПЛУГІН, О. А. ПЛУГІН, О. С. БОРЗЯК

МЕХАНІЗМ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІУРЕТАНУ ТА КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА ВІД ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ВІБРАЦІЙНИХ ВПЛИВІВ

Считается, что причиной ускорения и усиления вибрации и шума обычных трамвайных путей в последние годы и десятилетия является их высокий износ через дефицит средств на их удержание. Однако, исследования авторов статьи показали, что главной причиной сходов и аварий является избыточный отрицательный заряд Земли. Методом исследования является раскрытие механизма защитных свойств материалов, в частности полиуретана и жидкостекляной композиции ЖСК и их применения для защиты трамвайных путей в условиях высокого избыточного отрицательного заряда Земли. При этом используются аналитические и натурные методы исследований, основанные на положениях и закономерностях Макроколлоидной химии и Физико-химической механики. При строительстве новых трамвайных путей в больших городах используются огромные железобетонные плитные или монолитные основания, совмещенные с автодорожными путями. Это привело к еще большему накоплению избыточного отрицательного заряда Земли под совмещенными путями и домами, к возникновению ранее практически отсутствующих провалов грунта под путями, к учащению аварий на них с тяжелыми последствиями. Рекомендованные к использованию полиуретаны имеют не только более высокие виброгасящие свойства, но и защитные от избыточных отрицательных зарядов Земли. Последними обладает также жидкостекляная композиция ЖСК. Указанные защитные функции обусловлены активными группами $-C=O$ в полиуретане и $-S=O$ в ЖСК с двойной связью и высокой электроотрицательностью, а также их очень большими дипольными моментами. Разработаны способы защиты материалов и конструкций трамвайного пути и близрасположенных домов от избыточного отрицательного заряда Земли с помощью защитных экранов и стены, а также высокоэффективного скрепления SRS-T.

Ключевые слова: трамвайная колія, гума, поліуретан, рідкоскляна композиція, надмірний заряд, захист.

A. N. PLUGIN, O. V. PALANT, D. A. PLUGIN, O. A. PLUHIN, O. S. BORZIAK

MECHANISM OF PROTECTIVE PROPERTIES OF POLYURETHANE AND COMPOSITIONS ON THE BASIS OF LIQUID GLASS AGAINST ELECTRIC AND VIBRATIONAL EFFECTS

It is assumed that the reason for the acceleration and amplification of the vibration and noise of ordinary tram tracks in recent years and decades is their high wear due to the lack of funds for their maintenance. However, the research of the authors of the article showed that the main reason for the gatherings and accidents is the excess negative charge of the Earth. The aim of the study is to reveal the mechanism of the protective properties of materials, in particular polyurethane and the liquid-glass composition (LGC), and their application to protect the tram tracks in conditions of high excess negative charge of the Earth. For this purpose, analytical and full-scale research methods are used, based on the principles and laws of Macrocolloid chemistry and Physico-chemical mechanics. For the construction of new tram tracks in big cities, huge reinforced concrete slab or monolithic bases combined with road ways are used. This led to an even greater accumulation of excess negative charge of the Earth under the combined tracks and houses, to the emergence of previously virtually absent ground dips under the tracks, to an increase in accidents with serious consequences. Polyurethanes recommended for use have not only higher vibration-damping properties, but also are protective against excessive negative charges of the Earth. The liquid-glass composition (LGC) has the same properties. These protective functions are due to active $-C=O$ groups in polyurethane and $-S=O$ groups in a liquid-glass composition. They have a double bond and high electronegativity, as well as very large dipole moments. Methods have been developed to protect materials and structures of the tram tracks and nearby houses from the excessive negative charge of the Earth with the help of protective screens and walls, as well as high-performance fastening SRS-T.

Key words: tram tracks, rubber, polyurethane, liquid-glass composition, gasket, excess charge, protection.

Введение. Как известно, большим недостатком обычных трамвайных путей являются частые сходы трамваев и аварии на них, сильный износ, большие вибрации, оказывающие разрушающее действие на конструкции близрасположенных домов и сооружений, а также шум, оказывающий вредное воздействие на здоровье людей. Все эти отрицательные явления

трамвайных путей стали сильно возрастать и учащаться в последние годы и десятилетия. Для борьбы с этими недостатками созданы новые конструкции вибро- и шумоподавляющих трамвайных путей, в которых вибрация подавляется полиуретаном, а шум - пенополиуретаном. Полиуретан обладает самыми лучшими характеристиками по параметрам виброгас-

шения, основным из которых является виброскорость.

Предполагают, что причиной этого ускорения и усиления вибрации и шума является высокий износ трамвайных путей и-за возникшего дефицита денежных средств на их содержание. Однако, аналитические и натурные исследования авторов статьи [1, 2], основанные на положениях и закономерностях Макроколлоидной химии и Физико-химической механики [3], показали, что главной причиной сходов и аварий является избыточный отрицательный заряд Земли.

Целью исследования является раскрытие механизма защитных свойств материалов, в частности полиуретана и жидкостекольной композиции ЖСК и их применения для защиты трамвайных путей в условиях высокого избыточного отрицательного заряда Земли. При этом используются аналитические и натурные методы исследований, основанные на положениях и закономерностях Макроколлоидной химии и Физико-химической механики.

Согласно этим исследованиям сходы и аварии на трамвайных путях происходят на практически неповрежденных путях, и их главной причиной является избыточный отрицательный заряд Земли. Это подтверждается тем, что на новых трамвайных линиях мира, построенных по новым технологиям, пусть намного реже, чем обычные (классические), тоже происходят сходы и аварии, зачастую с более тяжелыми последствиями, и их число в последние годы возросло подобным образом.

Новые трамвайные пути в больших городах используют огромные железобетонные плитные или монолитные основания, совмещенные с автодорожными путями. Это привело к еще большему накоплению избыточного отрицательного заряда Земли под совмещенными путями и домами, к возникновению ранее практически отсутствующих провалов грунта под путями, к учащению аварий на них с тяжелыми последствиями.

Полиуретаны обладают не только более высокими виброгасящими свойствами, но и защитными от избыточных отрицательных зарядов Земли. Последними обладает также жидкостекольная композиция ЖСК. Это позволяет незначительно модернизировав обычные трамвайные пути, резко повысить безопасность движения трамваев на них.

Основные результаты исследований.

Структура макромолекулы полиуретана отражается ее структурной формулой, рис. 1:

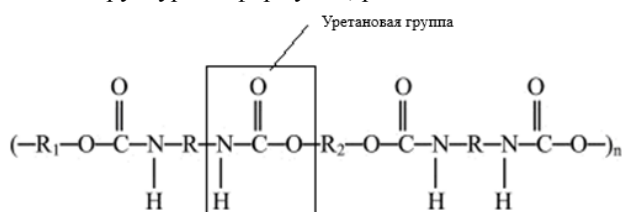


Рис. 1 – Структурная формула полиуретана

Ее функциональная группа $-C=O$ с двойной связью имеет высокий дипольный момент $\mu = 3,2 D$, повернутый в сторону от макромолекулы, рис. 1, созда-

вая большой поверхностный отрицательный заряд на ней. В результате такой полимеризации образуется структура из двух фаз – твердой в виде глобул (жесткоцепные домены), и мягкой в виде тонких изогнутых волокон (гибкоцепная матрица), рис. 2.



Рис. 2 – Модель микродоменной структуры в полиуретановой матрице:

1 – исходные жесткоцепные домены, 2 – гибкоцепная матрица [4] механизма возникновения сил упругости полиуретана

Механизм возникновения сил упругости полиуретана заключается в следующем. При его сжатии отталкивание между сближающимися отрицательно заряженными макромолекулами, особенно гибкоцепной матрицы, растет, становится преобладающим над силами связи, что препятствует сжатию. При снятии нагрузки силы внутреннего отталкивания возвращают полиуретан в исходное состояние, 3 (вверху).

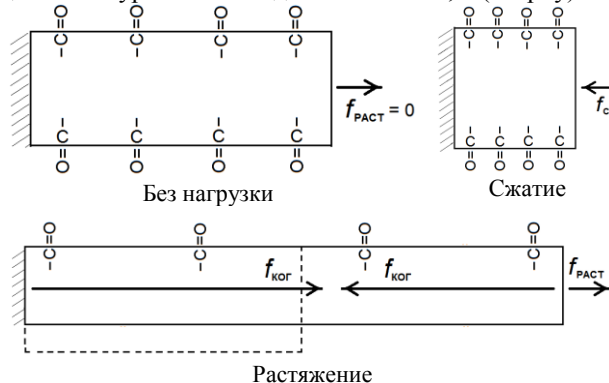


Рис. 3 – Схема механизма возникновения сил упругости полиуретана

При растяжении полиуретана отталкивание между отрицательно заряженными макромолекулами ослабевает, силы притяжения становятся преобладающими, что препятствует растяжению, рис. 3 (внизу).

Полиуретан и жидкостекольная композиция ЖСК, кроме того, обладают защитными функциями от избыточного отрицательного заряда, что обусловлено указанной группой $-C=O$ в полиуретане и $-S=O$ в ЖСК с двойной связью и высокой электроотрицательностью, а также их очень большими дипольными моментами.

С учетом изложенного разработаны способы защиты материалов и конструкций трамвайного пути и

близрасположенных домов от избыточного отрицательного заряда Земли с помощью защитных экранов

и стены, рис. 4 и разработанного высокоэффективного скрепления SRS-T, рис. 5.

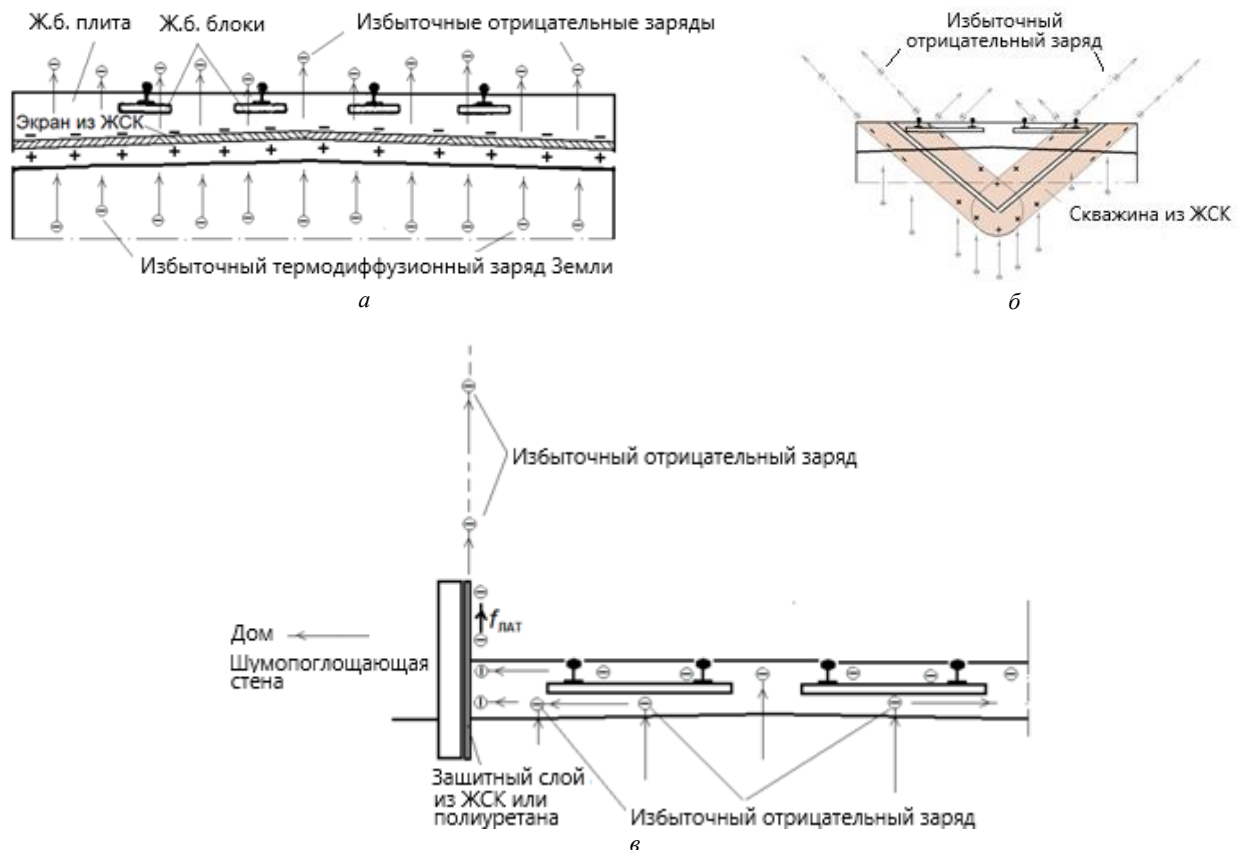


Рис. 4. Схемы защиты от избыточного отрицательного заряда материалов и конструкций трамвайного пути и близрасположенных домов: а – для строящегося пути (экран); б – для эксплуатируемого пути (нагнетание ЖСК)

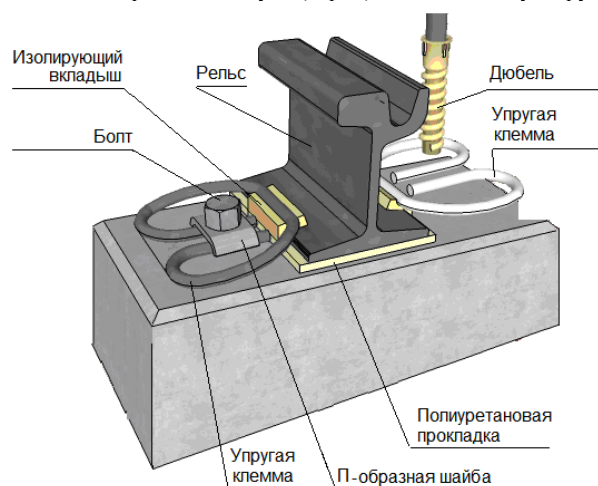


Рис. 5 – Конструкция созданного упругого рельсового скрепления SRS-T для обычного трамвайного пути

Выводы. В статье показано, что главной причиной возросших в последние годы сходов и аварий на трамвайных путях, а также повреждения их материалов и конструкций является периодическое накопление избыточного отрицательного заряда Земли. Предложено использовать для защиты от него полиуретан и жидкостекольную композицию ЖСК. Раскрыты механизмы их защитных свойств. Сущность этих механизмов заключается в наличии в их структурных

формулах функциональных групп с двойной связью $-C=O$ и $-S=O$. Отталкивание между ними определяет упругие свойства полиуретана, а их высокая электроотрицательность – защитные свойства от избыточного отрицательного заряда Земли.

Разработаны способы защиты материалов и конструкций трамвайного пути и близрасположенных домов от избыточного отрицательного заряда Земли и вибрационных колебаний.

Список литературы

1. Палант О. В. Досвід і перспективи улаштування трамвайних колій на суцільній залізобетонній основі з ізолюваною рейкою у м. Харків / О.В. Палант // Зб. наук. праць УкрДААЗТ. Харків, 2015. Вип. 151. Т. 2. С. 176.
2. Зниження електричних і вібраційних впливів від рейкового транспорту / О. В. Палант, О. М. Савченко, Д. А. Пługін, А. А. Пługін // Зб. наук. праць ПДАБА. Дніпро. 2018. № 104. С. 194–199.
3. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.1 Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А. Н. Пługін, А. А. Пługін, Л. В. Трикоз и др. Под ред. А. Н. Плугина. К.: Наукова думка, 2011. 336 с.
4. Реферат: Структурно-механические характеристики смесей полиуретан ...Xreferat.com.

References (transliterated)

1. Palant O. V. Dosvid I perspektivy ulashtuvannya tramvaynah kolyi na sucilnyi zalizobetonnyi osnovi z izoliovanogo reykou u Kharkovi / Palant O. V. // Zb. nauk. praz UkrDAAZD. Kharkiv. 2015. V. 151. T. 2. P. 176.
2. Znigennia elektrichnih s vibraciynih vplyviv vid reykovogo transportu / O. V. Palant, O. M. Savchenko, D. A. Plugin, A. A. Plugin // Zb. nauk. praz PDABA. Dnipro. 2018. № 104. P. 194–199.
3. Osnovy teorii tverdenia, prochnosti, razrushenia i dolgovechnosti portlandcementsa, betona i konstrukciy iz nih: Monografia d 3-h tt. T. 1. Kolloidnaya chimia i fiziko-chimicheskay mehanika cementnih betonov/ A. N. Plugin, A. A. Plugin, L. V. Trikoz i dr. Pod red. A. N. Plugina. K.: Naukova dumka, 2011. 336 p.
4. Referat: Strukturno-mehaniicheskie harakteristiki smesey polyuretan ...Xreferat.com.

Поступила (received) 16.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Пługін Аркадій Миколойович (Пługин Аркадий Николаевич, Plugin Arkadiy N.) – доктор хімічних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, Український державний університет залізничного транспорту, почесний професор університету, м. Харків; ORCID: 0000-0003-0774-0805; e-mail: pluginarkadiy@gmail.com.

Палант Олена Валентинівна (Палант Елена Валентиновна, Palant Olena V.) – аспірант, кафедра будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків; e-mail: palant.elenka@gmail.com.

Пługін Дмитро Артурович (Пługин Дмитрий Артурович, Plugin Dmytro A.) – доктор технічних наук, доцент, професор кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків; ORCID: 0000-0002-4359-4369; e-mail: plugin.da@gmail.com.

Пługін Олексій Андрійович (Пługин Алексей Андреевич, Pluhin Oleksiy A.) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри Будівельної механіки і гідравліки Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків; ORCID: 0000-0002-4627-1039; e-mail: plugin0785@gmail.com.

Борзяк Ольга Сергіївна (Борзяк Ольга Сергеевна, Borziak Olga S.) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків; ORCID: 0000-0002-8815-6936; e-mail: borziak.olga@gmail.com.

**Л. Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, П. А. КАПУСТЕНКО, А. Ю. ПЕРЕВЕРТАЙЛЕНКО, С. И. БУХКАЛО,
О. П. АРСЕНЬЕВА**

АНАЛИЗ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМ АБСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ СИНТЕЗ-ГАЗА ГАЗИФИКАЦИОННЫХ АГРЕГАТОВ БОЛЬШОЙ ЕДИНИЧНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

Рассмотрены основные сети теплообменников крупных газификационных установок с газификацией горючего топлива. Основными логистическими факторами, которые влияют на конфигурации технологических схем газификационных установок, являются характеристики качества и содержания компонентов топлива для газификации; диапазон целевых продуктов; экологическое законодательство и требования, включая выбросы парниковых газов; местоположение относительно крупных промышленных объектов, возможности конверсии отходов в товарную продукцию. Определены существующие системы абсорбционной очистки синтез-газа газификационных агрегатов большой единичной мощности и теплообменные компоненты этих систем. Описаны пути энергосберегающей реконструкции таких систем. Отмечена перспективность пластинчатых теплообменных аппаратов как теплообменных компонентов систем абсорбционной очистки.

Ключевые слова: абсорбционная очистка, синтез-газ, теплообменные позиции, пластинчатые теплообменники.

**Л. Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, П. О. КАПУСТЕНКО, О. Ю. ПЕРЕВЕРТАЙЛЕНКО, С. І. БУХКАЛО,
О. П. АРСЕНЬЄВА**

АНАЛІЗ ТЕПЛООБМІННИХ СИСТЕМ АБСОРБЦІЙНИХ УСТАНОВОК ОЧИЩЕННЯ СИНТЕЗ- ГАЗУ ГАЗИФІКАЦІЙНИХ АГРЕГАТІВ ВЕЛИКОЇ ОДИНИЧНОЇ ПРОДУКТИВНОСТІ

Розглянуто основні мережі теплообмінників великих газифікаційних установок з газифікацією горючого палива. Основними матеріально-технічними факторами, що впливають на конфігурацію технологічних схем газифікаційних установок, їх характеристики – вміст природного газу та компонентів газифікованого палива; асортимент цільових продуктів; екологічне законодавство та вимоги, включаючи вимоги до викидів парникових газів; розташування відносно великих промислових майданчиків; можливості перетворення відходів у продукти, що підлягають продажу. Визначено існуючі системи абсорбційної очистки синтез-газу газифікаційних агрегатів великої одиничної потужності та теплообмінні компоненти цих систем. Означені шляхи енергозберігаючої реконструкції таких систем. Відмічена перспективність пластинчатих теплообмінних апаратів як теплообмінних компонентів систем абсорбційної очистки.

Ключові слова: абсорбційна очистка, синтез-газ, теплообмінні позиції, пластинчасті теплообмінники.

**L. L. TOVAZHNYANSKYI, P. O. KAPUSTENKO, O. Y. PEREVERTAYLENKO, S. I. BUKHALKO,
O. P. ARSENYEVA**

ANALYSIS OF HEAT EXCHANGERS NETWORKS FOR ABSORPTION CLEANING UNITS IN HIGH CAPACITY GASIFICATION PLANTS

The basic heat exchangers networks of big gasification plants with fossil fuel gasification are considered. The main logistical factors that influence process flowsheets configurations of gasification plants are underlined such as natural quality and components content of fuel to be gasified, range of target products, environmental legislation and demands including regulations for greenhouse gases emission, location relatively to big industrial sites, possibilities of wastes conversion into saleable products. The essential ways of the efficiency enhancement of heat exchangers networks are formulated for integrated gasification plants of combined cycle. The existing systems of syngas absorption cleaning in big gasification plants are discussed. The ways of energy saving retrofit of such systems are defined. The use of plate heat exchangers is considered as perspective for heat transfer components of gases removal systems.

Keywords: acid components removal, syngas, heat transfer components, plate heat exchangers.

Введение. В настоящее время одной из основных задач современности является обеспечение устойчивого развития общества. Важный компонент решения этой задачи – сокращение расхода тепловой энергии и топлива [1]. Решение этой проблемы включает в себя множество аспектов, в том числе: экономия потребления энергоресурсов, развитие энергосберегающих технологий, использования вторичных энергетических ресурсов и т. д. [2–4]. В этой связи разработка энергосберегающих технологий приобретает первостепенное значение. Одной из таких технологий является газификация твердых и жидких горючих топлив.

Процесс газификации угля, углеводородов и углеродосодержащих отходов представляет собой совокупность химических реакций, в результате которых образуется газовая смесь, состоящая из оксида угле-

рода (CO), водорода и диоксида углерода (CO₂), которая называется синтез-газом [5]. Синтез-газ также содержит ряд примесей, образующихся за счет побочных химических реакций. В таблице 1 приведен состав продуктов, образующихся в результате сжигания углеродосодержащего сырья и его газификации [6]. Газификационные агрегаты конверсии отходов нефтеперерабатывающих производств так же, как и агрегаты газификации угля, представляют собой в той или иной степени интегрированную совокупность химико-технологических систем: разделение воздуха для получения кислорода, подаваемого в газогенератор (газификатор), собственно процесс газификации, системы очистки синтез-газа, включая очистку от H₂S и CO₂, очистку сточных вод.

В общем виде процесс газификации можно представить в виде функциональной схемы (рис. 1). Под-

готовленное к газификации сырье и газифицирующий агент поступают в газогенератор 3, в котором происходит процесс газификации. Сырой горячий синтез-газ охлаждается в котлах-утилизаторах или теплообменниках с выработкой пара с высокими параметрами. Кроме того, происходит очистка от механических примесей, а также HCN и HCL.

Таблица 1 – Сравнение продуктов сжигания и газификации углеродосодержащего сырья

Вид сырья	Сжигание	Газификация
Углеродосодержащие	CO ₂	CO, CO ₂ , углеводороды
Водород	H ₂ O	H ₂
Азот	NO, NO ₂	HCN, NH ₃ , N ₂
Сера	SO ₂ , SO ₃	H ₂ S, COS, CS ₂

Затем синтез-газ поступает в узел очистки от сернистых соединений и CO₂. Улавливаемый сероводород может быть конвертирован в элементарную серу по известным технологиям. Очищенный синтез-газ может быть использован в газовых турбинах для выработки электроэнергии, как сырье для синтеза аммиака, метанола, топлива по методу Фишера-Тропша, водорода и некоторых продуктов органического синтеза.

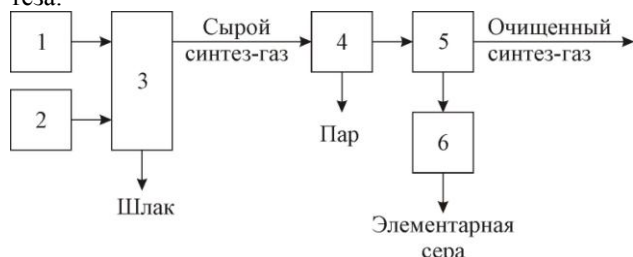


Рис. 1 – Принципиальная схема газификационной установки:

1 – подготовка газифицируемого сырья; 2 – підготовка газифицирующего агента; 3 – газификационный аппарат (газогенератор); 4 – узел охлаждения и очистки синтез-газа; 5 – узел очистки синтез-газа от H₂S и CO₂; 6 – установка получения элементарной серы

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими заданиями. Целевым продуктом газификации является синтез-газ, состоящий из CO и H₂, остальные продукты являются вредными примесями, которые снижают качество газа как сырья для дальнейших циклов химической конверсии, и подлежат удалению в процессе очистки.

мической конверсии, и подлежат удалению в процессе очистки.

В газификационных агрегатах большой единичной производительности удаление из синтез-газа H₂S и CO₂ (кислых компонентов) производится путем абсорбционной очистки [7]. Абсорбционная очистка синтез-газа от кислых компонентов предусматривает циркуляцию жидкого поглотителя кислых газов (абсорбента) через абсорбер, где происходит собственно процесс поглощения кислых компонентов, а затем через регенератор абсорбента, где происходит десорбция кислых компонентов, то есть регенерация абсорбента, который снова направляется на абсорбцию. Регенерация производится, как правило, при сравнительно повышенных температурах (до 150°C) и требует подвода внешних теплоносителей, например, водяного пара. Процессы абсорбционной очистки газов можно классифицировать следующим образом:

Физические абсорбционные процессы, в которых извлечение кислых компонентов происходит только благодаря их растворимости в абсорбентах.

Хемосорбционные процессы, основанные преимущественно на химическом взаимодействии кислых компонентов с активной частью абсорбента.

Комбинированные процессы, использующие смеси физических и химических поглотителей.

В процессах абсорбционной очистки синтез-газа газификационных агрегатов большой единичной производительности применяются все три типа абсорбционной очистки.

Обзор существующих абсорбционных систем очистки синтез-газа от кислых компонентов. Анализ источников по существующим системам очистки синтез-газа от кислых компонентов [8–11] показал, что в настоящее время применяются все три вида процессов, перечисленных выше.

Из физических процессов применяются процессы Ректизол и Селексол, из химических процессов – очистка раствором метилдиэтанолamina (МДЭА) и АДП-процесс, из комбинированных – Сульфинол. Сравнительные характеристики процессов приведены в таблице 2 (ДЭПЭГ – диметилэтиловый эфир полиэтиленгликоля; ДИПА – диизопропанолamin; Т – температура; Р – давление; ВПН – водяной пар насыщенный).

Таблица 2. Основные характеристики процессов абсорбционной очистки синтез-газа от кислых компонентов

Процесс	Тип абсорбента	Состав абсорбента	Т абсорбента, °C	Р абсорбента, бар	Т регенерации, °C	Р регенерации, бар	Вид энергоносителя для регенерации абсорбента
Ректизол	Физический	Метанол	-20 ÷ -30	20 ÷ 100	~ 65	1–2	ВПН, 5бар
МДЭА	Хемосорбент	30–50 % водный раствор МДЭА	30 ÷ 50	до 70	115 ÷ 148	0,5 ÷ 1 (изб)	Водяной пар насыщенный
Селексол	Физический	ДЭПЭГ	до 35	35 ÷ 70	115 ÷ 120	0,5 изб	ВПН
АДП	Хемосорбент	30–40 % водный раствор ДИПА	30 ÷ 50	20 ÷ 40	~ 120	0,5 ÷ 1,5	Водяной пар насыщенный
Сульфинол	Комбинированный	45 % ИПА, 40 % СФ, 15 % вода	40	40	115 ÷ 125	0,5 ÷ 1,5	ВПН, 3,5бар

Процесс Ректизол (Rectisol) В данном процессе используется метанол (CH_3OH) в качестве физического абсорбента. Процесс является одним из наиболее распространенных для очистки синтез-газа газификационных агрегатов, особенно при газификации углей с целью получения аммиака, метанола и топлив по методу Фишера-Тропша. Процесс абсорбции осуществляется при низких температурах и имеет две модификации [8, 11]:

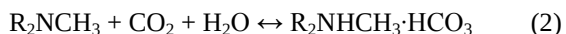
– одноступенчатый процесс, в ходе которого осуществляется абсорбция из синтез-газа H_2S и CO_2 ;

– двухступенчатый процесс, когда извлечение H_2S осуществляется до процесса конверсии CO , а извлечение CO_2 осуществляется после конверсии.

Процесс также предусматривает очистку синтез-газа от COS . Недостатками процесса является охлаждение синтез-газа, поступающего на абсорбер, до -20°C , а также сложная теплообменная система установки очистки.

Процесс Селексол (Selexol) Процесс Селексол был разработан Allied Chemical Corporation в 1960-е годы. В качестве абсорбента используется диметилэфир полиэтиленгликоля для очистки синтез-газа, в основном, от H_2S при частичном поглощении других кислых компонентов, таких как CO_2 , CO_3 и меркаптаны. Низкая теплота абсорбции позволяет снизить энергозатраты на процесс. Процесс предполагает удаление CO_2 путем промежуточной десорбции путем снижения давления. Процесс также предполагает абсорбцию углеводородов в количествах, пропорциональных их парциальным давлениям [9]. При использовании синтез-газа для получения аммиака поглощение CO_2 осуществляется дополнительно раствором моноэтаноламина (МЭА) или метилдиэтаноламина, активированного пиперазином (аМДЭА).

Процесс МДЭА-очистки Хемосорбционный процесс МДЭА-очистки предусматривает применение раствора метилдиэтаноламина для поглощения кислых компонентов из синтез-газа. Концентрация МДЭА может достигать 30-50 %. МДЭА имеет более высокую селективность к H_2S в присутствии CO_2 , чем первичные и вторичные амины. Поглощение H_2S и CO_2 происходит по следующим реакциям [9]:



где $\text{R} : \text{HOC}_2\text{H}_4$.

Достигается поглощение 99 % H_2S , поглощение CO_2 – в меньшей степени. Процесс применяется для очистки синтез-газа при газификации тяжелых нефтяных фракций и отходов нефтепереработки, включая нефтекокс.

Недостатком является более слабое поглощение CO_2 , а также углеводородов (C_3+), чем растворами дигликолямина и моноэтаноламина.

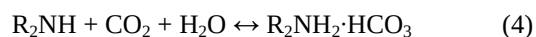
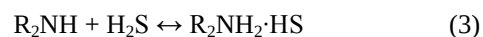
АДИП (ADIP) процесс Хемосорбционный процесс, в котором в качестве абсорбента применяется 30-40 % раствор диизопропаноламина ($\text{HOC}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$.

Диизопропаноламин относится к вторичным аминам и обладает высокой селективностью к H_2S в присутствии CO_2 .

При наличии в синтез-газе COS и CS_2 не происходит деградация абсорбента. Нагрузка установки очистки по абсорбенту зависит от концентрации CO_2 и H_2S в исходном синтез-газе и требуемого содержания в нем H_2S после очистки. Недостатком является более слабое поглощение CO_2 .

Процесс Сульфинол (Sulfinol) Процесс Сульфинол является комбинированным. Абсорбент представляет собой смесь физического абсорбента (тетрагидротиофен диоксида или Сульфолана) и хемосорбента – диизопропаноламина (ДИПА). Процесс Сульфинол используется для очистки синтез-газа от H_2S , CO_2 , COS , CS_2 , меркаптанов и органических сульфидов и бисульфидов.

Процесс применяется для глубокой очистки газов от кислых компонентов и может быть использован как для газификации углей, так и для газификации тяжелых малоценных нефтепродуктов и отходов нефтепереработки. Поглощение CO_2 и H_2S ДИПА происходит по следующим реакциям [8]:



где $\text{R} : (\text{HOC}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$

Недостатком процесса является химическая деградация ДИПА в присутствии кислорода и HCN , а также при повышенных концентрациях CO_2 . Деградации Сульфолана в производственных условиях не происходит.

Структура теплообменных систем установок абсорбционной очистки синтез-газа. Теплообменные системы установок абсорбционной очистки газов являются достаточно типовыми, за исключением процесса Ректизол, где в качестве абсорбента используется метанол, и процесс проходит при низких температурах. Теплообменная система процесса Ректизол достаточно подробно описана в [8]. Теплообменные системы процессов МДЭА – очистки, АДИП, Селексол и Сульфинол включают в себя рекуперативные теплообменники, охладители абсорбентов и кипяильники, подающие тепло на регенерацию абсорбентов. Типичная принципиальная схема вышеперечисленных процессов приведена на рис. 2. Теплообменная система (ТОС) установки абсорбционной очистки синтез-газа (рис. 2) состоит из рекуперативной части, охладителя и кипяильников абсорбента, а также охладителей кислых газов, удаляемых из установки. Охладители и кипяильники образуют утилитную часть ТОС [12]. Рекуперативная часть ТОС предназначена для подогрева насыщенного абсорбента теплом регенерированного абсорбента. Охлаждение регенерированного абсорбента до температуры абсорбции происходит в водяном охладителе. Охлаждение кислых газов, выделенных из десорбера при регенерации абсорбента производится также в

3. Perevertaylenko O.Y., Gariev A.O., Damartzis T., Tovazhnyanskyy L.L., Kapustenko P.O., Arsenyeva, O.P., 2015. Searches of cost effective ways for amine absorption unit design in CO₂ post-combustion capture process. *Energy*, 90, pp.105-112.
4. Bukhhalo, S.I., Klemeš, J.J., Tovazhnyanskyy, L.L., Arsenyeva, O.P., Kapustenko, P.O., Perevertaylenko, O.Y. Eco-friendly synergetic processes of municipal solid waste polymer utilization. *Chemical Engineering Transactions*, 2018, 70, 2047–2052.
5. Технологія зв'язаного азоту: Підручник. Товажнянський Л.Л., Лобойко О.Я. та ін.; за ред. Лобойко О.Я. Харків, НТУ «ХПІ», 2007, 536 с.
6. M. Ramezan. Coal based technologies. – NETL Gasification Technologies Training Course, Sept. 2004.
7. Товажнянський Л. Л., Капустенко П. А., Перевертайленко А. Ю., Бухкало С. И., Арсеньєва О. П. Анализ теплообменных систем установок газификации нефтеперерабатывающих производств. «Интегровани технології та енергозбереження», 2011, № 3, с. 54–62
8. Handbook of Gasifies and Gas Treatment systems. DOE/ET, Sep.1982, part 2, 90 pp.
9. Gasification Database. Gasification Plant Report, NETL, US DoE, 2010, 191 pp.
10. China Gasification Database. NETL, US DoE Report, 2014.
11. Lurgi. The Rectosol Process. Lurgi Material № 308e/0.1.11/10, 2010, 12 pp.
12. Товажнянський Л. Л., Перевертайленко А. Ю., Арсеньєва О. П., Капустенко П. А., Арсеньєв П.Ю., Бочарников И. А. К вопросу энергосберегающей реконструкции теплообменных систем установок хемосорбционной очистки газов. «Интегровани технології та енергозбереження», 2017, № 4, с. 3–5.
13. UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal. Presentation UOP a Honeywell Company, 2009, 33pp.
14. J. Klemes, F. Friedler, I. Bulatov, P. Varbanov. Sustainability in the Process Industry. Integration and Optimization. The Mc Grow-Hill Co. Inc., New York, 2011.
- jenegrosberezhenie: sovremennoe sostojanie i perspektivy. OOO Izdatel'skij dom «Vokrug cveta, Har'kov, 2004, 312 s.
3. Perevertaylenko O. Y., Gariev A. O., Damartzis T., Tovazhnyanskyy L. L., Kapustenko P. O., Arsenyeva O. P., 2015. Searches of cost effective ways for amine absorption unit design in CO₂ post-combustion capture process. *Energy*, 90, pp.105–112.
4. Bukhhalo S. I., Klemeš J. J., Tovazhnyanskyy L. L., Arsenyeva O. P., Kapustenko P. O., Perevertaylenko O. Y. Eco-friendly synergetic processes of municipal solid waste polymer utilization. *Chemical Engineering Transactions*, 2018, 70, 2047–2052.
5. Tehnologija zv'язanogo azotu: Pidruchnik. Tovazhnyanskij L.L., Lobjko O.Ja. ta in.; za red.. Lobjko O.Ja. – Harkiv, NTU «HPI», 2007, 536 s.
6. M. Ramezan. Coal based technologies. NETL Gasification Technologies Training Course, Sept. 2004.
7. Tovazhnyanskij L. L., Kapustenko P. A., Perevertajlenko A. Ju., Bukhhalo S. I., Arsen'eva O. P. Analiz teploobmennyh sistem ustanovok gazifikacii neftepererabatyvajushhih proizvodstv. «Integrovani tehnologij ta energozberezhenija», 2011, №3, s. 54–62
8. Handbook of Gasifies and Gas Treatment systems. – DOE/ET, Sep.1982, part 2, 90 pp.
9. Gasification Database. Gasification Plant Report, NETL, US DoE, 2010, 191 pp.
10. China Gasification Database. NETL, US DoE Report, 2014.
11. Lurgi. The Rectosol Process. Lurgi Material № 308e/0.1.11/10, 2010, 12 pp.
12. Tovazhnyanskij L. L., Perevertajlenko A. Ju., Arsen'eva O. P., Kapustenko P. A., Arsen'ev P. Ju., Bocharnikov I. A. K voprosu jenegrosberegajushhej rekonstrukcii teploobmennyh sistem ustanovok hemisorbcionnoj ochistki gazov. «Integrovani tehnologij ta energozberezhenija», 2017, №4, s. 3–5.
13. UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal. Presentation UOP a Honeywell Company, 2009, 33pp.
14. J. Klemes, F. Friedler, I. Bulatov, P. Varbanov. Sustainability in the Process Industry. Integration and Optimization. The Mc Grow-Hill Co. Inc., New York, 2011.

References (transliterated)

Надійшла (received) 20.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Товажнянський Леонід Леонідович (Товажнянський Леонід Леонідович, Tovazhnyanskyy Leonid Leonidovich) – доктор технічних наук, радник ректора, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002>; e-mail: radnik@kharkov.ua

Капустенко Петро Алексеевич (Капустенко Петро Олексійович, Kapustenko Petro Oleksiyovich) – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3550-5274>; e-mail: kap@kpi.kharkov.ua

Перевертайленко Олександр Юрьевич (Перевертайленко Олександр Юрьевич, Perevertaylenko Oleksandr Yurievich) – с.н.с. кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; e-mail: prvt@ukr.net

Бухкало Светлана Ивановна (Бухкало Світлана Іванівна, Bukhhalo Svetlana Ivanovna) – доктор технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1389-6921>; e-mail: bis.khr@gmail.com

Арсеньєва Ольга Петровна (Арсеньєва Ольга Петрівна, Arsenyeva Olga P.) – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9013-6451>; e-mail: o.p.arsenyeva@gmail.com

В. Е. НИКОЛЬСКИЙ, О. Ю. ОЛЕЙНИК, А. В. ЛОБОДЕНКО**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ РАБОТЫ ТЕПЛОВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ОБОГРЕВА ЗДАНИЙ**

Изготовлен усовершенствованный промышленный образец роторно-импульсного теплогенератора с измененной конструкцией кавитационной камеры для использования в химической отрасли. Дополнительно при интегрировании кавитационной камеры роторно-импульсного теплогенератора в тепловую систему была изменена конструкция теплообменника «труба в трубе» на пластинчатый.

Разработана автоматическая система контроля и управления тепловой системой с использованием многофункционального виброчастотного измерительного преобразователя для оценки эффективности процесса кавитации путем определения резонансной частоты колебаний среды. Значения расхода $Q = 70\%$ соответствует максимальному эффекту интенсификации процесса кавитации. Проведенные пуско-наладочные работы позволили определить возможность применения разработанной автоматической системы с соответствующим программным обеспечением для контроля и управления работой тепловой системы.

Проведены стендовые исследования энергоэффективности работы тепловой системы. Определены показатели энергоэффективности системы с усовершенствованной кавитационной камерой теплогенератора. Выполнен сопоставительный анализ путем сравнения с аналогом, описанным в литературе. Доказано, что совершенствование тепловой системы позволило получить улучшенные показатели энергоэффективности. Установлено, что КПД усовершенствованной тепловой системы на основе усовершенствованной кавитационной камеры на 7 % выше.

Полученные данные сравнительного анализа позволяет рекомендовать разработанный роторно-импульсный теплогенератор в качестве достойной альтернативы используемым теплоагрегатам в тепловых системах отопления промышленных зданий и сооружений, цехах предприятий, получения горячей воды для нужд химической отрасли.

Ключевые слова: кавитационный теплогенератор, система контроля, роторно-импульсный аппарат, многофункциональный виброчастотный преобразователь.

В. Є. НІКОЛЬСЬКИЙ, О. Ю. ОЛІЙНИК, А. В. ЛОБОДЕНКО**РОЗРОБКА СИСТЕМИ КОНТРОЛЮ РОБОТИ ТЕПЛОВИХ СИСТЕМ ДЛЯ ДЕЦЕНТРАЛІЗОВАНОГО ОБІГРІВУ БУДІВЕЛЬ**

Виготовлений вдосконалений промисловий зразок роторно-імпульсного теплогенератора із зміненою конструкцією кавітаційної камери, для використання у хімічній галузі. Додатково при інтегруванні кавітаційної камери роторно-імпульсного теплогенератора в теплову систему змінилася конструкція теплообмінника «труба в трубі» на пластинчатий.

Розроблена автоматична система контролю та управління тепловою системою з використанням багатofункціонального віброчастотного вимірювального перетворювача для оцінки ефективності процесу кавітації шляхом визначення резонансної частоти коливання середовища. Значення витрати $Q = 70\%$ відповідає максимальному ефекту інтенсифікації процесу кавітації. Виконані пуско-налагоджувальні роботи дозволили визначити можливість застосування розробленої автоматичної системи з відповідним програмним забезпеченням для контролю та управління роботою теплової системи.

Проведені стендові дослідження енергоефективності роботи теплової системи. Визначені показники енергоефективності системи з удосконаленою кавітаційною камерою теплогенератора. Виконаний аналіз шляхом порівняння з аналогом, описаним в літературі. Доказано, що вдосконалення теплової системи дозволило отримати вищі показники енергоефективності. Встановлено, що КПД з удосконаленою тепловою системою на базі в вдосконаленої кавітаційної камери на 7 % вище.

Отримані дані порівняльного аналізу дозволяють рекомендувати розроблений роторно-імпульсний теплогенератор як гідну альтернативу використовуваним теплоагрегатам у тепловій системі опалення промислових будівель та споруд, цехів підприємств, отримання горячої води для потреб хімічної галузі.

Ключові слова: кавітаційний теплогенератор, система контролю, роторно-імпульсний пристрій, багатofункціональний віброчастотний перетворювач.

V. NIKOLSKY, O. OLIYNYK, A. LOBODENKO**DEVELOPMENT OF A SYSTEM FOR MONITORING THE OPERATION OF THERMAL SYSTEMS FOR DECENTRALIZED HEATING OF BUILDINGS**

An advanced industrial design of a rotary-pulse heat generator with a modified design of a cavitation chamber, integrated into the heating system of an industrial building was manufactured. Additionally, when integrating the cavitation chamber of the rotor-pulse heat generator into the thermal system, the design of the «pipe in pipe» heat exchanger was changed to a plate-type heat exchanger.

An automatic system for monitoring and controlling a thermal system has been developed using a multi-functional vibration-frequency measuring transducer to evaluate the effectiveness of the cavitation process by determining the resonant frequency of medium oscillations. The flow rate $Q = 70\%$ corresponds to the maximum effect of the intensification of the process of cavitation. The commissioning works made it possible to determine the possibility of using the developed automatic system with appropriate software for monitoring and controlling the operation of the thermal system.

Conducted bench studies of energy efficiency of the thermal system. The indicators of energy efficiency of the system with an improved cavitation chamber of the heat generator are determined. Comparative analysis was performed by comparison with the analogue described in the literature. It is proved that the improvement of the thermal system allowed us to obtain improved energy efficiency indicators. It has been established that the efficiency of an improved thermal system based on an improved cavitation chamber is 7 % higher.

The obtained data of the comparative analysis allows recommending the developed rotary-pulse heat generator as a worthy alternative to the heat generating units used in thermal heating systems of industrial buildings and structures

Keywords: cavitation heat generator, control system, rotary-pulse device, multifunction vibration frequency converter.

Введение. Химическое производство принадлежит к числу наиболее энергоемких. Такая высокая энергоемкость со значительным потреблением энергии такими химическими производствами, как произ-

водство аммиака, фосфора, карбида кальция, химических волокон и пластмасс, которое составляет более 60 % электрической и 50 % тепловой энергии всей отрасли [1].

© В. Е. Никольский, О. Ю. Олейник, А. В. Лободенко, 2018

Поэтому одним из самых перспективных направлений в химической технологии является переход на энергосберегающие технологии и энергоэффективное оборудование. Кроме этого требования экологических стандартов вынуждают разработчиков придерживаться жесткой политики энергосбережения, которая основана на использовании энергосберегающих технологий, ядерной энергетики, альтернативных источников энергии, и прежде всего, возобновляемых. При этом главным фактором, обуславливающим необходимость энергосбережения, является истощаемость запасов органического топлива.

Важнейшей статьей экономии в химической промышленности может стать использование унифицированных теплогенераторов нового поколения, которые высокими показателями энергоэффективности [1].

Теплогенераторы на основе кавитационного оборудования – новое поколение тепловых машин на рынке отопительной техники. Нагрев теплоносителя осуществляется при преобразовании кинетической энергии жидкости в тепловую энергию за счет кавитационных вихревых эффектов [2]. Основное преимущество кавитационного теплогенератора перед тепловыми электронагревателями – отсутствие накипи и отложений на стенках аппарата и возможность работы на различных видах агрессивных и пожароопасных жидкостей.

В связи с тем, что существует много подходов к оценке эффективности тепловой работы РИА, актуальной задачей является контроль интенсивности процесса кавитации внутри аппарата.

Анализ литературных данных и постановка проблемы. Теплогенераторы на основе кавитационных эффектов – новое поколение тепловых машин, преобразующих механическое и акустическое воздействие на жидкость в теплоту [3]. В работе [4] описан кавитационный теплогенератор, интегрированный в модель тепловой системы и метод оценки энергоэффективности работы оборудования, которая подтверждает конкурентоспособность этих аппаратов на рынке отопительного оборудования.

Однако основной трудностью, препятствующей массовому внедрению тепловых систем с кавитационными теплогенераторами для децентрализованного обогрева зданий является отсутствие в предлагаемом оборудовании интегрированных систем контроля работы кавитаторов.

При контроле процесса кавитации большинство известных методов сводится к контролю косвенных параметров процесса: давлению на входе и выходе кавитатора, скорости потоков жидкости и газа.

Главным недостатком описанных методов контроля процесса кавитации является то, что общепринятые измерения давления, скорости, уровня жидкости в кавитирующей камере проводить невозможно из-за эрозийного действия кавитации на измерительные преобразователи [5]. Кроме того, измеряемые величины не могут характеризовать кавитирующее поле, которое характеризует процесс кавитации.

Таким образом, работы, связанные с исследованиями и разработкой энергоэффективных теплогенераторов

на основе импульсной обработки теплоносителя с интегрированной системой контроля эффективности работы аппарата являются перспективным аспектом внедрения современных энергоэффективных технологий.

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка и исследование высокоэффективных роторно-импульсных теплогенераторов с интегрированной системой контроля эффективности работы в системе децентрализованного обогрева сооружений промышленного назначения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать опытно-промышленный образец роторно-импульсного теплогенератора с автоматической системой контроля эффективности работы аппарата;
- на основе измеренных параметров устойчивой работы теплогенератора оценить энергоэффективность системы путем сравнения с аналогами.

Теплотехнические испытания теплогенератора и тепловой системы. Система децентрализованного отопления представляет собой динамическую систему с большим числом возмущений. Поэтому эксплуатация тепловой системы без автоматическую систему контроля эффективности работы оборудования значительно усложняет наладку, управление теплоагрегатом.

Принципиальная схема кавитационной камеры разработанного теплогенератора приведена в работе описана в работе [4].

Разработанная тепловая система с кавитационным теплогенератором включает в себя два контура: первичный и вторичный (рис. 1). Подогрев воды происходит в первичном контуре. В состав первичного контура входит: РИТ, пластинчатый теплообменник, насос, бак накопитель. Подогретый в РИТ теплоноситель подается в пластинчатый теплообменник, где подогревает воду, поступающую на подогрев. Датчик температуры T_1 фиксирует температуру теплоносителя, на выходе из кавитационного теплогенератора. Датчик температуры T_2 контролирует температуру теплоносителя после пластинчатого теплообменника. Датчик температуры S_3 , расположенный на входе воды вторичного контура, контролирует температуру теплоносителя подаваемого на подогрев в систему. При этом предусмотрено использование либо воды из городской водопроводной сети (ГВС) или же из контура циркуляции (ЦВС).

Значение измеряемой датчиком S_3 температуры сравнивается с показаниями датчика S_1 , установленного в верхней части бака-накопителя первичного контура. Если используется возобновляемая энергия, показания датчика S_1 выше показаний датчика S_3 и система работает в штатном режиме.

Значение измеряемой датчиком S_3 температуры сравнивается с показаниями датчика S_1 , установленного в верхней части бака-накопителя первичного контура. Если используется возобновляемая энергия, показания датчика S_1 выше показаний датчика S_3 и система работает в штатном режиме.

ефективності превосходить відповідуючі їй аналоги. Покращення КПД роботи теплової системи до $\eta = 0,84$ проти $\eta = 0,77$, зафіксованого при роботі теплогенератора з 400-літровою ємкістю, котра моделювала теплову систему [7], пов'язано роботою в оптимальному режимі роботи кавітаційного теплогенератора за рахунок використання інтегрованої системи контролю.

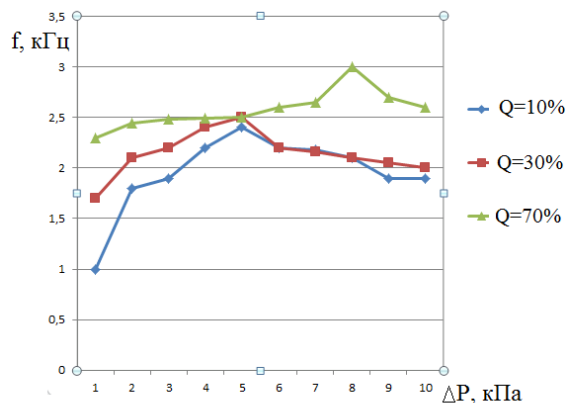


Рис. 3 – Визначення резонансної частоти примусованих коливань всередині кавітатора

Перспектива подальших досліджень пов'язана з пошуком можливостей покращення КПД теплової системи з роторно-імпульсним теплогенератором за рахунок зміни конструктивних характеристик елементів кавітаційного теплогенератора.

Висновки

1. Проведені стендові промислові випробування розробленого та інтегрованого в теплову систему обігріву промислового будинку РИТ з двохступенчастою системою кавітації. Встановлено, що

КПД удосконаленої теплової системи на основі РИТ на 7 % вище.

2. Розроблена автоматична система контролю та управління тепловою системою з використанням віброчастотних датчиків для оцінки ефективності процесу кавітації. Проведені пуско-налагодочні роботи дозволили визначити можливість застосування розробленої автоматичної системи з відповідним програмним забезпеченням для контролю та управління роботою теплової системи.

Список літератури

1. Design and implementation of an intelligent energy saving system based on standby power reduction for a future zero-energy home environment / Byun J., Park S., Kang B., Hong I., Park S. // IEEE Transactions on Consumer Electronics. 2013. Vol. 59, Issue 3. P. 507–514. doi: 10.1109/tce.2013.6626231.
2. Heating and Cooling of Buildings: Principles and Practice of Energy Efficient Design / Reddy A., Kreider J. F., Curtiss P. S., Rabl A. CRC Press, 2016. 900 p. doi: 10.1201/9781315374567.
3. Connolly D., Lund H., Mathiesen B. V. Smart Energy Europe: The technical and economic impact of one potential 100 % renewable energy scenario for the European Union // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 60. P. 1634–1653. doi: 10.1016/j.rser.2016.02.025.
4. V. Nikolsky Development and investigation of energy efficient unified equipment for energy technological manufactures [Text] / V. Nikolsky, O. Oliynyk, V. Ved O. Svetkina, A. Pugach, A. Shvachka // Eastern-European journal of enterprise technologies. 2018. Vol. 3/8. N. 93. P.59–65.
5. Taranenko Y. K Multifunctional vibration frequency transducer with cylindrical resonator [Text] / Y. K. Taranenko, O. Y. Oliynyk // Measurement Techniques. 2018. Vol. 61, No. 7. C. 41–46.
6. Oliynyk, O. Investigation of the Kalman filter in the noise field with an excellent Gaussian distribution [Text] / O. Oliynyk, Y. Taranenko, D. Losikhin, A. Shvachka // Eastern-European journal of enterprise technologies. 2018. Vol. 4/4. N. 94. P. 36–42.
7. A new type of district heating system based on distributed absorption heat pumps / Li Y., Fu L., Zhang S., Zhao X. // Energy. 2011. Vol. 36, Issue 7. P. 4570–4576. doi: 10.1016/j.energy.2011.03.019.

Надійшла (received) 16.11.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Нікольський Валерій Євгенович (Никольский Валерий Евгеньевич, Nikolsky V.) – доктор технічних наук, професор кафедри енергетики Українського державного хіміко-технологічного університету, м. Дніпро, Україна, 49005, e-mail: vnikols1@mail.ru. Тел.: (096) 740-36-41, ORCID: orcid.org/0000-0001-6069-169X, Scopus Author ID: 57190444395.

Олійник Ольга Юрійвна (Олейник Ольга Юрьевна, Oliynyk O.) – кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій і метрології Українського державного хіміко-технологічного університету, м. Дніпро, Україна, 49005. E-mail: oleinik_o@ukr.net. Тел.: 0684072464, ORCID: orcid.org/0000-0003-2666-3825 Scopus Author ID: 57193440360.

Лободенко Антоніна Вікторівна (Лободенко Антонина Викторовна, Lobodenko A.) – кандидат технічних наук, асистент кафедри машинобудування та інженерної механіки Українського державного хіміко-технологічного університету, м. Дніпро, Україна, 49005 E-mail: lav190188@gmail.com. Тел.: 0969875775.

Ю. Б. ДАНИЛОВ, С. М. БИКАНОВ, О. О. ГАПОНОВА, А. О. НАГОРНИЙ, О. І. РУСИНОВ

ІНТЕНСИВНІ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕГАЮЧІ ВИПАРНІ АПАРАТИ З ПЛАСТИНЧАТОЮ ГРІЮЧОЮ КАМЕРОЮ

Розглянуті сучасні розробки випарних апаратів з пластинчастими гріючими камерами для виробництв, пов'язаних з концентруванням розчинів їдкого натру, фосфорної кислоти, утилізацією хлоридних стоків. Наведено різні варіанти розташування пластинчастої гріючої камери в випарному апараті. Розглянуто конструкцію пластинчастої гріючої камери, показано пластини секції випарювання, наведено, що кожна секція має три пластини. Показано компоновку пластин та розріз випарного апарату. Відзначено, що завдяки компоновці трьох спеціальних пластин утворюється секція, в якій здійснюється перегрів розчину та його закипання, відділення вторинної пари та спрямування її на нагрівання наступної секції та перетікання частково упареного розчину на наступну ступінь випарювання. Послідовна компоновка секцій дозволяє створити випарний апарат з багаторазовим використанням тепла гріючого пара, при цьому кількість секцій визначає кратність використання тепла гріючого пара та його економію на одиницю води, що випаровується. Представлені конструктивні рішення щодо створення нових інтенсивних пластинчастих випарних апаратів дозволяють значно вдосконалити процеси концентрування розчинів з урахуванням їх фізико-хімічних характеристик, солевідкладень на гріючих поверхнях і корозійної агресивності розчинів. Запропоновані технічні рішення мають конструктивні рішення, матеріальне виконання та технологію виготовлення.

Ключові слова: випарний апарат, пластинчаста гріюча камера, пластини секції стадії випарювання, випарювальний розчин, вторинна пара.

Ю. Б. ДАНИЛОВ, С. Н. БЫКАНОВ, Е. А. ГАПОНОВА, А. О. НАГОРНИЙ, А. И. РУСИНОВ ИНТЕНСИВНЫЕ И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ С ПЛАСТИНЧАТОЙ ГРЕЮЩЕЙ КАМЕРОЙ

Рассмотрены современные разработки выпарных аппаратов с пластинчатыми греющими камерами для производств, связанных с концентрированием растворов едкого натра, фосфорной кислоты, утилизацией хлоридных стоков. Приведены различные варианты размещения пластинчатой греющей камеры в выпарном аппарате. Рассмотрено конструкцию пластинчатой греющей камеры, показаны пластины секции выпаривания, отмечено, что каждая секция имеет три пластины. Показано компоновку пластин и сечение выпарного аппарата. Отмечено, что благодаря компоновке трех специальных пластин получается секция, в которой осуществляется перегрев раствора и его вскипание, отделение вторичного пара с направлением его на нагрев следующей секции и перетекание частично упаренного раствора на следующую ступень выпаривания. Последовательная компоновка секций позволяет создать выпарной аппарат с многократным использованием тепла греющего пара, при этом количество секций определяет кратность использования тепла греющего пара и его экономии на единицу выпаренной воды. Представленные конструктивные решения по созданию новых интенсивных пластинчатых выпарных аппаратов позволяют значительно усовершенствовать процессы концентрирования растворов с учетом их физико-химических характеристик, солевых отложений на греющих поверхностях и коррозионной агрессивности растворов. Предложенные технические решения имеют конструктивные решения, материальное исполнение и технологию изготовления.

Ключевые слова: выпарной аппарат, пластинчатая греющая камера, пластины секции стадии выпаривания, упариваемый раствор, вторичный пар.

Y. B. DANYLOV, S. M. BYKANOV, O. O. GAPONOVA, A. O. NAGORNIY, O. I. RUSINOV INTENSIVE AND ENERGY-SAVING EVAPORATORS WITH PLATE WARMING CHAMBER

The modern developments of the evaporators with plate warming chambers for manufactures related to the concentration of caustic soda solutions, phosphoric acid and chloride effluents utilization have been considered. The plate warming chambers different disposition within evaporator was presented. The plate warming chamber construction along with the evaporation sections consisting of three plates are considered. The plates composition and evaporator section are given. It is noted that due to a three special plates composition the section is formed. This section provides the solution overheating and boiling, separation of secondary steam and its direction to the next section heating, while partially evaporated solution flows to the next evaporation stage. The sequential combination of sections allows to develop the evaporator with reusable warming steam heat wherein the number of sections determines the warming steam heat multiplicity of use and its economy per unit of water being evaporated. A paper identifies the constructive decisions on the new intensive plate evaporators developing. They are able to significantly improve the solutions concentration processes taking into account their physico-chemical characteristics, corrosive aggressiveness and salt deposits on the heating surfaces. The technical approaches having constructive and material implementation, and manufacturing technology have been proposed.

Key words: evaporator, plate warming chamber, plate of evaporation section, evaporated solution, secondary steam.

Введение. Процессы випаривання широко використовуються в хімічній промисловості. В частині, їх використовують при концентруванні розчинів їдкого натру, фосфорної кислоти, утилізації хлоридних стоків виробств. Совершенствование конструкций выпарных аппаратов, увеличение интенсивности процесса выпаривания и, как следствие уменьшение энергозатрат, является актуальной задачей.

Постановка проблемы. Большие перспективы по интенсификации и снижению энергозатрат в процессе выпаривания на предприятиях химической промышленности, связаны с разработкой выпарных аппаратов с пластинчатой греющей камерой. Технич-

еские достоинства пластинчатых теплообменников и характерные особенности выпарной аппаратуры на их основе открывают путь реализации широкого спектра новых видов и конструкций высокоэффективных выпарных аппаратов с пластинчатыми греющими элементами, имеющих высокие коэффициенты теплопередачи, малую металлоёмкость, а также повышенную гарантию надёжности.

Основная часть. Пластинчатый выпарной аппарат включает (см. рис. 1): корпус 1; пластинчатую греющую камеру 2, содержащую пакет пластин 3, расположенных между зажимными плитами; штуцеры подачи греющего пара 4 и исходного (упариваемо-

Ю. Б. Данилов, С. М. Быканов, О. О. Гапорова, А. О. Нагорний, О. І. Русинов, 2018

го) раствора 6; а также штуцеры отвода конденсата греющего пара 5, упаренного раствора 7 и вторичного пара 8. Для решения поставленной задачи необходимо выполнить в греющей камере вертикальные коллекторы для подачи греющего пара, расположенные в боковой части пакета, а вход упариваемого раствора и его выход из греющей камеры расположить с противоположных торцов пакета пластин.

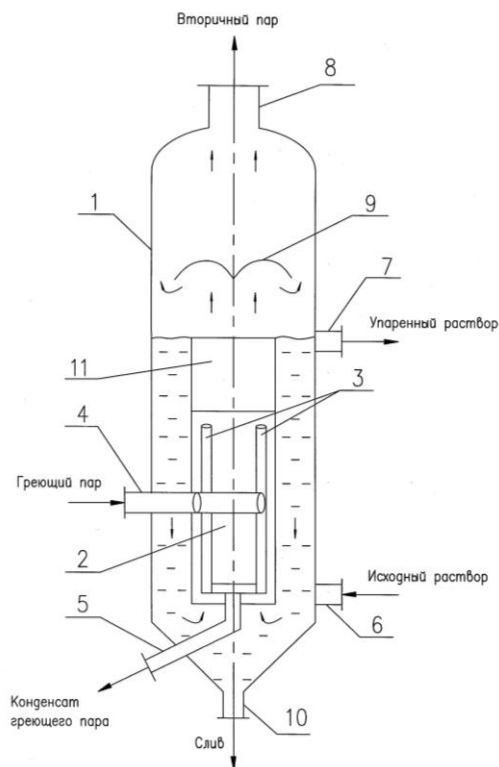


Рис. 1 – Пласти́чатый выпарной аппарат с трубой вскипания и разборной греющей камерой (базовая схема)

В предпочтительном (базовом) варианте пласти́чатого выпарного аппарата с вынесенной зоной кипения (см. рис. 1), аппарат снабжен трубой вскипания упариваемого раствора 11, расположенной над пласти́чатой греющей камерой. При этом верхний срез трубы вскипания 11 расположен на уровне раствора в корпусе выпарного аппарата, а вход исходного (упариваемого) раствора 6 и его выход 7 расположены соответственно со стороны нижнего и верхнего торцов пакета пластин.

Кроме базового варианта могут быть предложены другие решения. В одном варианте верхняя часть греющей камеры может быть расположена в корпусе выпарного аппарата на уровне упариваемого раствора, а ее нижняя часть погружена в упариваемый раствор – аппарат с кипением раствора в межпластинчатом пространстве. В другом случае над греющей камерой располагается специальное распределительное устройство упариваемого раствора, обеспечивающее движение раствора по пластинам греющей камеры в виде нисходящей пленки, а сама греющая камера расположена в корпусе аппарата над уровнем упариваемого раствора.

Греющая камера выпарного аппарата с пласти́чатой греющей камерой может быть образована парно сваренными, преимущественно гофрированными, пластинами. Пластины снабжены боковыми коллекторами для подачи греющего пара и отвода снизу конденсата греющего пара. Греющая камера может быть выполнена разборной или сварной. Компоновка пластин разборной греющей камеры представлена на рис. 2, 5 и рис. 6. Греющая камера может быть выполнена и сварной (рис. 3, 4, 7). При этом полости для греющего пара сварены снизу и сверху, а полости, по которым движется раствор, сварены по бокам. Вверху и внизу в углы между пластинами вварены горизонтально расположенные гребенчатые планки, которые сварены с боковыми зажимными плитами с образованием коллектора для входа греющего пара и отвода из его нижней части конденсата греющего пара.

На рис. 8 показаны фрагменты экспериментального образца выпарного аппарата со сварной греющей камерой и вынесенной зоной кипения. Предложенное конструкторское решение пласти́чатого выпарного аппарата позволяет значительно расширить область применения, снизить энергозатраты, металлоемкость, увеличить время работы аппарата между промывками, повысить его надежность и ремонтопригодность. Повышение уровня унификации конструкторско-технологических моделей (КТМ) позволяет увеличить партионность выпуска изделий, оптимизировать стандарты технических требований, усилить контроль качества на всех этапах производства, что стимулирует спрос на новую теплоконверсионную продукцию, эффективность которой 2÷3,5 раза выше традиционно используемого оборудования.

Представляет интерес решения по пласти́чатому выпарному аппарату с многоразовым использованием тепла греющего пара и самоиспарения раствора и конденсата на каждой следующей стадии выпаривания и нагрева исходного раствора внутри аппарата вторичным теплом, что обеспечивает снижение расхода греющего пара на единицу выпаренной воды. Выпарной аппарат может найти применение в различных областях химической промышленности. В частности, его можно использовать при концентрировании растворов едкого натра, фосфорной кислоты, утилизации хлоридных стоков производств, а также в пищевой и других областях промышленности.

Сущность решения заключается в том, что пласти́чатый выпарной аппарат имеет пакет пластин, расположенных между сжимающими плитами, и патрубками для подвода греющего пара и раствора, отвода упаренного раствора и конденсата (рис. 9, 10). Пакет пластин разделяется на секции ступени выпаривания, при этом каждая секция имеет три пластины (рис. 9).

Первая пласти́на (рис. 9, а) секции ступени выпаривания в верхней части имеет отверстия для прохода пара.

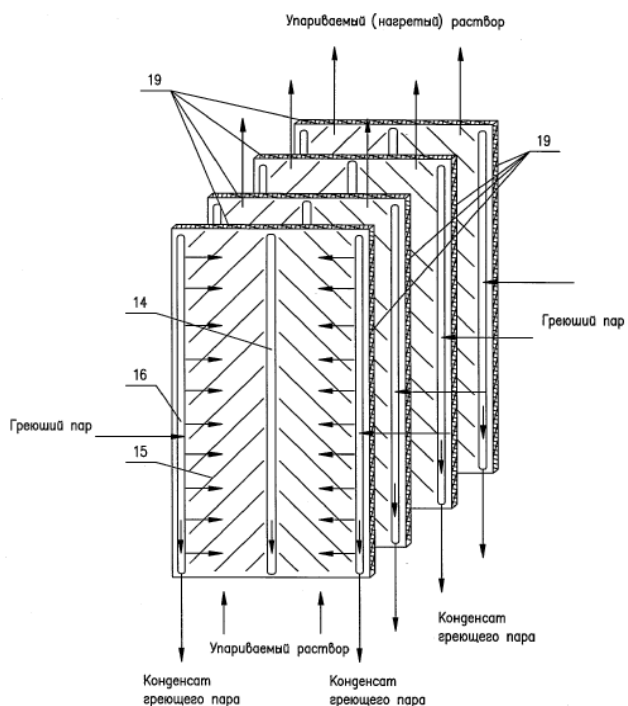


Рис. 2 – Компоновка попарно сваренных пластин разборной греющей камеры

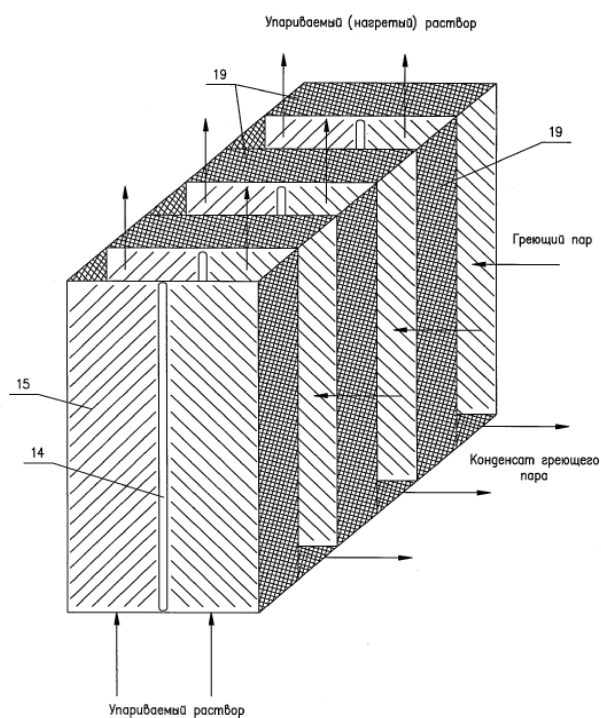


Рис. 3 – Компоновка пластин сварной греющей камеры

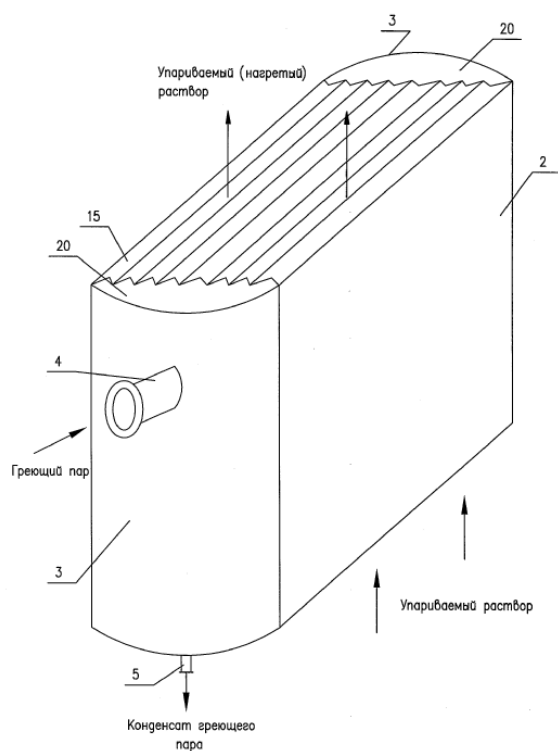


Рис. 4 – Сварная греющая камера

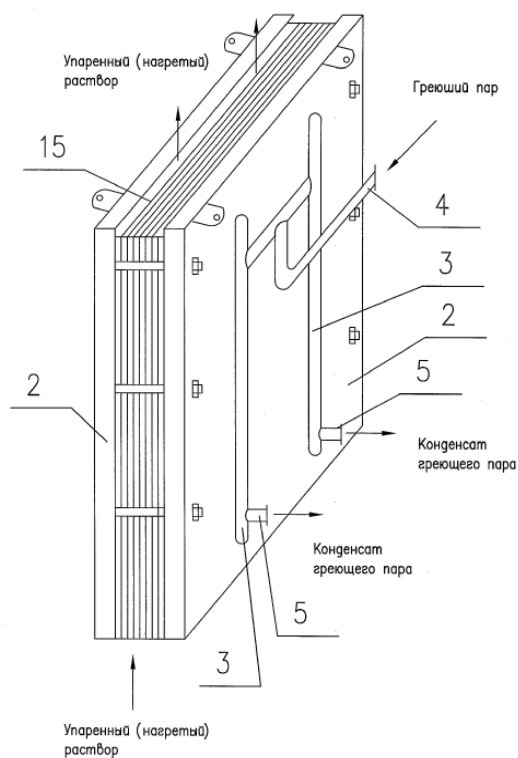


Рис. 5 – Разборная греющая камера

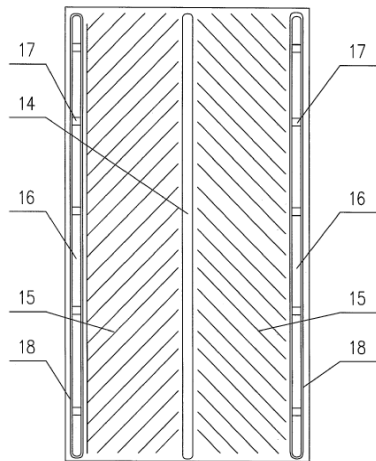


Рис. 6– Попарно сваренные пластины разборной греющей камеры

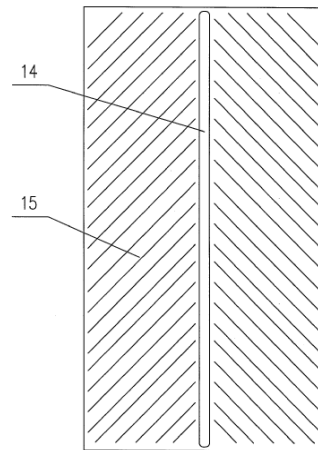


Рис. 7– Пластины сварной греющей камеры

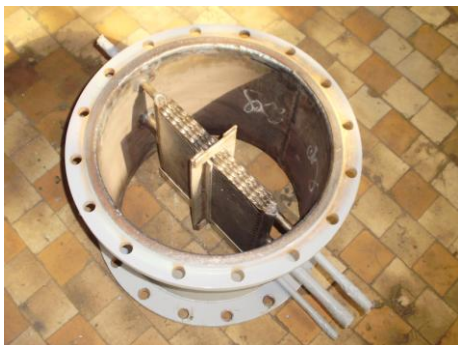


Рис. 8 – Фрагменты греющей камеры экспериментального выпарного аппарата со сварной пластинчатой греющей камерой

Ниже располагается отверстие для перетекания исходного первичного раствора и конденсата. Вторая пластина (рис. 9, б) на уровне первой пластины имеет аналогичное совмещенное отверстие для перетекания упариваемого раствора. Ниже расположены отверстия для перетекания первичного раствора и конденсата. Между собой первая и вторая пластины образуют герметичную полость для пара и конденсата.

В нижней части полости есть вход в вертикальный гидрозатворный канал конденсата. Верхняя часть гидрозатворного канала имеет во второй пластине отверстие, соединенное с герметичной полостью пара и конденсата следующей стадии выпаривания. В нижней части полости есть выход из вертикального канала конденсата, верхняя часть гидрозатворного канала

имеет во второй пластине отверстие, соединяющее с герметичной камерой. Третья пластина (рис. 9, в) в верхней части имеет отверстие для прохода пара, ниже расположены отверстия для перетекания первичного раствора и конденсата. В нижней части расположено отверстие для перетекания упариваемого раствора (рис. 9, в). Также третья пластина создает герметичные полости со второй пластиной и первой пластиной следующей секции стадии выпаривания. Данные полости соединены между собой через нижнее отверстие перетекания упариваемого раствора, а штуцер выхода конденсата вторичного пара располагается со стороны последней секции стадии выпаривания и соединен с последовательно соединенными вертикальными гидрозатворными каналами конденсата.

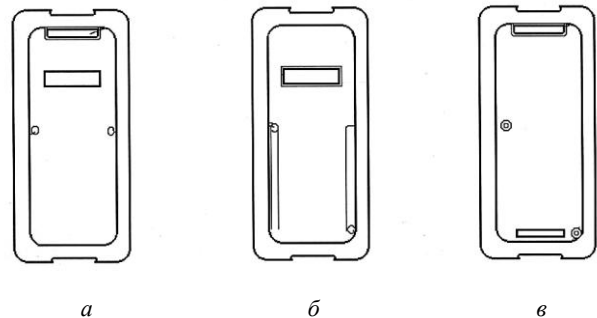


Рис. 9. Пластины секции стадии выпаривания

Компоновка пластин греющей камеры представлена на рис. 10. Штуцер входа первичного раствора расположен со стороны последней секции стадий выпаривания и последовательно соединен с герметичным каналом для прохождения первичного раствора. Отверстие в первой пластине выхода из герметичного канала первой секции ступени выпаривания не имеет герметизации и соединено с полостью перед первой секцией ступени выпаривания. После последней секции стадии выпаривания расположена пластина, которая охлаждается водой и создает с третьей пластиной следующей секции полость для конденсации пара последней секции стадии выпаривания, сбора и выхода суммарного конденсата. Для этого отверстие

перетекания конденсата третьей пластины последней секции стадии выпаривание разгерметизировано и соединено с полостью конденсации, в нижней части пластины, которая охлаждается водой, есть отверстие, соединенное со штуцером отвода конденсата вторичного пара, вторая пластина каждой секции имеет отверстие для выхода неконденсируемых газов (рис. 10).

Благодаря компоновке трех специальных пластин получается секция, в которой осуществляется перегрев раствора и его вскипание, отделение вторичного пара с направлением его на нагрев следующей секции и перетекание частично упаренного раствора на следующую ступень выпаривания (рис. 10, 11). Последовательная компоновка секций позволяет создать выпарной аппарат с многократным использованием тепла греющего пара, при этом количество секций определяет кратность использования тепла греющего пара и, соответственно, его экономию на единицу выпаренной воды.

Размещение внутри секций каналов для подачи исходного раствора на первую ступень выпаривания обеспечивает его нагрев вторичными теплоносителями до температуры кипения на первой ступени выпаривания и снижает расход тепла на нагрев исходного раствора.

Перетекание упариваемого раствора и конденсата вторичного пара из первой на следующие секции

выпаривания позволяет использовать тепло перегрева раствора и конденсата на предыдущей стадии выпаривания для выпаривания на следующих стадиях, что снижает расход греющего пара на единицу выпаренной воды.

Установка после последней секции пластины, которая охлаждается водой, позволяет более эффективно рекуперировать тепло с последней стадии выпаривания.

Наличие во второй пластине каждой секции отверстия соответствующего сечения позволяет вывести из каждой секции неконденсируемые газы, что, в свою очередь, повышает коэффициент теплопередачи (производительность аппарата), а также снизить расход пара при сдвиге неконденсируемых газов.

Суть предложенного технического решения поясняется чертежами, на которых изображено:

- три пластины одной секции стадии выпаривания, вид со стороны входа пара рис. 9;
- компоновка пластин выпарного аппарата рис. 10;
- сечение выпарного аппарата, принципиальное решение рис. 11;
- обвязка выпарного аппарата, принципиальная схема рис. 12.

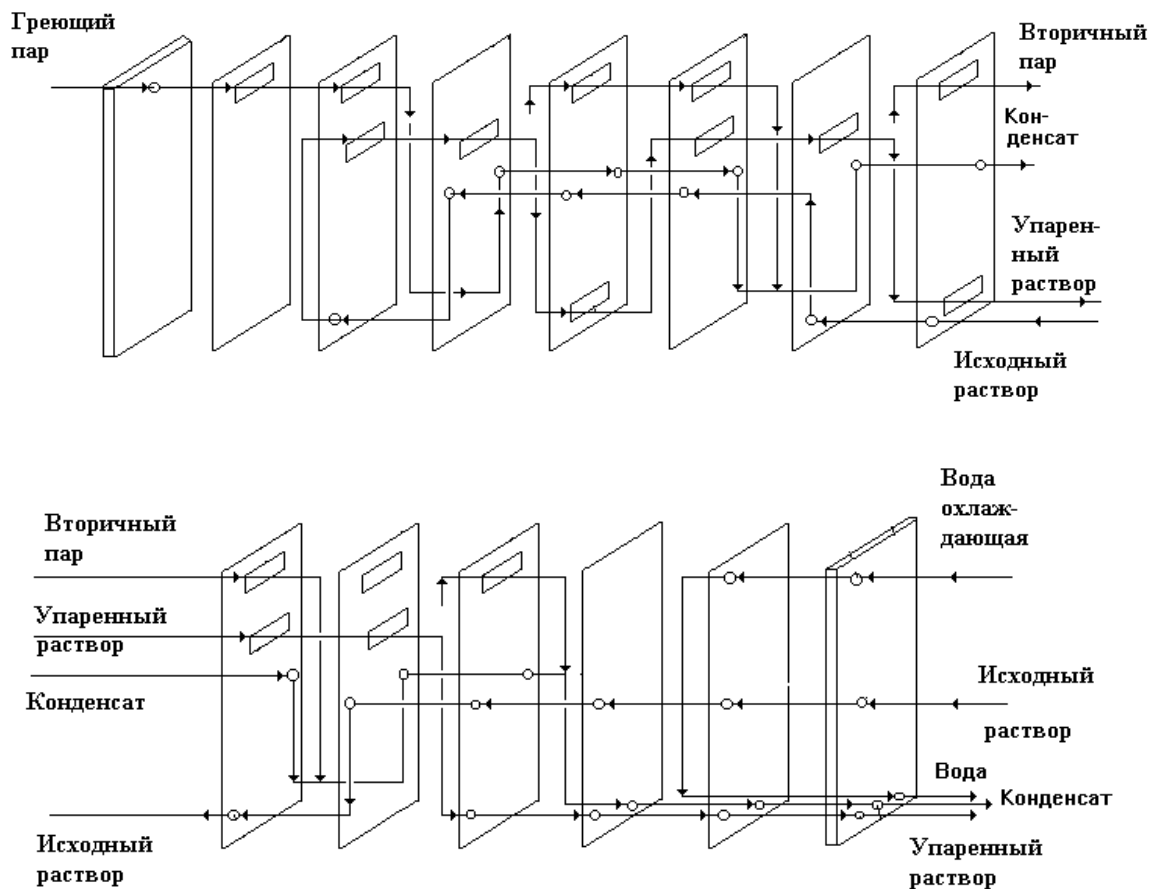


Рис. 10 – Компоновка пластин выпарного аппарата

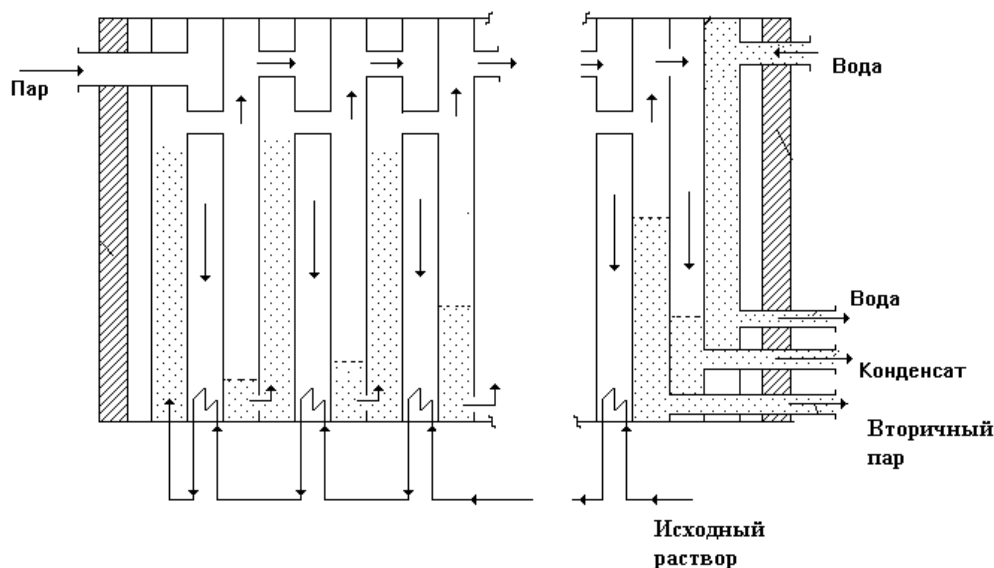


Рис. 11 – Сечение выпарного аппарата, принципиальное решение.

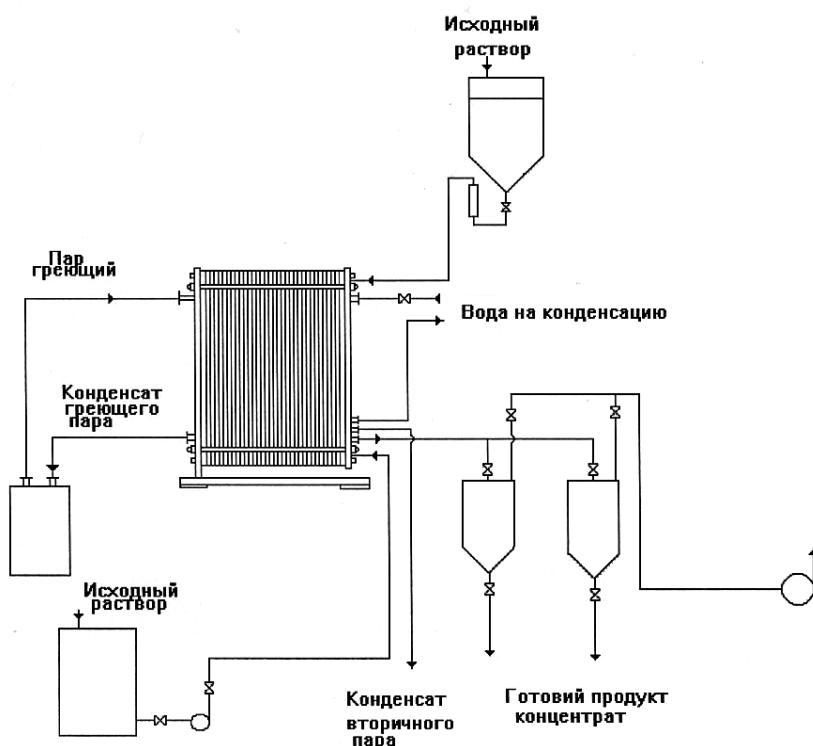


Рис. 12 – Принципиальная схема установки с выпарным аппаратом

Выводы. Представленные конструктивные решения по созданию новых интенсивных и энергосберегающих пластинчатых выпарных аппаратов позволяют значительно усовершенствовать процессы концентрирования растворов едкого натра, фосфорной кислоты, хлоридных стоков производств, с учетом их физико-химических характеристик, солеотложений на греющих поверхностях и коррозионной агрессивности растворов. В частности, разработаны конструкции пластинчатых выпарных аппаратов для установки утилизации хлоридных стоков Запорожского завода полупроводников. Предложенные техни-

ческие решения имеют конструктивные решения, материальное исполнение и технологию изготовления. Новизна подтверждена полученными патентами Украины и других стран.

Список литературы.

1. Кутепов А. М., Стерман Л. С., Стюшин Н. Г. // Гидродинамика и теплообмен при паробразовании. - Москва: Высшая школа. - 1983. 448 с.
2. Товажнянский Л. Л., Капустенко П. А., Цыбульник В. А. Теплообмен и гидравлическое сопротивление щелевых каналов сетчато-поточного типа пластинчатых теплообменников // Издательство ВУЗов энергетика. 1980. с. 123-125.
3. Данилов Ю. Б. Течение несжимаемых жидкостей в ячейке сетчато-поточных пластинчатых теплообменника, индуцирован-

ного вихревым полем// «Интегрированные технологии та энергосбережения». Харьков: НТУ «ХПИ». 2006. № 1. С. 12–17.

4. Перцев Л. П., Ковалёв Е. М., Фокин В. С. Трубчатые выпарные аппараты для кристаллизующихся растворов.-Москва. Машиностроение. 1982. 136 с.
5. Данилов Ю. Б., Фокин В. С., Данилов Д. Ю. Пластинчатый выпарный аппарат с багаторазовым використання тепла. Патент на винахід, № 76548, бюл. №8, 2006.
6. Данилов Ю. Б., Товажнянский Л. Л., Перцев Л. П. Пластинчатый выпарный аппарат. Патент на винахід, № 88836, бюл. 22, 2009.
7. V. Mihaylichenko, T. Novozhylova, D. Mihaylichenko, I. Pitak. Исследование процессов гидродинамики в выпарном аппарате с принудительной циркуляцией раствора и кипением в трубах. «Science Rise». Т. 4. 2017. с. 41–45.

References (transliterated)

1. Kutepov A. M., Sterman L. S., Stjushin N. G.// Gidrodinamika i teploobmen pri parobrazovanii.-Moskva: Vysshaja shkola. 1983. 448 s.
2. Tovazhnjanskij L. L., Kapustenko P. A., Cybul'nik V. A. Teploobmen i gidravlichesкое soprotivlenie v shhelevykh kanalah setchato-

potochnogo tipa plastinchatyh teploobmennikov// Izdatel'stvo VUZov jenergetika. 1980. s. 123–125.

3. Danilov Ju. B. Techenie neshzimaemykh zhidkostej v jachejke setchato-potochnykh plastinchatyh teploobmennika, inducirovannogo vihevym polem// «Integrovani tehnologhiji ta energhozberezhennja». Kharkiv:NTU «KhPI». 2006. № 1. S. 12–17.
4. Percev L. P., Kovaljov E. M., Fokin V. S. Trubchatye vyparnye apparaty dlja kristallizujushhihsja rastvorov. Moskva. Mashinostroenie. 1982. 136 s.
5. Danylov Ju. B., Fokyn V. S., Danylov D. Ju. Plastynchatyj vyparnyj aparat z baghatorazovym vykorystannja tepla. Patent na vynakhid, № 76548, bjul. № 8, 2006.
6. Danylov Ju. B., Tovazhnjanskij L. L., Percev L. P. Plastynchatyj vyparnyj aparat. Patent na vynakhid, № 88836, bjul. 22, 2009.
7. V. Mihaylichenko, T. Novozhylova, D. Mihaylichenko, I. Pitak. Issledovanie processov gidrodinamiki v vyparnom apparate s prinuditel'noj cirkuljaciej rastvora i kipeniem v trubah. «Science Rise», Tom 4, 2017.s.41-45.

Надійшла (received) 11.11.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Данилов Юрій Борисович (Данилов Юрий Борисович, Danylov Yurii Borysovich) – доктор технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org> ;e-mail: danylovyb@gmail.com

Биканов Сергій Миколайович (Быканов Сергей Николаевич, Bykanov Serhii Mykolayovich) – кандидат технічних наук, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7642-9415> ; e-mail: sergiobyk1980@gmail.com

Гапонова Олена Олександрівна (Гапонова Елена Александровна, Gaponova Olena Oleksandrivna) – кандидат технічних наук, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; e-mail: czn.ntu.hpi@ukr.net

Нагорний Андрій Олегович (Нагорный Андрей Олегович, Nagorniy Andriy Olegovich) – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org

Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr Ivanovych) – кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; e-mail: supre-santa@mail.ru

А. Б. ГРИГОРОВ**ОТРИМАННЯ УЩІЛЬНЮЮЧИХ РЕЦІКЛІНГОВИХ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ**

Запропонована можливість отримання більш дешевих аналогів ущільнюючих пластичних мастил, які використовуються у нафтогазовій промисловості, з промислових та побутових відходів. Встановлено, що при додаванні до рециклінгових пластичних мастил наповнювачів у кількості від 1 до 20 % (мас.) у вигляді подрібнених відпрацьованих автомобільних шин та відходів картоно-паперової промисловості спостерігається значне поліпшення стабільності мастил, водостійкості, адгезійних властивостей та розширення температурної границі їх застосування. Отримані залежності між визначеними показниками якості мастила та концентрацією наповнювача адекватно описуються поліномом другого ступеня, про що свідчать дуже високі (0,94–0,99) значення коефіцієнтів достовірності апроксимації R2. Зважаючи на показник здатності до нанесення мастил на робочу поверхню при температурі -7°C відмітимо, що гранична концентрація наповнювача у мастилі дорівнює 15 % (мас.).

Ключові слова: ущільнююче пластичне мастило, наповнювач, водостійкість, адгезійні властивості, показник якості, здатність до нанесення.

А.Б. ГРИГОРОВ**ПОЛУЧЕНИЕ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ РЕЦИКЛИНГОВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК**

Предложена возможность получения более дешевых аналогов уплотнительных пластических смазок, которые используются в нефтегазовой промышленности, из промышленных и бытовых отходов. Установлено, что при добавлении к рециклинговым пластическим смазкам наполнителей в количестве от 1 до 20 % (масс.) в виде измельченных отработанных автомобильных шин и отходов картоно-бумажной промышленности наблюдается значительное улучшение стабильности масел, водостойкости, адгезионных свойств и расширения температурной границы их применения. Полученные зависимости между определенными показателями качества масла и концентрацией наполнителя адекватно описываются полиномом второй степени, о чем свидетельствуют очень высокие (0,94–0,99) значения коэффициентов достоверности аппроксимации R2. Учитывая показатель способности к нанесению масел на рабочую поверхность при температуре -7°C отметим, что предельная концентрация наполнителя в смазке равна 15 % (масс.).

Ключевые слова: уплотнительная пластичная смазка, наполнитель, водостойкость, адгезионные свойства, показатель качества, способность к нанесению.

A. B. GRIGOROV**OBTAINING SEALING RECYCLING PLASTIC LUBRICANTS**

The possibility of obtaining cheaper analogues of gaskets, used in the oil and gas industry, from industrial and domestic wastes is offered. It has been established that with the addition of recycled plastic lubricants of fillers in the amount of 1 to 20 % by weight of crushed waste tires and waste paper and paper industry, there is a significant improvement in the stability of lubricants, water resistance, adhesion properties and expansion of the temperature limit of their application. The obtained dependences between the determined quality parameters of the lubricant and the concentration of the filler are adequately described by the polynomial of the second degree, as evidenced by the very high (0.94–0.99) values of the coefficients of reliability of the approximation of R2. Taking into account the index of the ability to apply lubricants to the working surface at a temperature of -7°C , we note that the limit concentration of the filler in the lubricant is 15 % (by mass).

Keywords: sealing plastic lubricant, filler, water resistance, adhesion properties, quality index, ability to apply.

Вступ. На сьогоднішній день в нафтопереробній промисловості намітилися певні тенденції до підвищення енергоефективності виробництва шляхом зниження собівартості готової продукції зі збереженням її властивостей.

Одним з важливих напрямків в рамках цієї тенденції, які прагнуть реалізувати передові нафтопереробні підприємства України, є розширення сировинної бази для технологічних процесів виробництва товарних нафтопродуктів, зокрема пластичних мастил, за рахунок застосування більш дешевої сировини. У зв'язку з цим в якості джерела дешевої сировини необхідно розглядати різні види відходів, існуючі запаси і швидкість накопичення яких на території України дозволить використовувати їх в промисловому масштабі.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Нафтохімічна промисловість України виробляє понад 40 марок пластичних мастил, які за своїм функціональним призначенням можна поділити на антифрикційні, захисні та ущільнюючі

[1]. Для зменшення витрат на виробництво кожної групи пластичних мастил їх основні компоненти можна замінити на матеріали, якими представлені побутові та промислові відходи. Так, в роботі [2] запропоновано використовувати при отриманні антифрикційних пластичних мастил у якості базової оливи використовувати відпрацьовані моторні, а загущувачем цієї бази виступають подрібнені відпрацьовані поліетиленові вироби. Аналогічний підхід можна використати при отриманні пластичних мастил, які досить широко застосовують у нафтогазовій промисловості для забезпечення герметичності запірної арматури, полегшення з'єднання труб при видобутку, транспортуванні і переробці нафти і газу.

Ущільнюючі пластичні мастила виконують свої функції у досить жорстких умовах експлуатації [3]:

- досить широкий інтервал робочих температур (40 до 200°C);
- високий тиск до 100 МПа;
- агресивний вплив робочого середовища.

Ці умови зумовлюють стійкість до робочих середовищ, а також реологічні і адгезійні властивості, які

© А. Б. Григоров, 2018

залежать від структури пластичного мастила, що формується завдяки використанню того або іншого компоненту.

Відмінною рисою усіх ущільнюючих пластичних мастил є те, що вони окрім базової оливи, загущувача та присадок, містять у своєму складі різні наповнювачі, які і надають їм потрібні властивості. У загальному вигляді наповнювачами можуть виступати речовини, які знаходяться у мастилі у високодисперсному стані, не взаємодіють з базовою оливою. Дія більшості наповнювачів спрямована на поліпшення герметизуючих та антифрикційних властивостей пластичного мастила.

Так, у роботі [4] було досліджено вплив сажі, графіту та дисульфиду молібдену (MoS_2), які додавали до кальцієвих та літєвих пластичних мастил, у кількості від 1–15 % (мас.). Встановлено, що у розглянутому діапазоні концентрацій найліпшими протизносними властивостями, що були визначені на чотирьох шарикувій машині тертя, володіють мастилом, в яких міститься 3 % (мас.) графіту, 1 % (мас.) MoS_2 , 2,5 % (мас.) сажі. Авторами роботи [5] запропоновано поліпшувати протизносні властивості мастила Літол - 24 шляхом додавання геомодифікатора тертя – серпентиніту, з розміром часточок 0,87–2,3 мкм, у кількості 0,5–3 % (мас.). В результаті випробувань спостерігалось покращення на 26–50 % протизносних властивостей мастила в залежності від концентрації геомодифікатора.

Виходячи з особливих умов застосування ущільнювальних пластичних мастил відмітимо, що крім герметизуючих та антифрикційних властивостей не менш важливими є стабільність мастила при зберіганні та транспортуванні, температурний діапазон його застосування. Отже, у подальшому спробуємо поліпшити ці властивості у пластичному мастилі до тих значень, коли воно може бути використане при ущільненні різьбових з'єднань устаткування нафтогазової промисловості.

Викладання основного матеріалу досліджень.

Як вже відмічалось вище, для отримання ущільнюючого пластичного мастила було прийнято рішення, що з метою зниження затрат на виробництво у якості основних компонентів будуть використовуватися промислові та побутові відходи, які підвергалися попередній підготовці (див. рис. 1).

Базова олива для отримання мастила представляла собою мінеральну моторну оливу SAE 15W-40, яка відпрацювала 500 мото годин у двигуні комбайна, що виконував польові сільськогосподарські роботи.

Загущувачем виступали подрібнені відпрацьовані вироби, представлені поліетиленом низького тиску у кількості 5 % (мас.).

У якості наповнювача, який надавав би мастилу певні властивості, було взято відпрацьовані автомобільні шини та відходи картоно-паперової промисловості (целюлоза), що є одними серед багатотонних відходів, які щороку накопичуються в Україні.

На I стадії базова олива підвергається очистці від води та механічних домішок, які накопичуються у ній

під час експлуатації та зберігання. Для очистки базової оливи було вибрано метод центрифугування у центрифугі відстійного типу, при швидкості обертання 6000 об/хв. протягом 1 години. Далі забирався верхній шар оливи, приблизно 2/3 загального обсягу, для подальших досліджень.

Стадія II передбачала відпарку і очистку від домішок та подрібнення відпрацьованих поліетиленових виробів до розміру часток 2×2 мм.

Аналогічна процедура здійснювалась з наповнювачем на III стадії, де автомобільні шини були подрібнені до розміру 100 мкм з подальшим відділенням від металевих кордів. Для видалення різних забруднюючих домішок целюлоза перемішувалась з 10 % розчином NaOH протягом 30 хвилин з подальшим видаленням розчину, промивкою водою, сушкою при $100\text{--}110^\circ\text{C}$ та подрібненням до розміру 10–15 мкм. Промивку водою можна не здійснювати, але у цьому випадку NaOH буде знаходитися у суміші з целюлозою та буде виступати у мастилі додатковою протикорозійною присадкою, яка знешкоджує кислотні компоненти та утворює захисну плівку на поверхні металевих обладнання. При цьому, таке мастило не можна використовувати з обладнанням, яке виготовлено з алюмінію, особливо це стане небезпечним у присутності води.

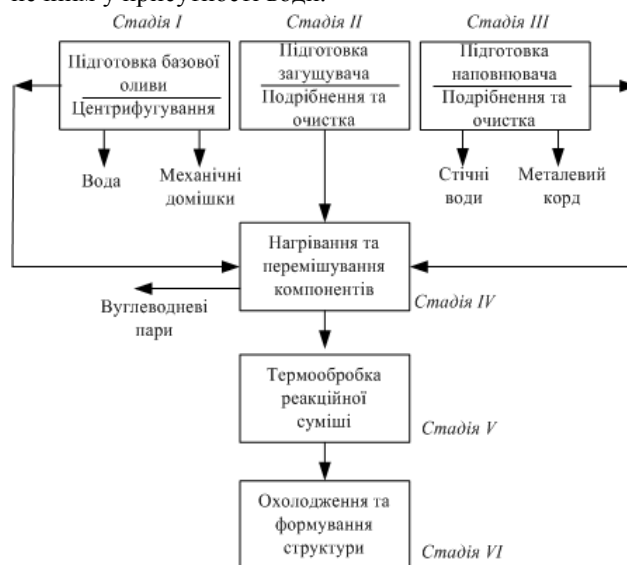


Рис. 1 – Структурна схема отримання пластичного мастила

Стадія IV характеризується змішуванням компонентів та нагріванням реакційної суміші до температури $130\text{--}170^\circ\text{C}$, в залежності від природи і властивостей компонентів. Причому, з першу перемішувалася та нагрівалася суміш базової оливи і загущувача і тільки після отримання однорідної маси додавався наповнювач. На цій стадії з реактору, де перемішуються компоненти, можуть видалятися легкі вуглеводневі фракції, які утворилися при термодеструкції вуглеводнів базової оливи.

Термообробка, яка здійснювалась на V стадії проводиться до температури $200\text{--}230^\circ\text{C}$, та є процесом, необхідним для початку формування певної

структури мастила, яка остаточно закінчується на VI стадії – стадії охолодження.

У результаті реалізації запропонованої схеми були отримані пластичні мастила, які мали однорідну структуру чорного кольору та відрізнялися концентрацією наповнювача, що коливалася в межах 5-20 % (мас.). Далі мастила були підвергнуті лабораторному дослідженню (див. рис. 2–7) у відповідності до міжнародних вимог [6].

Слід відмітити, що залежності між показниками якості пластичних мастил та концентрацією наповнювача адекватно описуються поліномом другого ступеня (див. табл. 1), про що свідчать високі значення коефіцієнту достовірності апроксимації R^2 , які коливаються в межах від 0,94 до 0,99 од.

Данні, що наведені на рис. 2 – 7, свідчать про поліпшення властивостей мастила при збільшенні у ньому концентрації наповнювача. На відміну від антифрикційних наповнювачів, при додаванні подрібнених відпрацьованих автомобільних шин та целюлози між базовою оливою та наповнювачем виникає взаємодія, тобто наповнювач набухає і поліпшує стабільність мастила. Але при концентрації наповнювачів більше 15 % (мас.) у мастил значно погіршується здатність до нанесення при температурі -7°C , що значно ускладнює їх застосування. Також, були проведені дослідження по виявленню корозійного впливу отриманого мастила на метали, зокрема мідь та сталь. Встановлено, що у відповідності до ASTM Д 4048 всі досліджувані проби мастил витримують рівень 1а.

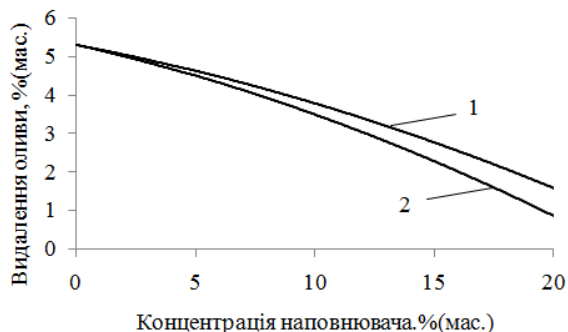


Рис. 2 – Залежність між видаленням оливи та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

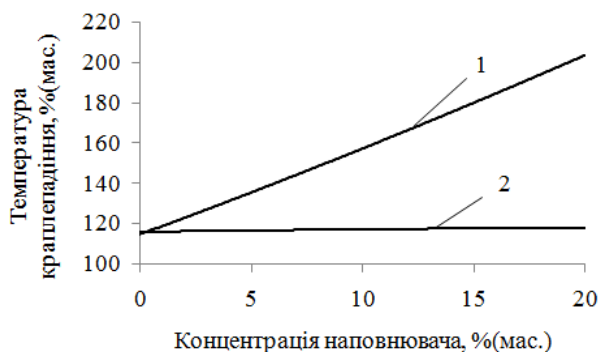


Рис. 3 – Залежність між температурою краплепадіння та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза



Рис. 4 – Залежність між випаровуваністю та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

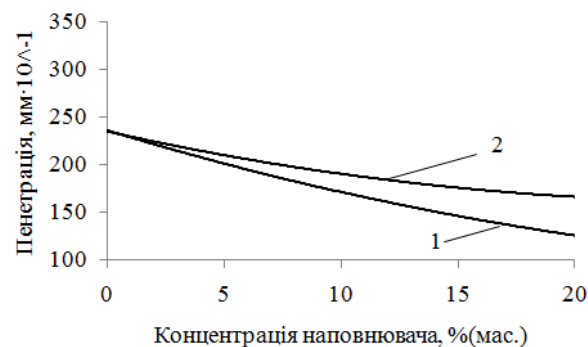


Рис. 5 – Залежність між пенетрацією та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

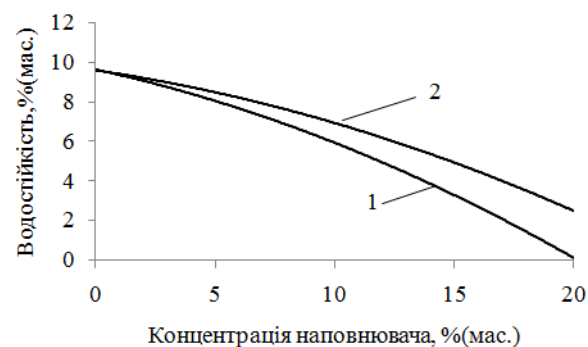


Рис. 6 – Залежність між водостійкістю та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

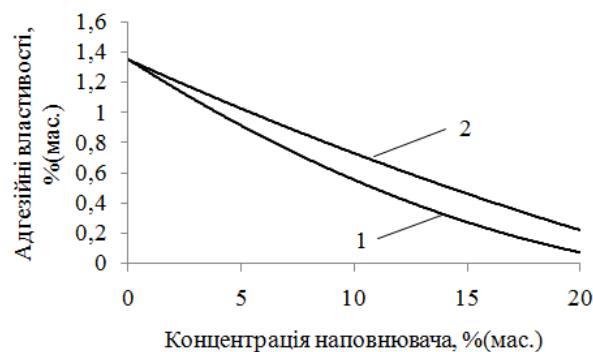


Рис. 7 – Залежність між адгезійними властивостями та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

Таблиця 1 – Залежності між показниками якості мастила та концентрацією наповнювача при $p = 0,95$

№ п/п	Найменування пари показників	Рівняння регресії	R ²
1	Видалення оливи – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = -0,0034x^2 - 0,1187x + 5,3047$	0,97
		Для целюлози: $y = -0,0041x^2 - 0,1412x + 5,3097$	0,97
2	Температура краплепадіння – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 0,0182x^2 + 4,0836x + 114,76$	0,96
		Для целюлози: $y = -0,0018x^2 + 0,1436x + 115,96$	0,94
3	Випаровуваність – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 8E - 05x^2 - 0,0123x + 0,2906$	0,99
		Для целюлози: $y = 6E - 05x^2 - 0,0112x + 0,2923$	0,97
4	Випаровуваність – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 0,0964x^2 - 7,4527x + 236,13$	0,99
		Для целюлози: $y = 0,1027x^2 - 5,4955x + 234,95$	0,98
5	Водостійкість – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = -0,0106x^2 - 0,2644x + 9,6304$	0,96
		Для целюлози: $y = -0,0089x^2 - 0,1776x + 9,5922$	0,96
6	Адгезійні властивості – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 0,0016x^2 - 0,0959x + 1,3528$	0,98
		Для целюлози: $y = -0,0006x^2 - 0,0676x + 1,3501$	0,98

Висновки. Дослідження показали, що на базі відходів можна отримати більш дешеві ущільнюючі пластичні мастила, які можуть виступати альтернативою до тих мастил, що сьогодні використовуються у нафтогазовій промисловості.

При додаванні у мастила відпрацьованих автомобільних шин та целюлози поліпшується стабільність мастил, адгезійні властивості, водостійкість. Додавання відпрацьованих автомобільних шин також розширює температурні межі застосування мастила на 76 °C.

Зважаючи на показник здатності до нанесення мастил на робочу поверхню при температурі -7 °C відмітимо, що гранична концентрація наповнювача у мастил дорівнює 15 % (мас.).

Список літератури

1. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: справочник. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
2. Andrey B. Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik, The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material/ Volume 60, 2018, Issue 5. pp. 879-883.
3. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Рекомендации по применению. Справочник / Под ред. Школьников, В. М.; Анисимов И. Г.; Бнатов С. А. Изд-во: М.: Техинформ. 1999. 596 с.
4. Muhannad A.R. Mohammed. Effect of Additives on the Properties of Different Types of Greases. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol. 14, No. 3. 2013. p. 11–21.

5. I. Levanova, A. Doykina, E. Zadorozhnayaa, R. Novikovb. Investigation Antiwear Properties of Lubricants with the Geo-Modifiers of Friction. Tribology in Industry. Vol. 39, No. 3 (2017). P. 302–306.
6. ISO 13678:2010 «Petroleum and natural gas industries - Evaluation and testing of thread compounds for use with casing, tubing, line pipe and drill stem elements». P. 56.

References (transliterated)

1. Manh T. Lubricants. Production, application, properties: reference book. St. Petersburg: OCP «Profession», 2010. 944 p. (Rus. ed.: Manh T. Zmashchennya. Vyrobnnytstvo, zastosuvannya, vlastyvoli: dovidnyk. SPb.: TSOP «Profesiya», 2010. 944 p.).
2. Andrey B. Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik, The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material/ Volume 60, 2018, Issue 5. pp. 879–883.
3. Topливо, smazochnyye materialy, tekhnicheskyye zhidkosti. Rekomendatsii po primeneniiyu. Spravochnik [Fuels, lubricants, technical fluids. Recommendations for use] / Pod red. Shkol'nikova V. M.; Anisimov I. G.; Bnatov S. A. Izd-vo: M.: Tekhinform. 1999. 596 s.
4. Muhannad A. R. Mohammed. Effect of Additives on the Properties of Different Types of Greases. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol. 14 No. 3. 2013. p. 11–21.
5. I. Levanova, A. Doykina, E. Zadorozhnayaa, R. Novikovb. Investigation Antiwear Properties of Lubricants with the Geo-Modifiers of Friction. Tribology in Industry. Vol. 39, No. 3 (2017). P. 302–306.
6. ISO 13678:2010 «Petroleum and natural gas industries - Evaluation and testing of thread compounds for use with casing, tubing, line pipe and drill stem elements». P. 56.

Надійшла (received) 07.11.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Григоров Андрій Борисович (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andrey Borisovich) – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: grigorovandrey@ukr.net.

Т. В. БОЙКО, Ю. А. ЗАПОРОЖЕЦ**АНАЛИЗ РИСКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОБЪЕКТАМИ**

Представлен анализ работ исследования процессов фильтрации в грунтовом слое. Проведена систематизация информации по геологическим и гидрогеологическим свойствам территорий Украины. В следствие территория разделилась по основным схемам геофильтрации на четыре области и внутри них девять районов. Выделен ряд проблем государственного значения связаны с движением жидкостей и газа в пористых средах и следствий негативного влияния промышленности на состояние грунтового слоя и в следствие грунтовых вод. К таким проблемам относятся: водоснабжение; добыча энергетического сырья (нефти и газа); проектирование, строительство и эксплуатация гидротехнических и гидромелиоративных сооружений; борьба с загрязнениями засолением грунтовыми водами сельскохозяйственных площадей и т.д.

Решение таких проблем требует разработки теории фильтрационных процессов в моделях пористых сред. Реализация моделей фильтрации загрязняющих веществ в грунтах позволит получить объективное представление о процессе распространения загрязненных жидкостей в глубоководных горизонтах.

Выделено, что химические реакции взаимодействия потока и пористой среды имеют свое влияние на дисперсию. Рассмотрена модель фильтрационного процесса с необратимой химической реакцией первого порядка $A \rightarrow B$ и получена зависимость коэффициента дисперсии от константы скорости реакции. Было математически доказано, что включение в процесс переноса примесей фильтрационным потоком дополнительного фактора - химического взаимодействия - приводит к ослаблению дисперсии. А также выделено, что для использования математического моделирования фильтрационного процесса с учетом химического взаимодействия более высокого порядка реакции нужно учитывать большее количество информации, над которой еще нужно работать. Также была проведена оценка уровня экологического риска химического влияния на грунт. Для этого была представлена шкала классификация уровня риска изменения состояния окружающей среды.

Ключевые слова: фильтрация, почвенный слой, грунтовые воды, математическое моделирование, массообмен, кинетические уравнения, загрязняющие вещества, риск.

Т. В. БОЙКО, Ю. А. ЗАПОРОЖЕЦ**АНАЛІЗ РИЗИКУ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ПРОМИСЛОВИМИ ОБ'ЄКТАМИ**

Представлений аналіз робіт дослідження процесів фільтрації в ґрунтовому шарі. Проведена систематизація інформації за геологічними і гідрогеологічними властивостями територій України. В наслідку територія розділилася за основними схемами геофільтрації на чотири області і всередині них дев'ять районів. Виділено ряд проблем державного значення пов'язані з рухом рідин і газу в пористих середовищах і наслідків негативного впливу промисловості на стан ґрунтового шару, а також стан ґрунтових вод. До таких проблем відносяться: водопостачання; видобуток енергетичної сировини (нафти і газу); проектування, будівництво та експлуатація гідротехнічних та гідромеліоративних споруд; боротьба з забрудненням засоленням ґрунтовими водами сільськогосподарських площ і т.д.

Рішення таких проблем вимагає розробки теорії фільтраційних процесів в моделях пористих середовищ. Реалізація моделей фільтрації забруднюючих речовин в грунтах дозволить отримати об'єктивне уявлення про процес поширення забруднених рідин в глибоководних горизонтах.

Виділено, що хімічні реакції взаємодії потоку і пористого середовища мають свій вплив на дисперсію. Розглянуто модель фільтраційного процесу з незворотною хімічною реакцією першого порядку $A \rightarrow B$ і отримана залежність коефіцієнта дисперсії від константи швидкості реакції. Було математично доведено, що включення в процес перенесення домішок фільтраційним потоком додатковий фактор - хімічної взаємодії - призводить до ослаблення дисперсії. А також виділено, що для використання математичного моделювання фільтраційного процесу з урахуванням хімічної взаємодії більш високого порядку реакції потрібно враховувати велику кількість інформації, над якою ще потрібно працювати. Також була проведена оцінка рівня екологічного ризику хімічного впливу на ґрунт. Для цього була представлена шкала класифікація рівня ризику зміни стану навколишнього середовища.

Ключові слова: фільтрація, ґрунтовий шар, ґрунтові води, математичне моделювання, массообмен, кінетичні рівняння, забруднюючі речовини, ризик.

T. V. BOIKO, J. A. ZAPOROZHETS**ANALYSIS OF THE RISK OF SOIL POLLUTION BY INDUSTRIAL OBJECTS**

An analysis of the work of studying filtration processes in the soil layer is presented. The systematization of information on the geological and hydrogeological properties of the territories of Ukraine was carried out. As a result, the territory was divided according to the main geofiltration schemes into four areas and within them nine areas. A number of problems of state importance are identified associated with the movement of liquids and gas in porous media and the consequences of the negative impact of industry on the state of the ground layer and as a consequence of groundwater. Such problems include: water supply; extraction of energy raw materials (oil and gas); design, construction and operation of hydraulic and irrigation and drainage facilities; combating pollution and salinization of agricultural areas with groundwater, etc.

The solution of such problems requires the development of a theory of filtration processes in models of porous media. Implementing models of filtering pollutants in soils will provide an objective picture of the process of distribution of contaminated liquids in deep-seated horizons.

It is emphasized that the chemical reactions of interaction between the flow and the porous medium have their influence on the dispersion. A model of the filtration process with an irreversible first-order chemical reaction $A \rightarrow B$ is considered, and the dependence of the dispersion coefficient on the reaction rate constant is obtained. It was mathematically proved that the inclusion of an additional factor in the transfer process of impurities by the filtration flow - chemical interaction - leads to a weakening of the dispersion. It was also highlighted that in order to use mathematical modeling of the filtration process, taking into account the chemical interaction of a higher order of reaction, a large amount of information must be taken into account, which still needs to be worked on. An assessment of the level of environmental risk of chemical effects on the soil was also carried out. For this, a scale was presented to classify the level of risk of environmental change.

Keywords: filtration, soil layer, groundwater, mathematical modeling, mass transfer, kinetic equations, pollutants, risk.

Введение. В последние годы на территории Украины произошли значительные изменения водного режима как в результате действия многолетних циклических природно-климатических факторов, так и в результате воздействия неблагоприятных техноген-

ных условий. Прежде всего, эти изменения коснулись гидродинамического, физико-химического, биохимического и теплового режимов поверхностных и подземных вод, а также состояния и состава почвенного слоя.

Изменение режима грунтовых вод в ряде случаев стимулировало развитие опасных гидрогеологических процессов (подтопление городских и сельских территорий, промышленных площадок и сельскохозяйственных земель, загрязнение грунтовых вод и засоление плодородных почв) и инженерно-геологических процессов (таких как проседание поверхности земли в результате фильтрационной консолидации грунта, а также оползневые процессы, которые провоцируются избыточным увлажнением и подтоплением участков склона). Следует отметить, что развитие перечисленных явлений в густонаселенных районах с высокой концентрацией промышленных объектов может привести к катастрофическим экологическим последствиям, которые могут проявиться в форме быстрых процессов (практически мгновенных разрушений) или в течение длительного периода времени в виде ухудшения качества подземных вод (изменения их состава), ухудшение почвенного слоя влияет на социально-бытовые условия проживания людей и представляет угрозу для их здоровья и жизнь.

Анализ литературных данных и постановка задачи. Начиная с первых этапов изучения особенностей движения жидкости в пористой среде, посвящено значительное количество работ. Также за последние десятилетия увеличилось количество работ, которые посвящены изучению и исследованию пористой среды. Большой вклад в систематизацию информации по геологическим и гидрогеологическим свойствам территорий Украины представлено в работах Абрамова И. Б. в которых автор представил разделение территории Украины по основным схемам геофильтрации на четыре области и внутри них девять районов [1].

Целый ряд актуальных проблем государственного значения связаны с движением жидкостей и газа в пористых средах. К таким проблемам относятся: водоснабжение; добыча энергетического сырья (нефти и газа); проектирование, строительство и эксплуатация гидротехнических и гидромелиоративных сооружений; борьба с загрязнением засолением грунтовыми водами сельскохозяйственных площадей и т. д. [2].

Решение таких проблем требует разработки теории фильтрационных процессов в моделях пористых сред, наиболее адекватных природных условий. Процессы фильтрации нефти, газа, воды происходят в пористых средах, которые в зависимости от своих физико-механических свойств относятся к группе изотропных или анизотропных почв. Изотропным называются почвы, фильтрационные свойства которых в каждой точке одинаковы во всех направлениях. Анизотропными же называются почвы, фильтрационные свойства которых в каждой точке различны в разных направлениях. Кроме того, производительные природные пласты, содержащие нефть и газ, проявляют не только изотропные или анизотропные и однородные или неоднородности фильтрационные свойства, но они почти всегда искажены и имеют переменную толщину. Именно поэтому исследования математических моделей двумерной фильтрации в

анизотропных, неоднородных и многослойных средах актуальны. Использование таких моделей позволит получить объективное представление о процессе распространения загрязненных жидкостей в глубоководных горизонтах.

Моделирование массообмена и макрокинетики химических реакций при фильтрации растворов. Задачи связанные с химическим составом подземных вод часто встречаются при моделировании процессов нефтеотдачи месторождения нефти с помощью закачки химических реагентов, а также при оценке последствий распространения жидких загрязнителей в подземных водах.

Отличительной особенностью задач, связанных с моделированием миграции подземных флюидов и сопровождающих процессов, является недостаток геологической и геохимической информации, а также тяжелые процессы происходящие в почвенном слое [3, 4].

Для математического моделирования процесса подземного массопереноса, в том числе процесса формирования химического состава подземных вод должна быть известна следующая информация: механизм протекания химических реакций в системе; кинетические коэффициенты каждой реакции; физические и физико-химические свойства пород и фильтрующих растворов [5].

На параметры подземного массообмена (а именно на гидродисперсию) имеют влияние процессы дисперсии примесей в фильтрационном потоке, которые аналогичны турбулентной диффузии. В свою очередь химические реакции взаимодействия потока и пористой среды имеют свое влияние на дисперсию.

В качестве модели пористой среды принимается цепочка ячеек идеального перемешивания. Предполагается, что процессы в разных ячейках независимы друг от друга. Эффект дисперсии определяется результатом прохождения частицей достаточно большого числа ячеек.

В рамках описанных условий рассмотрим математическую модель фильтрационного процесса с необратимой химической реакцией первого порядка: $A \rightarrow B$. Эта модель является расширением модели многокомпонентной фильтрации [5]. Отличительной чертой этой модели является замена уравнения материального баланса с учетом свойств и процессов почвенного слоя на уравнение с учетом химической кинетики.

Скорость реакции ξ описывается уравнением:

$$\xi = -kC, \quad (1)$$

где C – концентрация реагента (вещества A), k – константа скорости реакции.

$$C(x,t) = \frac{M_0 l e^{-kt}}{V \sqrt{4\pi dt}} e^{-\frac{(x-Ut)^2}{4Dt}}, \quad (2)$$

где M_0 – начальное количество частиц, введенных в первую ячейку. Физический смысл соотношения (2) следующий: в каждый момент времени примесь распределена по нормальному закону, а множитель e^{-kt} описывает уменьшение общего числа частиц за счет реакции.

Уравнение конвективной диффузии с учетом химической кинетики:

$$\sigma \frac{\partial c}{\partial t} + U \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + \xi \quad (3)$$

где D – коэффициент гидродисперсии, U – средняя скорость течения в ячейке, $U = ql / V$, l – длина ячейки. Его решение для случая мгновенного точечного источника в начале координат:

В случае химической реакции первого порядка концентрация частиц, исходящих из n -й ячейки, изменятся со временем по закону:

$$C(n, t) = \frac{M_0 e^{-kt}}{q \sqrt{2\pi n \sigma^2}} e^{-\frac{(t-\bar{t})^2}{2n\sigma^2}}; \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \frac{V^2}{q+k}^2;$$

$$\bar{t} = \frac{V}{(q+k)},$$

где V – объем ячейки; q – объемный поток, который проходит через ячейку, $\bar{t}$ – среднее время нахождения частицы в ячейке, σ^2 – среднее квадратическое отклонение.

$$D = \frac{Ul}{2(1+k/q)^2} = \frac{D_0}{(1+k/q)^2}, \quad D_0 = \frac{Ul}{2}. \quad (5)$$

Соотношение (5) показывает, что протекание химической реакции в фильтрующем растворе приводит к уменьшению коэффициента гидродисперсии.

Итак, выше показано, что включение в процесс переноса примесей фильтрационным потоком дополнительного фактора – химического взаимодействия, приводит к ослаблению дисперсии. Физически это означает, что флуктуации, которые вносятся химическими реакциями в поле концентраций, коррелируются с флуктуациями, которые вносятся случайным полем скоростей.

Для использования математического моделирования фильтрационного процесса с учетом химического взаимодействия более высокого порядка реакции требуется большое количество информации, а именно более детальное описание всех процессов взаимодействия между фильтрующим потоком и пористым средой и их физические и химические свойства, описание кинетического уравнения с учетом всех его факторов и свойств.

Для анализа оценивания уровня риска изменения состояния составляющих окружающей среды проводится соответственно до представленной шкалы в табл. 1. [6].

Таблица 1 – классификация уровня риска изменения состояния окружающей среды

Уровень	Значение риска
Неприемлемый	$> 10^{-6}$
Условно-приемлемый	$10^{-6} - 10^{-7}$
Приемлемый	$10^{-7} - 10^{-8}$
Безусловно приемлемый	$< 10^{-8}$

На основании полученных значений по модели (1)–(5) принимается решение про уровень экологического риска химического влияния на грунт.

$$R = 6,083 \cdot 10^{-8} \cdot e^{5,48I} \quad (6)$$

где I – индекс влияния на грунт, $I = 1 - e^{-0,016 \cdot Zc - 1}$, $Zc = C / Cf$, Cf – фоновая концентрация вещества.

Результат использования представленной математической модели фильтрационного процесса с необратимой химической реакцией первого порядка (1)–(5) представлены в табл. 2. Осуществлялось компьютерное моделирование процесса фильтрации нитратов (с начальной концентрацией $c_0(0,0,0) = 0,3$ г/л),

Таблица 2 – Изменяется концентрация нитрата в процессе фильтрации в разные моменты времени

№	Время фильтрации t	Ось фильтрации		Изменение концентрации вещества		Изменение скорости фильтрации	
		x	y	Cx	Cy	Vx	Vy
0	0	0	0	0,3	0,3	0	0
1	1	1	0,5	0,273	0,297	-0,657	-0,478
2	2	2	1	0,275	0,284	-1,671	-0,896
3	3	3	1,5	0,252	0,248	-2,385	-1,164
4	4	4	2	0,23	0,212	-3,099	-1,432
5	5	5	2,5	0,208	0,176	-3,813	-1,7
6	6	6	3	0,186	0,14	-4,527	-1,967
7	7	7	3,5	0,164	0,104	-5,241	-2,235
8	8	8	4	0,142	0,068	-5,955	-2,503
9	9	9	4,5	0,12	0,032	-6,669	-2,77
10	10	10	5	0,097	0,004	-7,383	-3,038

Анализ полученных результатов показывает, как изменяется концентрация нитрата в процессе фильтрации в разные моменты времени.

В табличке 3 представлен анализ уровня экологического риска химического влияния нитрата на грунт.

Таблица 3 – Изменение риска влияния нитрата на почву

№	t	I	R	Risk
0	0	0,44817	$7,09 \cdot 10^{-6}$	Условно приемлемый
1	1	0,4466	$7,03 \cdot 10^{-6}$	Условно приемлемый
2	2	0,43982	$6,77 \cdot 10^{-6}$	Условно приемлемый
3	3	0,42135	$6,12 \cdot 10^{-6}$	Условно приемлемый
4	4	0,40336	$5,55 \cdot 10^{-6}$	Условно приемлемый
5	5	0,38586	$5,04 \cdot 10^{-6}$	Условно приемлемый
6	6	0,36887	$4,59 \cdot 10^{-6}$	Приемлемый
7	7	0,3524	$4,2 \cdot 10^{-6}$	Приемлемый
8	8	0,33646	$3,84 \cdot 10^{-6}$	Приемлемый
9	9	0,32105	$3,53 \cdot 10^{-6}$	Приемлемый
10	10	0,30617	$3,26 \cdot 10^{-6}$	Приемлемый

Использование предложенной математической модели позволяет проанализировать изменение концентрации нитрата в процессе фильтрации в разные моменты времени.

Выводы. В работе рассмотрены факторы, которые влияют на параметры массообмена, а именно на гидродисперсию. Определены данные, необходимые для математического моделирования процесса массопереноса, в том числе процесса формирования химического состава почвенных вод.

Определено, что химические реакции взаимодействия веществ, растворенных в воде и присутствующих в почве существенно влияют на процесс дисперсии. Рассмотрена модель фильтрационного процесса с необратимой химической реакцией первого порядка $A \rightarrow B$ и получена зависимость коэффициента дисперсии от константы скорости реакции. Было математически доказано, что включение в процесс переноса примесей фильтрационным потоком дополнительного фактора – химического взаимодействия – приводит к ослаблению дисперсии. А также выделено, что для использования математического моделирования фильтрационного процесса с учетом химического взаимодействия более высокого порядка реакции нужно учитывать большее количество факторов, что требует дополнительных исследований. Представлены результаты оценки уровня экологического риска химического влияния на почва.

Список литературы.

1. Абрамов И. Б. Оценка воздействия на подземные воды промышленно-городских агломераций [Текст] / И. Б. Абрамов. Харьков, 2007. 285 с.
2. Шестаков, В. М. Гидрогеодинамика [Текст] / В. М. Шестаков. М.: МГУ, 1995. — 368 с.
3. Олійник А. П. Математичне моделювання фільтраційних процесів в задачах оцінки рівня та якості ґрунтових вод [Текст] / А. П. Олійник, Л. О. Штаєр, О. І. Клапоушак // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013. № ¼ (61). С. 15–18.
4. Бойко Т. В. Математичне моделювання міграції забруднюючих речовин у ґрунтах [Текст] / Т. В. Бойко, А. О. Абрамова, Ю. А. Запорожець // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013. № 6/4 (66). С. 14–16. Режим доступу: \www/URL:http://journals.urau.ua/eejet/article/view/18711.
5. Запорожець Ю. А. Вплив процесу фільтрації на якість ґрунтових вод [Текст] / Ю. А. Запорожець // Збірник наукових статей п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. Київ 2016, С. 203–206.
6. Статюха Г. О. Системний підхід до оцінювання ризиків при проектуванні промислових об'єктів / Г. О. Статюха, Т. В. Бойко, А. О. Абрамова // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2012. № 2/14 (56). С. 8–12.

References (transliterated)

1. Abramov I. B. Otsenka vozdviistviya na podzemnie vodi promishlenno-horodskyykh ahlomeratsiy [Tekst] / I. B. Abramov. Kharkov, 2007. 285 s.
2. Shestakov V. M. Gidrogeodinyamika [Tekst] / V. M. Shestakov. M.: MHU, 1995. 368 s.
3. Oliinyk, A. P. Matematychnе modeliuвання filtratsiynykh protsesiv v zadachakh otsinky rivnia ta yakosti gruntovykh vod [Tekst] / A. P. Oliinyk, L. O. Shtaier, O. I. Klapoushchak // Skhidno-levropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii. 2013. № ¼ (61). S. 15–18.
4. Boiko T. V. Matematychnе modeliuвання mihratsii zabrudniuchykh rehovyn u gruntakh [Tekst] / T. V. Boiko, A. O. Abramova, J. A. Zaporozhets // Skhidno-levropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii. 2013. № 6/4 (66). S. 14–16. Rezhym dostupu: \www/URL:http://journals.urau.ua/eejet/article/view/18711.
5. Zaporozhets Yu. A. Vplyv protsesu filtratsii na yakist gruntovykh vod [Tekst] / Yu. A. Zaporozhets // Zbirnyk naukovykh statei p'iatoi mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii. Kyiv 2016, S. 203–206.
6. Statiukha H. O. Systemnyi pidkhid do otsiniuvannya ryzykiv pry proektuvanni promyslovykh obiektiv / H. O. Statiukha, T. V. Boiko, A. O. Abramova // Skhidno-Yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii. 2012. №2/14 (56). S. 8–12.

Надійшла (received) 20.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бойко Тетяна Владиславівна (Бойко Татьяна Владиславовна, Bojko Tatyana Vladislavovna) – кандидат технічних наук, доцент, в.о. завідувача кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів Національного технічного університету України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського; м. Київ, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9710-8055>; e-mail: tvbojko@gmail.com.

Запорожець Юлія Анатоліївна (Запорожец Юлия Анатолієвна, Zaporozhets Julia Anatoliyevna) – асистент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів Національного технічного університету України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського; м. Київ, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5052-7036>; e-mail: z.juli@bigmir.net.

О. Г. БУРДО, О. В. ГАВРИЛОВ, АЛЬХУРИ ЮСЕФ, ДАВАР РОСТАМИ ПУР, Я. О. МАСЕЛЬСКА

ПОРІВНЯННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЙ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РІЗНИХ ДЖЕРЕЛ ЕНЕРГІЇ

Інтенсивний розвиток інноваційних зразків техніки випереджає рівень розвитку методологічних основ енергетичного менеджменту. Проблеми виникають при порівнянні енергоефективності електротехнологій і теплотехнологій, оскільки використовуються різні види енергії; відсутні об'єктивні показники ефективності використання енергії в різних технологіях зневоднення сировини. Запропоновано методологію, в основі якої покладена гіпотеза, що об'єктивні результати при порівнянні ефективності використання енергії при переробці сировини можна отримати на основі системного аналізу всього ланцюга конверсії енергії від палива до готового продукту. Пропонується використовувати показник частки енергії палива в готовому продукті і кількість вилученої вологи при спалюванні 1 кг палива. Такий показник не залежить від коливання цін на енергоносії, що характерно для України. Виконано аналіз теплових балансів сушильної і випарної установок. Показано, що при однакових технічних завданнях найгірше випарювання в рази ефективніше найкращої сушки. Наведено структурні моделі конверсії енергії при комбінованих процесах отримання концентрованих харчових продуктів. Розраховані за запропонованою методикою ефективність використання в готовому продукті енергії палива в традиційних схемах сушки, випарювання, криоконцентрування. Проведено порівняння цих параметрів з даними для інноваційних зразків техніки, розроблених в ОНАХТ. В основі цих установок технології адресної доставки енергії безпосередньо до вологи в продукті. Показано, що інноваційні випарні установки не поступаються за ефективністю традиційним, але дозволяють отримувати концентрати до 90 об'ємних част. Мікрохвильові сушарки та установки блочного виморожування істотно перевищують традиційні аналоги. Так, для палива з нафтовим еквівалентом 40 МДж на 1 кг традиційні сушарки можуть видалити не більше 3 кг вологи, криоконцентратори – 20 кг. Інноваційні, відповідно, до 6 і до 100 кг вологи.

Ключові слова: паливо, волога, конверсія енергії, сушка, випарювання, криоконцентрування, енергоефективність.

О. Г. БУРДО, А. В. ГАВРИЛОВ, АЛЬХУРИ ЮСЕФ, ДАВАР РОСТАМИ ПУР, Я. А. МАСЕЛЬСКАЯ СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Интенсивное развитие инновационных образцов техники опережает уровень развития методологических основ энергетического менеджмента. Проблемы возникают при сравнении энергоэффективности электротехнологий и теплотехнологий, поскольку используются различные виды энергии; отсутствуют объективные показатели эффективности использования энергии в различных технологиях обезвоживания сырья. Предложена методология, в основе которой положена гипотеза, что объективные результаты при сравнении эффективности использования энергии при переработке сырья можно получить на основе системного анализа всей цепи конверсии энергии от топлива до готового продукта. Предлагается использовать показатель доли энергии топлива в готовом продукте и количество удаленной влаги при сжигании 1 кг топлива. Такой показатель не зависит от колебания цен на энергоносители, что характерно для Украины. Выполнен анализ тепловых балансов сушильной и выпарной установок. Показано, что при одинаковых технических задачах самая плохая выпарка в разы эффективней самой хорошей сушки. Приведены структурные модели конверсии энергии при комбинированных процессах получения концентрированных пищевых продуктов. Рассчитаны по предложенной методике эффективность использования в готовом продукте энергии топлива в традиционных схемах сушки, выпарки, криоконцентрирования. Проведено сравнение этих параметров с данными для инновационных образцов техники, разработанных в ОНАПТ. В основе этих установок технологии адресной доставки энергии непосредственно к влаге в продукте. Показано, что инновационные выпарные установки не уступают по эффективности традиционные, но позволяют получать концентраты до 90 °brix. Микроволновые сушилки и установки блочного вымораживания существенно превышают традиционные аналоги. Так, для топлива с нефтяным эквивалентом 40 МДж на 1 кг традиционные сушилки могут удалить не более 3 кг влаги, криоконцентраторы – 20 кг. Инновационные, соответственно, до 6 и до 100 кг влаги.

Ключевые слова: топливо, влажность, конверсия энергии, сушка, выпарка, криоконцентрирование, энергоэффективность.

O. G. BURDO, O. V. GAVRILOV, ALKHURI YUSEF, DAVAR ROSTAMI PUR, YA. O. MASELSKA COMPARISON OF EFFICIENCY OF ENERGY TECHNOLOGIES WHEN USING DIFFERENT SOURCES OF ENERGY

The intensive development of innovative models of technology is ahead of the level of development of the methodological foundations of energy management. Problems arise when comparing the energy efficiency of electrical technologies and heat technologies, since different types of energy are used; there are no objective indicators of energy efficiency in various technologies of dehydration of raw materials. A methodology is proposed based on the hypothesis that objective results when comparing energy efficiency in the processing of raw materials can be obtained on the basis of a system analysis of the entire energy conversion chain from to finished product. It is proposed to use the indicator of the proportion of fuel energy in the finished product and the amount of moisture removed when burning 1 kg of fuel. This figure does not depend on fluctuations in energy prices, which is typical for Ukraine. The analysis of heat balances of the drying and evaporation plants. It is shown that with the same technical tasks the worst residue is many times more effective than the best drying. The structural models of in combined processes for the production of concentrated foods are presented. Calculated by the proposed method, the efficiency of use in the finished product energy of fuel in traditional schemes of drying, evaporation, cryoconcentration. A comparison of these parameters with the data for innovative models of technology developed in ONAT. The basis of these installations is the technology of targeted delivery of energy directly to moisture in the product. It is shown that innovative evaporators are not inferior in efficiency to traditional ones, but they allow to obtain concentrates up to 90 obrix. Microwave dryers and block freeze installations significantly exceed traditional counterparts. So, for fuel with an oil equivalent of 40 MJ per 1 kg, traditional dryers can remove no more than 3 kg of moisture, and cryoconcentrators – 20 kg. Innovative, respectively, up to 6 and up to 100 kg of moisture.

Keywords: fuel, moisture, energy conversion, drying, evaporation, cryoconcentrationenergy, energy efficiency.

Введение. Разработанная в 70-е годы прошлого столетия Глобальная прогнозная модель «Римского клуба» [1] определила приоритеты развития челове-

чества в XXI веке. Согласно этой модели острыми проблемами станут нехватка энергоресурсов, ухудшение экологии, нехватка пищи. В настоящее время

© О. Г. Бурдо, О. В. Гаврилов, Альхури Юсеф, Давар Ростами Пур, Я. О. Масельска, 2018

человечество активно ищет решение проблемы энергетической эффективности. Наиболее остро эти задачи характерны для Украины, которая из энергорасточительной, но энергообеспеченной, оказалась энергодефицитной страной, но до сих пор осталась энергорасточительной. Поэтому, энергетический кризис в Украине развивается чрезвычайно остро. При этом, в стране отсутствуют научно обоснованные Энергетические программы, нет действенной системы энергоменеджмента. В первую очередь это касается агропромышленного комплекса, который является лидером по объему потребляемых энергетических ресурсов в Украине. Удельные затраты энергии в АПК в 2–4 раза выше, чем в развитых странах.

В ближайшем будущем до 2030 года прогнозируется решение задач обеспечения мировой экономики энергией и обострение следующей проблемы – роста нагрузки на окружающую среду [2]. К концу столетия нас ожидает масштабный продовольственный кризис [3]. Преимущество в развитии получат сообщества, которые сумеют первыми выйти из этих кризисов. Решение проблем этих кризисов требует комплексного подхода.

Анализ литературных источников и формулировка гипотезы. Наиболее энергоемкими в АПК являются технологии обезвоживания пищевого сырья [4]. Преимущественно используются технологии перевода влаги в пар (выпарка, сушка). В последнее время растет интерес к вымораживающим процессам (переводу влаги в лед) [5, 6]. Энергетика принципов иллюстрируется рис. 1.



Рис. 1 – Классификация процессов обезвоживания

В энергетическом балансе экономики агропромышленный сектор занимает лидирующие позиции при крайне низкой эффективности использования ресурсов. Наиболее энергоемкими в пищевой и перерабатывающей индустрии являются технологии сушки. Используются в основном конвективные способы сушки. Именно сушка в значительной степени определяет и качество готового продукта, и затраты на расходы энергии.

Вместе с тем, традиционные технологии конвективной сушки столкнулись с серьезными противоречиями. Задача достижения высоких значений коэффициентов массопереноса решается путем увеличения

скорости (расхода) сушильного агента. Однако повышение расхода приводит к пропорциональному росту потерь теплоты в окружающую среду. При этом, при достаточно широких исследованиях кинетики процессов выпаривания [7–9], сушки и вопросов моделирования [10], проблемы энергетики процессов обезвоживания, особенно для инновационных технологий, исследуются редко [11].

Удаление влаги – одна из основных задач в пищевых технологиях. Применяются два принципа: выпаривание и сушка. Казалось бы, у этих процессов одинаковые задачи – перевести в пар влагу. Но затраты энергии на удаление единицы влаги оказываются существенно разными. Если энергетический КПД самого несовершенного процесса выпарки 85 %, то лучшие сушильные технологии не превышают 40 % (рис. 2).



Рис. 2 – Тепловые балансы процессов обезвоживания

Причины в том, что в конвективных сушилках задача достижения высоких значений коэффициентов массопереноса решается путем увеличения скорости (расхода) сушильного агента. Однако повышение расхода приводит к пропорциональному росту потерь теплоты в окружающую среду. Эти противоречия не имеют практического решения, и резервы энергоэффективности в конвективных сушилках исчерпаны [12]. Нерешенные проблемы возникают при сравнении энергоэффективности электротехнологий и теплотехнологий, поскольку используются различные виды энергии; отсутствуют объективные показатели эффективности использования энергии в различных технологиях обезвоживания сырья. Эксергетические методы удобны только для термодинамического анализа, экономические показатели для условий Украины – не стабильны. Известные методы энергетическо-

го менеджмента, которые оперируют коэффициентом удельного энергопотребления (КУЭ), и удельным расходом энергии на 1 кг удаленной влаги (J), не дают корректные результаты. Поэтому актуален вопрос развития научных основ и методов энергетического менеджмента для объективного сравнения энергетической эффективности технологий. Строгих методов оценки энергетической эффективности, особенно для инновационных энерготехнологий, нет.

Развитие методологии энергоменеджмента.

В основе предлагаемой методологии положена следующая гипотеза: «объективные результаты при сравнении эффективности использования энергии при переработке сырья можно получить на основе системного анализа всей цепи конверсии энергии от топлива до готового продукта».

Значительным резервом повышения энергетической эффективности низкотемпературных систем блочного вымораживания (рис. 1) может быть энергия самого льда. Однако информация по практическому использованию этой энергии и по оценке ее влияния на итоговый КПД системы в литературе не обнаружена. Поэтому, необходимо предложить техническую идею возврата энергии льда в теплотехнологическую схему вымораживающей установки и методику оценки эффективности такого решения.

Предлагается делать это на основе следующего научного положения: «Повышение числа преобразователей тепловой энергии на прямом потоке энергии приводит к снижению энергетической эффективности схемы, а на потоках выбросов тепловой энергии, на «реверсных потоках» – к повышению энергетического КПД».

Однако традиционные методы энергетического мониторинга не дают рекомендаций по количественной оценке влияния реверсных потоков. Поэтому, требуется развитие теоретических основ энергомониторинга, разработка метода иерархической оценки эффективности использования энергии в теплотехнологической схеме.

Значения энергетических КПД отдельных элементов системы определяется отношением величины энергии на выходе ($\mathcal{E}_i$) из i -го анализируемого элемента и значения на входе ($\mathcal{E}_{i-1}$). Разница этих потоков определяет потери энергии (Q_i) в i -м элементе.

$$\eta_i = \frac{\mathcal{E}_i}{\mathcal{E}_{i-1}} = \frac{\mathcal{E}_{i-1} - Q_i}{\mathcal{E}_{i-1}}. \quad (1)$$

Общий КПД теплотехнологической системы равен отношению энергии продукта ($\mathcal{E}_{\text{пр}}$) к энергии топлива ($\mathcal{E}_T$), или произведению всех КПД:

$$\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{пр}}}{\mathcal{E}_T} = \prod_{i=1}^n \eta_i. \quad (2)$$

По такой схеме последовательного анализа можно выявить наиболее энергозатратные элементы схемы. Имея такую карту затрат и потерь энергии можно наглядно решать задачу использования низкопотенциальной теплоты одного уровня для подогрева, например, топлива и дутьевого воздуха другого уровня, т.е. добиться энергетической эффективности на каждом уровне иерархии теплотехнологии. В случае «реверсных» потоков энергии, потоков по пути обрабо-

тавшего теплоносителя, рассчитываются КПД реверсных элементов

$$\eta_{pi} = \frac{Q_{pi}}{\mathcal{E}_T} \quad (3)$$

С учетом реверсных потоков итоговый тепловой показатель системы определяется:

$$\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{пр}} + \sum_i Q_{pi}}{\mathcal{E}_T} = \prod_{i=1}^n \eta_i + \frac{\sum_i Q_{pi}}{\mathcal{E}_T} \quad (4)$$

Более наглядным может быть определение суммарных потерь энергии на прямых потоках и возврат – на реверсных потоках.

На основе предложенной гипотезы будем оперировать в расчетах базовыми характеристиками источника энергии, например топлива с теплотой сгорания 40 МДж/кг. т. е. 1 кг нефтяного эквивалента (кг н.э.) выделяет энергию в 40 МДж/кг н. э.

Для проведения анализа вводятся показатели эффективности использования энергии топлива:

- доля полезной в процессе энергии;
- соотношение кг удаленной влаги к кг н.э.

$$d_0 = \frac{\text{кг удаленной влаги}}{\text{кг нефтяного эквивалента}}$$

Исследование энерготехнологий обезвоживания. Низкотемпературные технологии разделения пищевых жидкостей начали развиваться после 1950 г. К 1990 г удельные затраты энергии криотехнологий (КТ1) на выделение 1 кг льда из раствора достигли 1,1 МДж [6]. А это ощутимо меньше, чем даже у 7-ступенчатых вакуум-выпарных установок. Вместе с тем, с 1985 г появились разработки ОНАПТ вымораживающих установок блочного типа (КТ2), у которых параметр j достигал 0,7 МДж на 1 кг льда. В установках третьего и четвертого поколения этот параметр имел значения, соответственно, 0,4 и 0,3 МДж на 1 кг льда [6].

Установка блочного вымораживания и микроволновой выпарной аппарат используют электрическую энергию. А традиционные аппараты для концентрирования и сушки – другие виды энергии.

Методология энергетического менеджмента основана на системном анализе всей технологической цепочки «первичное топливо – его трансформации в соответствующий вид энергии – распределительная сеть – потребитель».

Подробно конверсия энергии топлива в элементах установок поясняется схемами (рис. 3, 4). Традиционно для получения концентрированных растворов после выпарки проводят сушку. Анализ сводится к эффективности использования энергии первичного топлива органического происхождения. Расход топлива принят равным 100.

В схеме (рис. 3) анализируется вариант, когда количества удаленной влаги и при выпарке, и при сушке равны. В этом случае инновационная технология требует затрат топлива на 6 % меньше. По мере повышения доли сушки, эффективность микроволновой вакуумной выпарной установки (МВВУ) будет расти.

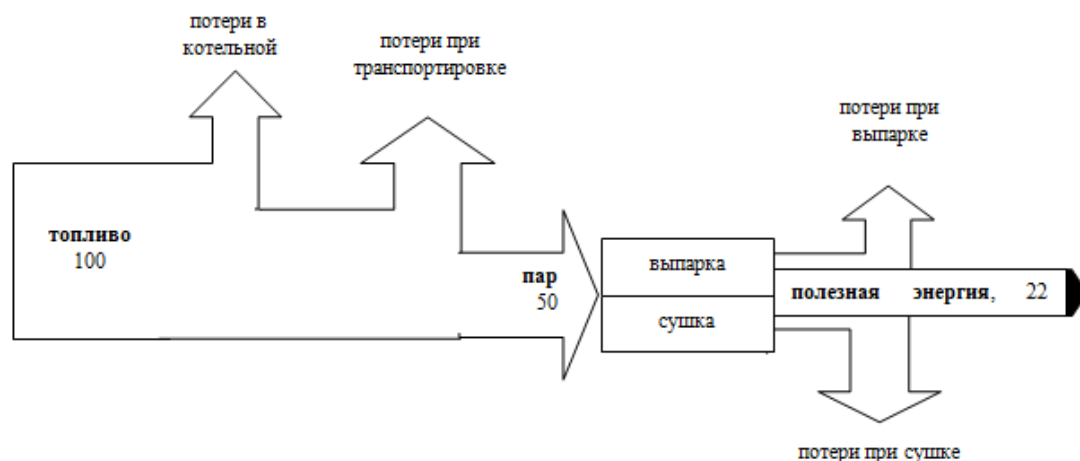


Рис. 3 – Конверсия энергии в традиционной технологии получения пищевых концентратов



Рис. 4 – Конверсия энергии в инновационной технологии получения пищевых концентратов

Часто главным приоритетом является максимальное сохранение в готовом продукте пищевого потенциала сырья. В этом случае, традиционная сушка не может конкурировать с предложенной схемой МВУ.

Предложенная методология принята при оценке эффективности использования энергии в традиционных технологиях сушки и выпаривания и предложенных в ОНАПТ методов сушки и выпаривания в электромагнитном поле (ЭМП) [12-14]. Выполнено сравнение традиционных принципов криоконцентрирования [5] и разработанного в ОНАПТ аппарата блочного вымораживания [6]. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Значение $do = 6$ кг в/кг н.э. в настоящее время достигнуто при испытаниях сушильных аппаратов с ЭМП. Визуально отмечено, что из камеры выходит пароводяная смесь [12]. Аппараты реализуют режим бародиффузии, а это существенно снижает расход энергии. Реально достичь значений $do = 50$ кг в/кг н.э. при четком согласовании мощности ЭМП генераторов с характеристиками пищевого сырья.

По предложенной методике оценки в энергетическом аспекте наиболее эффективны вымораживающие установки. Объясняется такой феномен тем, что физическая энергия кристаллизации в 7 раз меньше, чем выпаривания. В установках блочного вымораживания используется возможность возврата в холодильный цикл энергии льда (рециклинг льда). При

правильном согласовании конструкции аппарата, характеристик раствора и режимов вымораживания значения $do = 100$ кг в/кг н.э. являются реальными. Более того, установки блочного вымораживания гарантируют сохранение пищевого потенциала сырья.

Таблица 1 – Сравнение традиционных и предложенного показателей энергоэффективности различных технологий обезвоживания

Энерготехнология	КУЭ, МДж/кг влаги	J , МДж/кг н.э.	do , кг влаги/кг н.э.
сушка традиционная	4 – 7	4 – 9	1 – 3
сушка в ЭМП	2 – 4	10 – 20	5 – 6
выпарка + сушка традиционная	2,8	8 – 20	3 – 6
выпарка в ЭМП	2,7	10 – 20	3,5 – 7,5
криоконцентрирование	1,1	24	20 – 21
блочное вымораживание	0,3 – 0,7	35	50 – 100

С помощью предложенной методики проведена оценка эффективности использования энергии в традиционных технологиях сушки и выпаривания и предложенных в ОНАПТ методов сушки и выпаривания в электромагнитном поле, и сравнение традиционных принципов криоконцентрирования и разработанного в ОНАПТ аппарата блочного вымораживания [3]. Результаты анализа представлены на рис. 5.

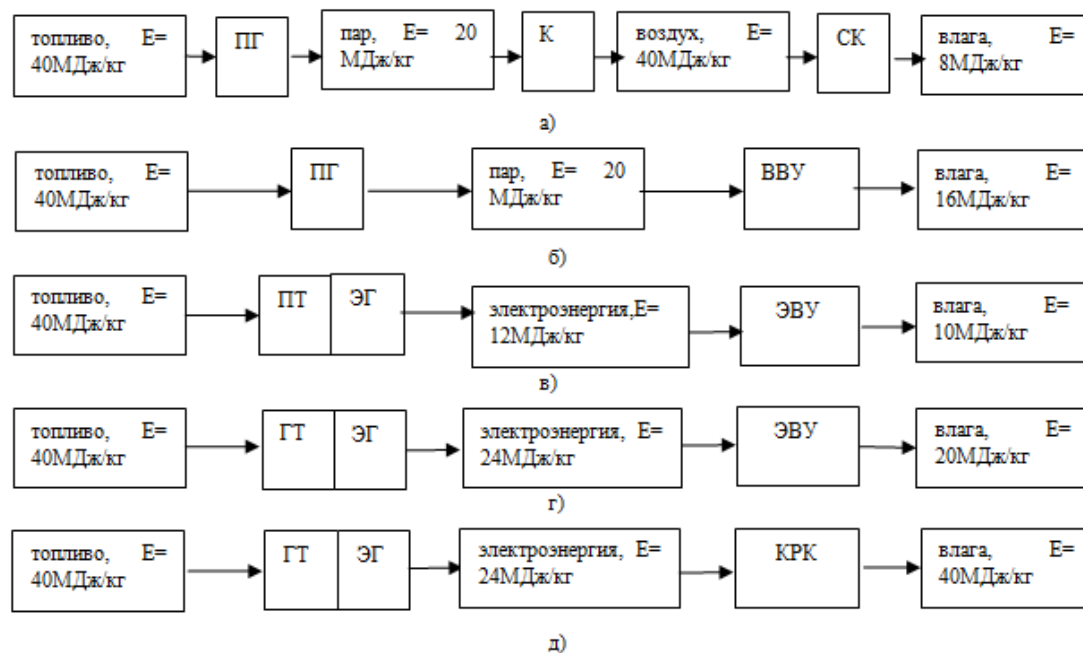


Рис. 5 – Конверсия энергии в технологиях обезвоживания (все параметры приведены к 1 кг топлива):
 а – традиционные конвективные технологии сушки; б – традиционная технология выпаривания;
 в, г – микроволновая выпарка; д – криоконцентрирование.

На рис. 5 приняты следующие обозначения: ПГ – парогенератор; К – паровой калорифер; СК – конвективная сушильная камера; ВВУ – вакуум-выпарная установка; ПТ – паровая турбина; ЭГ – электрогенератор; ГТ – газовая турбина; ЭВУ – электромагнитная сушильная камера; КРК – криоконцентратор. В расчетах принято: энергетический КПД преобразования топлива в электроэнергию на паротурбинных электростанциях 32 %, а на газотурбинных 60 %; КПД преобразования электрической энергии в МВ-камерах 75 %, а электрический холодильный коэффициент 1,5 – 2.

Проведенные оценки свидетельствуют об энергетических и экономических преимуществах предлагаемых аппаратов. Естественно, капитальные затраты на проектирование и изготовление таких аппаратов окажутся выше, чем у традиционных конструкций, что требует отдельных расчетов.

Условием функционирования электромагнитных аппаратов являются следующие факторы:

- наличие в объеме продукта жидкости с полярными молекулами;
- соответствие параметров электромагнитного поля решаемой задачи теплопереноса;
- согласование структурных характеристик продукта с параметрами электромагнитной энергии.

Для подавляющего вида пищевого сырья указанные условия выполняются.

Выводы. Методологический аспект работы заключается в том, что предложен универсальный показатель (do) энергетической эффективности системы, который не зависит от термодинамической специфики и колебаний цен на энергоносители. Показатель отражает отношение масс выходной величины (удаленной влаги) к входной (топлива).

Энергетический аспект подтверждает, что электромагнитные технологии выпаривания практически не уступают традиционным по показателю (do).

Для электромагнитных технологий сушки показатель (do) в несколько раз превышает традиционные. Причина – возможность удаления влаги в виде тумана. Важную роль играет и вид самой электромагнитной энергии. В традиционной конвективной схеме сушильный агент отдает энергию сначала поверхностной влаге, затем сухой части продукта, которая передает энергию влаги в капиллярах. Так протекает традиционная конвективная сушка, результатом которой считается поток влажного пара. В ИК-сушке капиллярная влага удаляется частично непосредственно электромагнитной энергией, а частично так, как и конвективной сушке.

В случае микроволновой (МВ) сушки из капилляров за счет бародиффузии может наблюдаться поток смеси влажного пара и капель воды. Состав такой смеси и характеризует удельные затраты энергии на процесс обезвоживания. Чем больше доля капель – тем меньше затрат энергии.

Самые высокие значения показателя (do) в установках блочного вымораживания, разработанных в ОНАПТ.

Технологический аспект работы подтверждает, что инновационные технологии ОНАПТ микроволновой вакуумной выпарки и сушки обеспечивают высокую степень сохранения пищевого потенциала сырья.

Инновационные технологии ОНАПТ блочного вымораживания полностью сохраняют вкус, цвет, аромат и остальные компоненты пищевого потенциала сырья.

Список литературы

- Gabor D., Colombo U., King A. S. Beyond the age of waste: a report to the Club of Rome. Elsevier. 2016. 258 p.
- Balin B. E., Akan D. M. EKC hypothesis and the effect of innovation: A panel data analysis // Journal of Business Economics and Finance. 2015. T. 4. № 1. p. 81–91.
- Roberfroid M. B. Global view on functional foods: European perspectives // British J. Nutrition. 2002. V. 88. Suppl.2.1. p.133–138.
- Ul'ev L. M., Vasil'ev M. A. Heat and power integration of processes for the refinement of coking products // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. T. 49. № 5. p. 676–687.
- F. Khajehei, M. Niakousari, M. H. Eskandari, M. Sarshar. Production of Pomegranate juice concentrate by complete block cryoconcentration process // Journal of Food Process Engineering. 2015. Vol. 38. Issue 5. pp. 488–498.
- Тришин Ф. А., Трач А. Р., Орловская Ю. В. Управление потоками энергии в низкотемпературных разделительных установках // Problemele energeticii regionale. Chisinau. 2018. Nr. 1(36). pp. 72–6.
- Manal A. Sorour Optimization of multiple effect evaporators designed for fruit juice concentrate // American Journal of Energy Engineering. 2015, pp. 6–11.
- S. Chantasiriwan. Simulation of quadruple-effect evaporator with vapor bleeding used for juice heating // International Journal of Food Engineering 2016, Vol. 2, No. 1, pp. 36–41.
- M. Fazaeli, G. Hojjatpanah, Z. Emam-Djomeh. Effects of heating method and conditions on the evaporation rate and quality attributes of black mulberry (*Morus nigra*) juice concentrate // Journal of Food Science and Technology, 2013, Vol. 50, Issue 1, pp. 35–43.
- Hosovskyi R. et al. Diffusive mass transfer during drying of grinded sunflower stalks // Chemistry & Chemical technology. 2016. № 10, № 4. – С. 459–464.
- Chan C.-Hung, Lima J.-J., Yusoff R., Ngho G.-C. A generalized energy-based kinetic model for microwave-assisted extraction of bioactive compounds from plants // Water Environment Research, 2015. Vol. 88, Num. 10. P. 1192–1229/
- Development of wave technologies to intensify heat and mass transfer processes / Oleg Burdo, Valentyna Bandura, Aleksandr Zykov, Igor Zozulyak, Julia Levtrinskaya, Elena Marenchenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. 4/11 (88). P. 34–42.
- Бурдо О. Г. и др. Технологии селективного подвода энергии при выпаривании пищевых растворов // Проблемы региональной энергетики. 2017. № 1. С. 100–109.
- Бурдо О.Г., Бандура В.Н., Левтринская Ю.О. Электротехнологии адресной доставки энергии при обработке пищевого сырья // Электронная обработка материалов. 2017. №53 (3). С. 64–72.

References (transliterated)

- Gabor D., Colombo U., King A. S. Beyond the age of waste: a report to the Club of Rome. Elsevier. 2016. 258 p.
- Balin B. E., Akan D. M. EKC hypothesis and the effect of innovation: A panel data analysis // Journal of Business Economics and Finance. 2015. T. 4. № 1. p. 81–91.
- Roberfroid M. B. Global view on functional foods: European perspectives // British J. Nutrition. 2002. V. 88. Suppl.2.1. p.133–138.
- Ul'ev L. M., Vasil'ev M. A. Heat and power integration of processes for the refinement of coking products // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. T. 49. № 5. p. 676–687.
- F. Khajehei, M. Niakousari, M. H. Eskandari, M. Sarshar. Production of Pomegranate juice concentrate by complete block cryoconcentration process // Journal of Food Process Engineering. 2015. Vol. 38. Issue 5. pp. 488–498.
- Trishin F. A., Trach A. R., Orlovskaya Yu. V. Energy Management in Low-Temperature Separators // Problemele energeticii regionale, Chisinau. 2018. Nr. 1(36). pp. 72–86.
- Manal A. Sorour. Optimization of multiple effect evaporators designed for fruit juice concentrate // American Journal of Energy Engineering. 2015, pp. 6–11.
- S. Chantasiriwan. Simulation of quadruple-effect evaporator with vapor bleeding used for juice heating // International Journal of Food Engineering 2016, Vol. 2, No. 1, pp. 36–41.
- M. Fazaeli, G. Hojjatpanah, Z. Emam-Djomeh. Effects of heating method and conditions on the evaporation rate and quality attributes of black mulberry (*Morus nigra*) juice concentrate // Journal of Food Science and Technology, 2013, Vol. 50, Issue 1, pp. 35–43.
- Hosovskyi R. et al. Diffusive mass transfer during drying of grinded sunflower stalks // Chemistry & Chemical technology. 2016. № 10, № 4. P. 459–464.
- Chan C.-Hung, Lima J.-J., Yusoff R., Ngho G.-C. A generalized energy-based kinetic model for microwave-assisted extraction of bioactive compounds from plants // Water Environment Research, 2015. Vol. 88, Num. 10. P. 1192–1229.
- Development of wave technologies to intensify heat and mass transfer processes / Oleg Burdo, Valentyna Bandura, Aleksandr Zykov, Igor Zozulyak, Julia Levtrinskaya, Elena Marenchenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. 4/11(88). P. 34–42.
- Burdo O.G, et al. Technologies of selective energy supply during evaporation of food solutions // Problems of regional energy. – 2017. – № 1. – С. 100–109.
- Burdo O.G, Bandura V.N., Levtrinskaya Yu.O. Electrotechnologies of targeted energy delivery in the processing of food raw materials // Electronic materials processing. 2017. №53 (3). С. 64–72.

Надійшла (received) 28.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бурдо Олег Григорович (Бурдо Олег Григорьевич, Burdo Oleg Grigorovich) – доктор технічних наук, професор, Одеська національна академія харчових технологій, завідувачий кафедрою Процесів, обладнання та енергетичного менеджменту, м. Одеса, Україна, тел.: +38(050)-66-58-415, e-mail: poem.onaft@gmail.com

Гаврилов Олександр Вікторович (Гаврилов Александр Викторович, Gavrilov Aleksandr Viktorovich) – кандидат технічних наук, доцент, Академія біоресурсів та природокористування Кримського федерального університету ім. В.І. Вернадського, доцент кафедри Технології та обладнання виробництва та переробки продукції тваринництва, м. Сімферополь, Республіка Крим, тел.: +7(978)73-66-157, e-mail: tehfac@mail.ru

Альхурі Юсеф Еліас Жоржет (Альхури Юсеф, Alkhuri Yusef) – Одеська національна академія харчових технологій, кафедра Процесів, обладнання та енергетичного менеджменту, аспірант, м. Одеса, Україна, тел.: +38(063)-46-72-669, e-mail: yodef-hh@live.com

Давар Ростамі Пур (Давар Ростами Пур, Davar Rostami Pur) – фірма «Davarrostamipour», директор, м. Тигран, Іран, e-mail: drpgroup@gmail.com

Масельська Яна Олександрівна (Масельская Яна Александровна, Maselska Yana Aleksandrovna) – Одеська національна академія харчових технологій, кафедра Процесів, обладнання та енергетичного менеджменту, аспірант, м. Одеса, Україна, тел.: +38(095)-38-52-980, e-mail: yana.maselska@gmail.com

А. М. МИРОНОВ, М. В. ІЛЬЧЕНКО, Ю. Г. ДОНЕЦЬ, Є. В. КОВАЛЬОВ

ЕНЕРГОЕФЕКТИВНА МОДЕРНІЗАЦІЯ СИСТЕМИ ТЕПЛООБМІНУ БЛОКУ ПОПЕРЕДНЬОГО ГІДРООЧИЩЕННЯ ПРЯМОГОННОЇ БЕНЗИНОВОЇ ФРАКЦІЇ НА СЕКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО РИФОРМІНГУ

Відштовхуючись від інформації про низьку ефективність конверсії тепла на промислових підприємствах, здійснено спробу розрахунковим шляхом провести інтеграцію одного з блоків діючої нафтопереробної установки. Наведено результати дослідження, присвяченого обробці підсумків обстеження блоку попереднього гідроочищення прямогонної бензинової фракції на секції каталітичного риформінгу. Визначено передумови для скорочення обсягів використання зовнішніх енергоносіїв за рахунок максимізації рекуперації теплоти в рамках даної енерготехнологічної системи. На підставі детального вивчення інформації про роботу установки та відштовхуючись від особливостей розглянутої технологічної схеми виробництва наведено аналіз даних енергоспоживання і визначені перспективи для пінч-інтеграції. З метою впровадження теплової інтеграції теплообмінної мережі було виділено необхідну кількість технологічних потоків, які будуть брати участь у модернізації. Сформовано таблицю потокових даних з приведенням ключових теплофізичних характеристик кожного потоку, необхідних для здійснення заходів щодо розрахунку та проектування удосконаленої системи теплообмінних апаратів даної установки. Для існуючого процесу побудовано сіткову діаграму та складові криві, які здатні наочно і в числовому вигляді вказати доступну величину потужності рекуперації теплової інтеграції. Відповідно до базових принципів інтеграції теплообмінних мереж, який використовує метод пінч-аналізу для визначення оптимальної мінімальної різниці температур, розроблено нову сіткову діаграму та складові криві, а також розрахована потужність теплообмінного обладнання. Наведено модернізовану схему проекту реконструкції блоку попереднього гідроочищення прямогонної бензинової фракції, яка враховує нове розташування теплообмінних апаратів. Для визначення економічного ефекту пінч-інтеграції розглянутої схеми розраховано показники річної економії, річного приросту прибутків та терміну окупності капітальних витрат підприємства. На основі отриманих даних зроблено висновок про доцільність впровадження розробленого проекту до виробництва.

Ключові слова: пінч-аналіз, потокова таблиця, сіткова діаграма, утиліти, рекуперація тепла, каталітичний риформінг.

А. М. МИРОНОВ, М. В. ИЛЬЧЕНКО, Ю. Г. ДОНЕЦ, Е. В. КОВАЛЕВ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ТЕПЛООБМЕНА БЛОКА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА СЕКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Отталкиваясь от информации о низкой эффективности конверсии тепла на промышленных предприятиях, предпринята попытка расчётным путём произвести интеграцию одного из блоков действующей нефтеперерабатывающей установки. Приведены результаты исследования, посвящённого обработке итогов обследования блока предварительного гидроочистки прямогонного бензинового фракции на секции каталитического риформинга. Определены предпосылки для сокращения объёмов использования внешних энергоносителей за счёт максимизации рекуперации теплоты в рамках рассматриваемой энерготехнологической системы. На основании детального изучения информации о работе установки и отталкиваясь от особенностей рассмотренной технологической схемы производства приведён анализ данных энергопотребления и определены перспективы для пинч-интеграции. С целью внедрения тепловой интеграции теплообменной сети было выделено необходимое количество технологических потоков, которые будут принимать участие в модернизации. Сформировано таблицу потоковых данных с приведением ключевых теплофизических характеристик каждого потока, необходимых для осуществления мероприятий по расчёту и проектированию усовершенствованной системы теплообменных аппаратов рассматриваемой установки. Для существующего процесса построена сеточная диаграмма и составные кривые, которые способны наглядно и в числовом представлении указать доступную величину мощности рекуперации установки. В соответствии с базовыми принципами интеграции теплообменных сетей, использующего метод пинч-анализа для определения оптимальной минимальной разницы температур, разработано новую сеточную диаграмму и составные кривые, а также рассчитана мощность теплообменного оборудования. Приведено модернизированную схему проекта реконструкции блока предварительной гидроочистки прямогонной бензинового фракции, которая учитывает новое расположение теплообменных аппаратов. Для определения экономического эффекта пинч-интеграции рассмотренной схемы рассчитано показатели годовой экономии, годового прироста прибыли и срока окупаемости капитальных затрат предприятия. На основе полученных данных сделано заключение о целесообразности внедрения разработанного проекта в производство.

Ключевые слова: пинч-анализ, теплообмен, потоковая таблица, сеточная диаграмма, утилиты, рекуперация тепла.

A. M. MYRONOV, M. V. ILCHENKO, YU. G. DONETS, E. V. KOVALYOV ENERGY-EFFICIENT MODERNIZATION OF THE HEAT EXCHANGE SYSTEM FOR PRELIMINARY HYDRAULIC CLEANING OF STRAIGHT-RUN PETROL FRACTIONS BLOCK ON CATALYTICAL REFORMING SECTION

Based on information about the low efficiency of the heat conversion on industrial plants, an integration of the existing petroleum-refining plant block is attempted to calculate. Results of research devoted to processing the outcomes of preliminary hydraulic cleaning of straight-run gasoline fraction block on the catalytic reforming section survey are given. The preconditions for reducing the volume of the use of external energy sources due to the maximization of heat recovery in the framework of this energy-technological system are identified. Based on a detailed study of the information about the plant operation and starting from the features of considered technological production scheme, the data analysis of energy consumption is given and the prospects for a pinch-integration are identified. In order to implement the integration of thermal heat exchange network the required number of processing streams that will be taking part in modernization was allocated. The table of streaming data that bringing the core thermophysical properties of each stream, necessary for the implementation of measures for the calculation and design of an improved heat exchangers system of the installation is generated. For an existing process a grid diagram and compound curves, which are capable of visually and numerically represent the available unit's recovery duty value are built. In accordance with the basic principles of heat exchanger networks integration using pinch analysis method to determine the optimum minimum temperature difference, the new grid diagram and compound curves are designed, as well as the duty of heat exchange equipment is calculated. An upgraded scheme of reconstruction project for preliminary hydraulic cleaning of straight-run gasoline fraction block, which takes into account the new location of heat exchangers, is given. To determine the economic effect of pinch-integration for considered scheme the indicators of annual savings, the annual increase in profits and payback period of capital costs of the enterprise are calculated. Based on received results it was concluded that implementing the developed project into production is advisable.

Keywords: pinch analysis, heat exchange, flow chart, grid diagram, utilities, heat recovery.

© А.М. Миронов, М.В. Ильченко, Ю.Г. Донець, Є.В. Ковальов, 2018

Вступ. Корисні властивості нафти відомі людству здавна. Вона використовується для отримання палива та сировини для виробництва синтетичних волокон і пластмас. При цьому людство завжди прагнуло максимізувати отримувану вигоду від переробки вихідного палива. Одним з таких способів став каталітичний риформінг – процес, який дав початок високоякісним бензинам і ароматичним вуглеводнів. Каталітичний риформінг – це процес дегідрування (відщеплення молекули водню від органічних сполук) шестичленних фосфоровмісних нафтенів у присутності нікелю та деяких інших металів платинової групи за високої температури, що призводить до утворення ароматичних сполук. Таким чином, це процес, який дозволяє отримувати високооктановий продукт (риформат) з низькоякісної сировини – прямогонного бензину. Бензинова фракція використовується для отримання різних сортів моторного палива. Вона являє собою суміш різних вуглеводнів, в тому числі нерозгалужених і розгалужених алканів. Тому бензинову фракцію нерідко піддають термічному риформінгу, щоб перетворити нерозгалужені молекули в розгалужені [1].

До основних цілей риформінгу належать наступні: підвищення октанового числа бензинів задля вироблення неетилованого високооктанового бензину, отримання ароматичних вуглеводнів та водневмісного газу для процесів гідроочищення, гідрокрекінгу, ізомеризації тощо. Риформат може використовуватися у якості одного з важливих компонентів автомобільних та авіаційних бензинів або знову спрямовуватися на виділення ароматичних вуглеводнів. Газ, що при цьому утворюється, піддають розділенню. Водень, що вивільняється при цьому, частково використовують для поповнення втрат циркулюючого водневмісного газу та для гідроочищення вихідної сировини, але більшу частину водню з установки виводять. Такий водень значно дешевший за спеціально вироблений. Саме цим пояснюється його широке застосування в процесах, що споживають водень, особливо у гідроочистці нафтових дистилатів. Тим паче очевидно є стадійна технологічна та енергетична незбалансованість означених нафтопереробних процесів, а це означає необхідність пошуку шляхів підвищення ефективності споживання первинного палива.

Аналіз стану питання. Багато управлінських рішень, що стосуються реконструкції виробництва, в більшості своїй ґрунтуються на результатах економічного аналізу з використанням системи показників оцінки ефективності проекту, що відображають співвідношення результатів і витрат, а також методів оцінки для забезпечення порівнянності показників ефективності інвестицій. На сьогоднішній день галузеві спеціалісти визнають, що режим споживання енергії за наявних умов значно перевищує об'єктивні потреби виробництва у перерахунку на кількість кінцевого продукту. Таким чином, собівартість останнього суттєво зростає саме за рахунок нераціонального розподілу теплових потоків та недостатнього ступеню конверсії первинної енергії. При цьому одним з

достатньо простих, відомих у світі та економічно оптимальних заходів є інтеграція процесів. Вона дозволяє навіть у замкненій системі підприємства відшукати низку шляхів для підвищення енергетичної ефективності виробництва. Серед відомих наукових методів інтеграції хіміко-технологічних процесів у країнах Західної Європи та Далекого Сходу, де нафтопереробка є основою національної економіки, найбільшу популярність здобув пінч-аналіз. Його розрахункова база є достатньо зрозумілою для інженерів означеної галузі, строки реалізації проектів дозволяють планувати діяльність підприємств на кілька років вперед, а невтручання у технологію робить можливим швидкий період технічного переобладнання.

Оскільки каталітичний риформінг належить до категорії найбільш енергоємних стадій нафтопереробки, будь-яку величину економії на ній можна вважати суттєвою. З урахуванням невеликого терміну окупності подібних проектів доцільність використання не викликає сумнівів [2, 3].

Опис технологічного блоку. Схема процесу блоку гідроочищення бензинової фракції у секції каталітичного риформінгу представлена на рис. 1. Сировина фракція 85–180 °C подається через фільтр очищення від механічних домішок на прийом сировинних насосів. З нагнітання насосів сировина двома потоками направляється в трійник змішання з водневмісним газом (ВВГ). ВВГ риформінгу і гідроочищення надходить до вузла змішування.

Суміш сировини та водневмісного газу (газо-сировинна суміш) проходить у міжтрубному просторі теплообмінників Т-1/1,2,3 і Т-2/1,2,3 паралельними потоками, де нагрівається зустрічним потоком газопродуктової суміші з реактора Р-1.

Після сировинних теплообмінників газосировинна суміш об'єднаним потоком надходить в піч гідроочищення П-1. Нагріта в печі П-1 до температури реакції газосировинна суміш надходить в реактор гідроочищення Р-201.

Газо-продуктова суміш гідроочищення двома паралельними потоками проходить трубний простір теплообмінників Т-1/3,2,1 і Т-2/3,2,1, де віддає тепло на нагрівання газосировинної суміші, потім охолоджується в трьох паралельно розташованих повітряних холодильниках Х-1/1а,б, 2а,б, 3а,б, у водяному холодильнику Х-2 і надходить в сепаратор гідроочищення С-1. У сепараторі відбувається поділ газопродуктової суміші на ВВГ і нестабільний гідрогеніза́т.

Водневмісний газ з сепаратора С-1 надходить в сепаратор С-4, а потім на прийом компресорів ПК-3, ПК-4. Також до сепаратора С-4 поступає ВВГ від ПК-1, ПК-2. Надлишок водневмісного газу з викиду компресора направляється на установку ізомеризації, на щит скидання в лінію сухого газу, а також в лінію подачі водневмісного газу блоку риформінгу до вузла змішування гідроочищення, та до сепаратора С-5.

У сепараторі С-5 відбувається поділ водневмісного газу і рідини, що була віднесена. З сепаратора С-5 водневмісний газ направляється до вузла змішування й гідроочищення.

Водневмісний газ після С-5 направляється до адсорберу К-3 блоку риформінгу для очищення від хлористого водню і далі надходить у вузол змішування з сировиною блоку попередньої гідроочищення.

Нестабільний гідрогеніза́т з сепаратора С-1 надходить до теплообміннику Т-3, де нагрівається зустрічним потоком стабільного гідрогенізату і подається до відпарної колони К-1 на 15-ту і 18-ту тарілки.

У колоні К-1 відбувається відпарювання води і розчинених у гідрогенізаті газів. Гази відпарки з парами води і бензину виводяться з верху відпарної колоні, охолоджуються і конденсуються в холодильнику повітряного охолодження ХК-1 і водяному холодильнику ХК-2, після чого надходять в ємність зрошення Е-1.

Верхній продукт колони К-1 після охолодження і конденсації в конденсаторах повітряного охолодження ХК-1 і водяного охолодження ХК-2 розділяється в ємності зрошення відпарної колони Е-1 на вуглеводневий газ і нестабільну головку.

Вуглеводневий газ відпарки з ємності зрошення E-1 подається як зрошення в відпарну колонну K-1.

Нижній продукт відпарної колони К-1 – стабільний гідрогеізіат, пііля охолодження в міжтрубному просторі теплообміннику Т-3, надходить в блок риформінгу.

Необхідна для відпарювання кількість тепла підводиться в куб колони К-1 частини стабільного гідрогенізату через піч П-2.

Аналіз існуючої системи теплообміну. Для аналізу даних енергоспоживання та структури теплообмінної мережі необхідно виділити технологічні потоки, що приймають участь у теплообміні, а також потоки, які можуть бути включені до теплової інтеграції [4].

В цілому, у нашому розпорядженні є 3 гарячих і 3 холодних технологічних потоків з визначеними потоковими даними. Характеристика потоків наведена в таблиці 1.

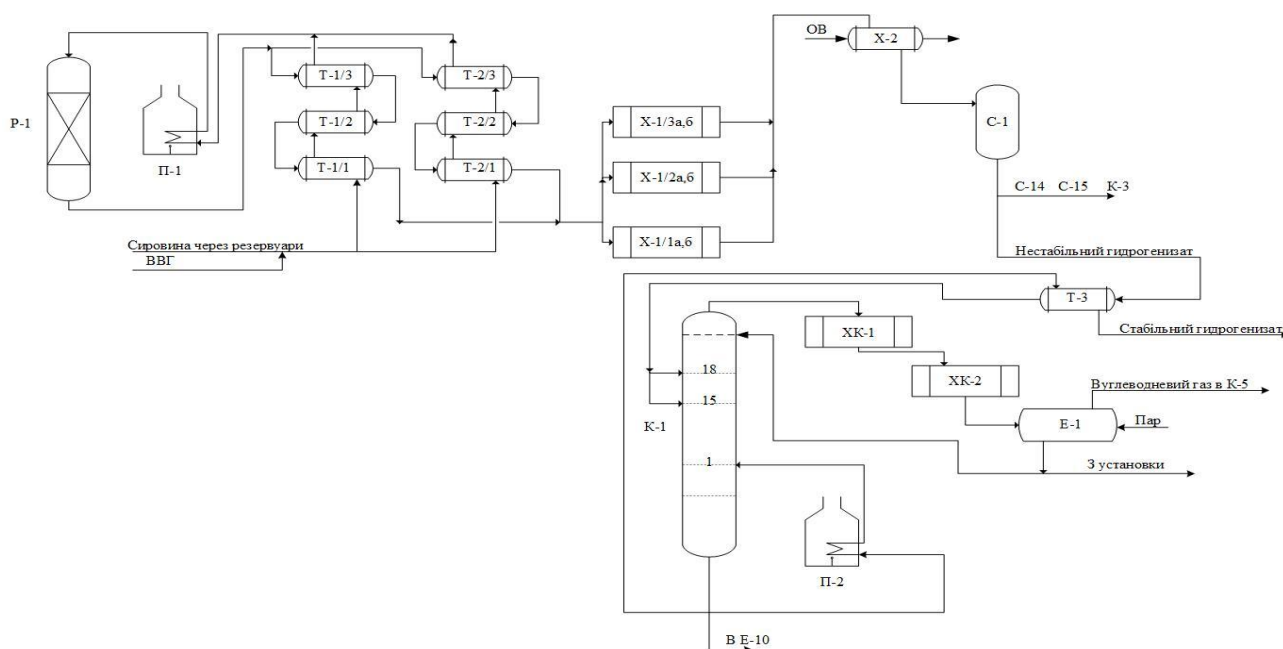


Рис. 1 – Схема процесу блоку гідроочищення бензинової фракції у секції каталітичного риформінгу

Таблиця 1 – Потоківі дані системи технологічних потоків

№	Найменування потоку	Тип	T_s , °C	T_T , °C	G , т/г	CP , кВт/К	ΔH , кВт
1	Газопродуктова суміш	Гар	280	35	67,37	65,59	16 069,35
2,1	Продукт верха К-1 (конденсація)	Гар	118	118	13,02	-	955,08
2,2	Продукт верха К-1 (охладження)	Гар	118	45	13,02	9,08	662,62
3	Продукт низу К-1	Гар	205	135	62,75	47,26	3 308,20
4,1	Газосировинна суміш через т/о	Хол	20	210	67,50	60,55	11 505,09
4,2	Газосировинна суміш в Р-1 через П-1	Хол	210	280	67,50	51,94	3 635,45
4,3	Газосировинна суміш через П-1 (випаровування)	Хол	280	280	67,50	-	1 551,06
5	Нестабільний гідрогенізат	Хол	35	115	64,80	39,68	3 174,40
6,1	Гарячий струмінь К-1	Хол	205	215	258,27	200,16	2 001,60
6,2	Гарячий струмінь К-1 (випаровування)	Хол	215	215	258,27	-	4 898,88

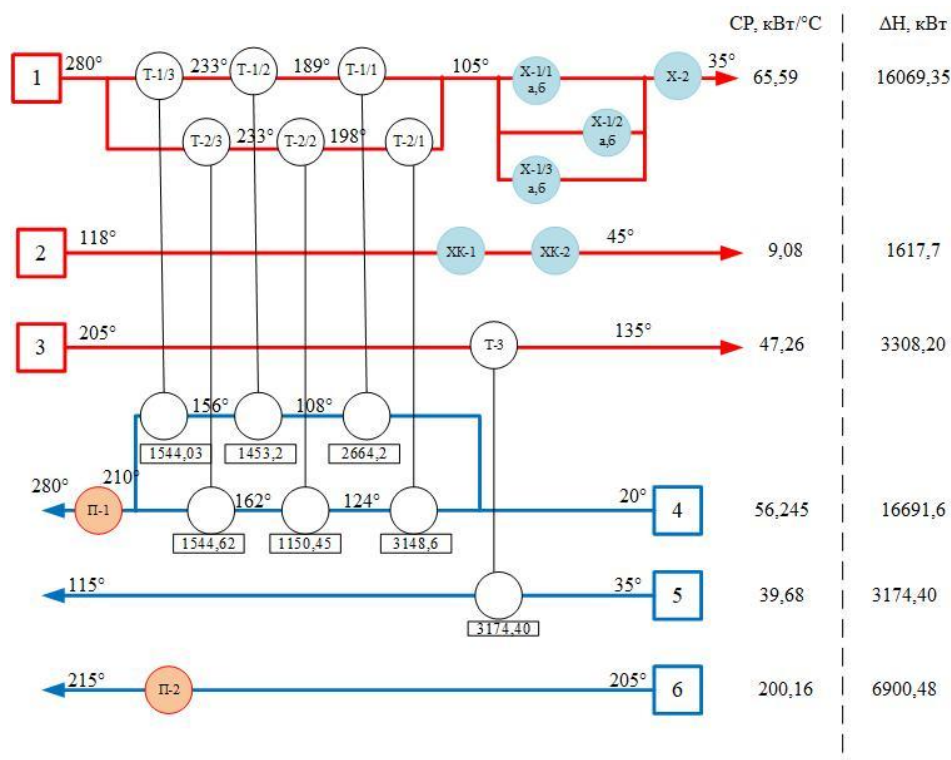


Рис. 2 – Сіткова діаграма існуючого процесу

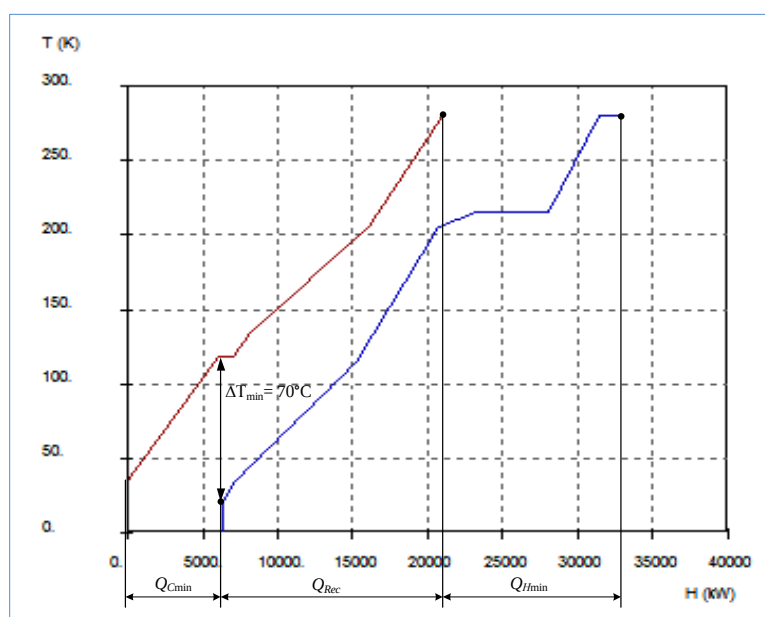


Рис. 3 – Складові криві процесу гідроочищення бензинової фракції для даних технологічних потоків

Використовуючи отримані дані технологічних потоків, будемо сіткову діаграму існуючого процесу (рис. 2). Для подальшого аналізу необхідно визначити величину потужності рекуперації у процесі, що існує. За вимірними температурами технологічних потоків і їх поточними теплоємностями визначаємо потужність кожного з рекуперативних теплообмінників [5, 6].

Гарячі утиліти Q_{Hmin} в процесі становлять величину 12 087 кВт, а холодні утиліти Q_{Cmin} – 6 209 кВт. Після визначення та підсумовування теплових навантажень усіх теплообмінних апаратів отримано потужність рекуперації Q_{Rec} , що дорівнює 14 746 кВт.

Використовуючи технологічні дані з табл. 1, побудуємо на ентальпійно-температурній діаграмі гарячу і холодну складові криві обраної системи технологічних потоків, і далі розмістимо їх таким чином, щоб інтервал перекриття між ними становив величину 14 746 кВт (рис. 3). Різниця температур в області пінчу дорівнює 70 °С.

Визначення потенціалу енергозбереження. Для виконання проекту обраний метод пінч-аналізу, який показав свою ефективність в дослідженнях, що проводилися раніше в хімічній і нафтохімічній галузях промисловості [7, 8].

З урахуванням оптимального співвідношення енергетичних і капітальних витрат було прийнято $\Delta T_{\min} = 10^\circ\text{C}$. Побудова складових кривих (рис. 4) для системи потоків технологічного процесу з урахуванням знайденого значення $\Delta T_{\min, \text{опт}}$ дозволяє визначити цільові енергетичні значення для проекту реконструкції. Споживання гарячих утиліт $Q_{H\min}$ процесом складе – 8 126 кВт, споживання холодних утиліт $Q_{C\min} = 2\,355$ кВт, потужність рекуперації теплообмінної мережі Q_{Rec} збільшилось до 18 639 кВт.

Відповідно до принципів пінч-аналізу [9–11], для отриманого значення $\Delta T_{\min, \text{опт}}$, спроектовані нові

сіткові діаграми і розрахована потужність теплообмінного обладнання (рис. 5).

Завдяки розрахунку пінчу і побудові діаграми складових кривих інтегрованого процесу, можна створити проект реконструкції установки та переобладнати схему блоку попереднього гідроочищення прямогонної бензинової фракції на секції каталітичного риформінгу рис. 6.

Характеристика нових теплообмінних апаратів для проекту реконструкції наведена у таблиці 2.

Таблиця 2 – Характеристики нових теплообмінних апаратів в проекті реконструкції теплообмінної системи блоку атмосферної перегонки нафти

Тепл. ап-т	Гар. потік		Хол. потік		$\Delta T_{\min}, ^\circ\text{C}$	Q, кВт	S, м ²	Вартість, грн
	$T_{\text{ВХ}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ВІХ}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ВХ}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ВІХ}}, ^\circ\text{C}$				
T-1	205	138	35	115	96,35	3 174,4	43,40	1 157 761
T-2	215	44	205	20	73,07	11 201,8	12,54	683 715
T-3	228	215	209	205	12,65	844,2	39,68	1 103 928
T-4	261	215	209	205	22,39	3 419,15	106,60	2 008 601
Всього						18 639,55	202,22	4 954 006

T (°C)

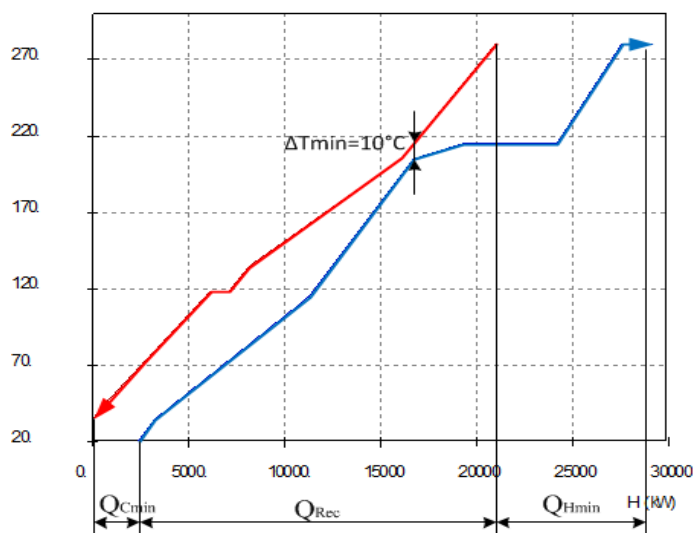


Рис. 4 – Складові криві для $\Delta T_{\min} = 10^\circ\text{C}$

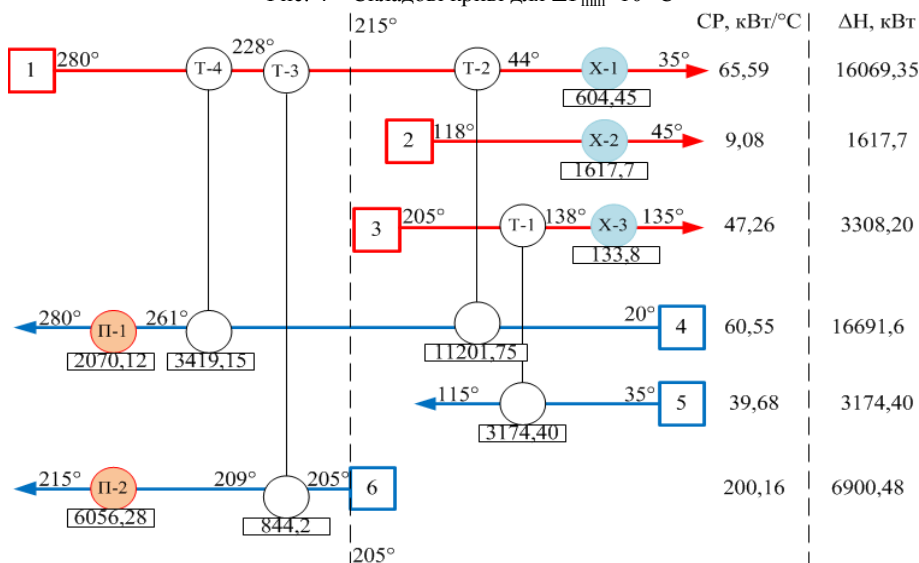


Рис. 5 – Сіткова діаграма для інтегрованого процесу

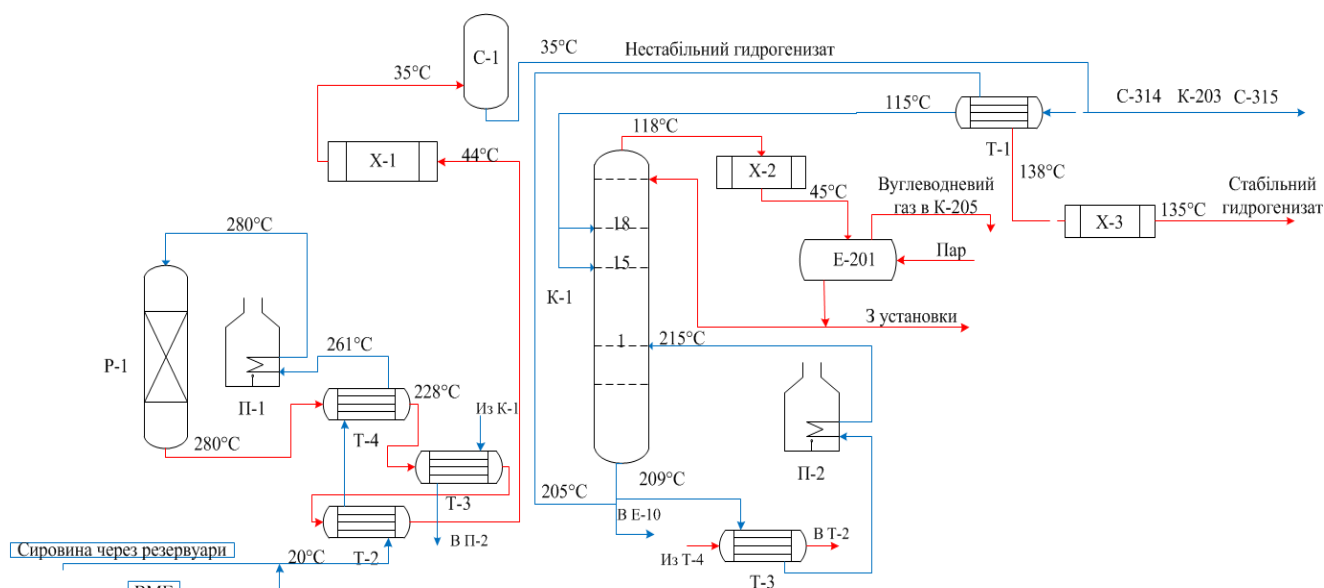


Рис. 6 – Схема проекту реконструкції блоку попереднього гідроочищення прямогонної бензинової фракції

Для визначення величини економічного ефекту від пінч-інтеграції необхідно розрахувати економію, капітальні витрати та строк окупності капітальних витрат підприємства [12]. Для розрахунку економії необхідно визначити кількість грошей, яку підприємство витрачає за рік на енергоносії до та після пінч-інтеграції.

Розраховані основні техніко-економічні показники, які характеризують витрати на переобладнання схеми установки, представлені в табл. 3. Також у таблиці представлений термін окупності проекту та коефіцієнт ефективності капітальних вкладень.

Таблиця 3 – Основні техніко-економічні показники

Назва величини	Величина, грн
Витрати на проектування, грн.	124400
Загальна вартість обладнання, грн.	4954006
Загальна сума капітальних витрат, грн.	6198006
Загальна сума річних витрат з експлуатації, грн.	1572341
Річна економія, грн.	26145125
Річний приріст балансового прибутку, грн.	24572783
Річний приріст чистого прибутку, грн.	20149682
Термін окупності, років.	0,31
Коефіцієнт ефективності капітальних вкладень, грн./грн.	3,2

Як можна бачити, втілення даного проекту здатне забезпечити не тільки пряму економію енергоресурсів, але й значний фінансовий прибуток. При цьому фактичний термін окупності даної модернізації складатиме трохи приблизно 4 місяці.

Висновки. Розглянуто технологічну схему блоку попереднього гідроочищення прямогонної бензинової фракції на секції каталітичного риформінгу та визначено її потенціал енергозбереження. Для існуючої схеми побудовані складові криві і проведені розрахунки споживаної теплоти, за допомогою яких була

визначена точка пінчу та оптимальні параметри роботи схеми. Побудовані складові криві інтегрованого процесу, в якому немає перехресного теплообміну та перенесення теплової енергії через пінч, завдяки чому досягнуто найбільш оптимальне використання енергії.

Запропоновано проект реконструкції системи теплообміну даного процесу. На основі розрахунків складено принципovu енерготехнологічну схему проекту реконструкції, впровадження якої дозволить знизити питоме енергоспоживання гарячих утиліт на 3960,6 кВт, а холодних на 3853,05 кВт. Згідно зі зробленими економічними розрахунками, потенціал енергозбереження процесу складає 20149682 грн. на рік. Термін окупності запропонованого проекту реконструкції становить приблизно 4 місяці.

Отримані значення техніко-економічних показників свідчать, що впровадження пінч-інтеграції до розглянутого технологічного процесу є економічно доцільним.

Список літератури

1. Каталитический риформинг. [електронний ресурс] // Вікіпедія. Режим доступу: https://ru.wikipedia.org/wiki/Каталитический_риформинг accessed 05.10.2018.
2. Ukraine policy review. [електронний ресурс] // International Energy Agency. Режим доступу: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Ukraine_2012_free.pdf accessed 08.05.2015.
3. Каталитический риформинг [електронний ресурс] // Neftegaz.RU. Режим доступу: https://neftgaz.ru/tech_library/view/4412-Kataliticheskiy-riforming accessed 11.10.2018.
4. Смит Р., Клемеш Й., Тобажнянский Л. Л., Капустенко П. А., Ульєв Л. М. Основы интеграции тепловых процессов / Харьков: ХГПУ, 2000. 457 с.
5. Ульєв Л. М., Гарєв А. О., Миронов А. М. Пінч-аналіз процесу ректифікації суміші фурфурол-вода. Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: зб. наук. пр. Темат. вип. : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Харків : НТУ «ХПІ». 2013. № 9 (983). – С. 90–97.
6. Ульєв Л. М., Гарєв А. О., Миронов А. М. Застосування методу табличного алгоритму «Каскад» та робота з сітковою діаграмою. Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: зб. наук. пр. Темат. вип. :

- Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. Харків: НТУ «ХПІ». 2014. № 16 (1059). С. 45–58.
7. Ульєв Л. М., Яценко О. О., Ильченко М. В. Экстракция данных для пинч-анализа процессов выделения бензол-толуол-ксилольной фракции и гидродеалкилата в производстве бензола. Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]. 2014. Вип. 45(3). С. 125–130.
 8. Ульєв Л. М., Яценко О. О., Ильченко М. В. Энергозберігаючий потенціал процесів виділення бензол-толуол-ксилольної фракції та гідродекалітата в процесі виробництва бензолу. Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: зб. наук. пр. Темат. вип. : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Харків : НТУ «ХПІ». 2014. № 49 (1091). С. 116–124.
 9. Kemp I.C. Pinch analysis and process integration. Second Edition: A User Guide on Process Integration for Efficient Use of Energy. The Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2007.
 10. Nordman R. New process integration methods for heat-saving retrofit projects in industrial systems. Thesis for the degree of doctor of philosophy. Goteborg: Printed by Chalmers Reproservice, Sweden. 2005. p. 77.
 11. Linnhoff B., Townsend D. W., et al. User guide on process integration for the efficient use of energy. Rugby, UK. 1994. p. 247.
 12. Мешалкин В. П., Товажнянский Л. Л., Ульєв Л. М., Мельниковская Л. А., Ходченко С. М. Энергоэффективная реконструкция установки нефтепереработки на основе пинч-анализа с учётом внешних потерь // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46, № 5. С. 491–500.
 4. Smit R., Klemesh Y., Tovazhnyanskiy L. L., Kapustenko P. A., Ulev L. M. Osnovy integratsii teplovykh protsessov / Harkov: HGPU, 2000. 457 s.
 5. Ulyev L. M., Garev A. O., Myronov A. M. Pinch-analiz protsesu rektifikatsiyi sumishi furfural-voda. Visnik Nats. tehn. un-tu «HPI»: zb. nauk. pr. Temat. vip. : Innovatsiyi doslidzhennya u naukovih robotah studentiv. – Harkiv : NTU «HPI». 2013. no. 9 (983). pp. 90–97.
 6. Ulyev L. M., Garev A. O., Myronov A. M. Zastosuvannya metodu tablichnogo algoritmu «Kaskad» ta robota z sitkovoyu diagramoyu. Visnik Nats. tehn. un-tu «HPI»: zb. nauk. pr. Temat. vip. : Innovatsiyi doslidzhennya u naukovih robotah studentiv. Harkiv : NTU «HPI». 2014. no. 16 (1059). pp. 45–58.
 7. Ulyev L. M., Yatsenko O. A., Ilchenko M. V. Ekstraktsiya danykh dlya pinch-analiza protsessov vyideleniya benzol-toluol-ksilolnoy fraktsii i gidrodealkilata v proizvodstve benzola. Naukovi pratsi [Odeskoyi natsionalnoyi akademiyi harchovih tehnologiy]. 2014. Vip. 45(3). pp. 125–130.
 8. Ulyev L. M., Yatsenko O. O., Ilchenko M. V. Energozberigayuchiye potentsial protsesiv vidilennya benzol-toluol-ksilolnoy fraktsiyi ta gidrodealkilata v protsesi virobniitstva benzolu. Visnik Nats. tehn. un-tu «HPI»: zb. nauk. pr. Temat. vip. : Innovatsiyi doslidzhennya u naukovih robotah studentiv. Harkiv : NTU «HPI». – 2014. – no. 49 (1091). – pp. 116–124.
 9. Kemp I.C. Pinch analysis and process integration. Second Edition: A User Guide on Process Integration for Efficient Use of Energy. – The Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2007.
 10. Nordman R. New process integration methods for heat-saving retrofit projects in industrial systems. Thesis for the degree of doctor of philosophy. Goteborg: Printed by Chalmers Reproservice, Sweden. 2005. p. 77.
 11. Linnhoff B., Townsend D.W., et al. User guide on process integration for the efficient use of energy. Rugby, UK. 1994. p. 247.
 12. Meshalkin V. P., Tovazhnyanskiy L. L., Ulev L. M., Melnikovskaya L. A., Hodchenko S. M. Energoeffektivnaya rekonstruktsiya ustanovki neftepererabotki na osnove pinch-analiza s uchnotom vneshnih poter // Teoret. osnovy him. tehnologii. 2012. T. 46, no.5. S. 491–500.

Bibliography (transliterated)

Надійшла (received) 19.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Миронов Антон Миколайович (Миронов Антон Николаевич, Myronov Anton Nikolaevich) – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, тел.: (093) 406-30-35; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4250-6259>; e-mail: anton.myronov.mail@gmail.com.

Ільченко Марія Володимирівна (Ильченко Мария Владимировна, Ilchenko Mariya Vladimirovna) – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, тел.: (066) 961-36-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1353-2108>; e-mail: mariia.ilchenko.mail@gmail.com.

Донець Юрій Георгійович (Донец Юрий Георгиевич, Donets Yuriy Georgievich) – старший викладач кафедри фізичного виховання, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, тел.: (050) 643-86-55; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0946-8705>; e-mail: barbudafish@ukr.net.

Ковальов Євген Володимирович (Ковалёв Евгений Владимирович, Kovalev Evgeniy Vladimirovich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (067) 669-80-13, e-mail: evgenykovalev.1.00@gmail.com.

М. П. ОСМАНОВА, Л. В. ЛЯШОК, В. П. ГОМОЗОВ, А. Н. ЖУК

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЯ ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА WC – Co В СРЕДЕ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

На сегодняшний день потребности промышленности в вольфраме и материалах на его основе в Украине удовлетворяются за счет импорта, поскольку на территории нашего государства отсутствуют природные месторождения этого металла. В то же время, происходит накопление вторичного вольфрамосодержащего сырья (отработанный инструмент, напайки, резцы, сверла и др.), которое является исходным материалом для рециклинга вольфрама. Поэтому, создание технологии для переработки такого сырья является сейчас актуальной задачей. Целью работы является определение основных условий электрохимического растворения псевдосплавов карбидного типа WC – Co в хлористоводородной кислоте с параллельным синтезом окислителя в электролите, для получения конечного продукта в виде высшего оксида вольфрама (WO₃). Методами линейной вольтамперометрии было исследовано анодное поведение сплава в растворах кислот HNO₃, H₂SO₄, HCl. Установлено, что процесс растворения сплава WC – Co может происходить во всех указанных электролитах, однако использование хлористоводородной кислоты является более перспективным потому как, она является менее токсичной, чем концентрированная азотная кислота, и обеспечивает более высокие показатели процесса, в отличие от серной кислоты. Доказано, что растворение сырья в хлористоводородной кислоте существенно зависит от ее концентрации и наиболее оптимальной является концентрация 3 – 4 моль·дм⁻³. Обоснована необходимость введения окислителя в объем электролита и рассмотрена возможность синтеза кислородсодержащих соединений хлора. Выявлено, что сильными окислителями являются хлорная, хлорноватая и хлорноватистая кислоты, синтез которых можно наладить при прямой переработке исходного сырья в хлористоводородной кислоте. Установлено, что в диапазоне pH от 3 до 4 В и при потенциалах от 0,2 до 2,2 В существуют условия для одновременного растворения псевдосплава с образованием WO₃ и генерации кислородсодержащих соединений хлора.

Ключевые слова: электрохимическое растворение, анодное поведение, псевдосплав, вторичное сырье, электролит, окислитель, синтез

М. П. ОСМАНОВА, Л. В. ЛЯШОК, В. П. ГОМОЗОВ, О. М. ЖУК

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ОКИСЛЮВАЧА ДЛЯ РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВА WC – Co У СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

На сьогоднішній день потреби промисловості у вольфрамі та матеріалах на його основі в Україні задовольняються за рахунок імпорту, оскільки на території нашої держави відсутні природні родовища цього металу. У той же час, відбувається накопичення вторинної вольфрамвмісної сировини (відпрацьований інструмент, напайки, різці, свердла та ін.), яка є вихідним матеріалом для рециклінгу вольфраму. Тому створення технології для переробки такої сировини є зараз актуальним завданням. Метою роботи є визначення основних умов електрохімічного розчинення псевдосплавів карбидного типу WC – Co у хлоридній кислоті з паралельним синтезом окислювача в електроліті та отримання кінцевого продукту у вигляді вищого оксиду вольфраму (WO₃). Методами лінійної вольтамперометрії було досліджено анодну поведінку сплаву в розчинах кислот HNO₃, H₂SO₄, HCl. Встановлено, що процес розчинення сплаву WC – Co може відбуватися у всіх зазначених електролітах, проте використання хлоридної кислоти є більш перспективним, адже вона є менш токсичною, ніж концентрована нітратна кислота і забезпечує більш високі показники процесу, на відміну від сульфатної кислоти. Доведено, що розчинення сировини у хлоридній кислоті істотно залежить від її концентрації і найбільш оптимальною є концентрація 3 – 4 моль·дм⁻³. Обґрунтовано необхідність введення окислювача в об'єм електроліту і розглянута можливість синтезу кисневмісних сполук хлору. Виявлено, що сильними окислювачами є хлорна, хлорнувата і хлорнуватиста кислоти, синтез яких можна налагодити при прямій переробці вихідної сировини у хлоридній кислоті. Встановлено, що в діапазоні pH від 3 до 4 і при потенціалах від 0,2 до 2,2 В існують умови для одночасного розчинення псевдосплаву з утворенням WO₃ і генерацією кисневмісних сполук хлору.

Ключові слова: електрохімічне розчинення, анодна поведінка, псевдосплав, вторинна сировина, електроліт, окислювач, синтез.

M. P. OSMANOVA, L. V. LYASHOK, V.P. GOMOZOV, A.N. ZHUK

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE OXIDIZER FOR THE DISSOLUTION OF WC – Co ALLOYS IN THE HYDROCHLORIC ACID

Today, the needs of industry in tungsten and materials based on it in Ukraine are met by imports, since there are no natural deposits of this metal in our state. At the same time, there is an accumulation of secondary tungsten-containing raw materials (used tools, solders, cutters, drills, etc.), which is the starting material for tungsten recycling. Therefore, the creation of technology for the processing of such raw materials is now an urgent task. The aim of the work is to determine the basic conditions for the electrochemical dissolution of carbide-type WC-Co pseudo-alloys in hydrochloric acid with parallel synthesis of an oxidant in an electrolyte, to obtain the final product in the form of higher tungsten oxide (WO₃). The methods of linear voltammetry were used to investigate the anodic behavior of the alloy in acid solutions HNO₃, H₂SO₄, HCl. It is established that the process of dissolution of the WC-Co alloy can occur in all of these electrolytes, however, the use of hydrochloric acid is more promising because it is less toxic than concentrated nitric acid, and provides a higher process performance, in contrast to sulfuric acid. It is proved that the dissolution of raw materials in hydrochloric acid essentially depends on its concentration and the most optimal is the concentration 3 – 4 mol · dm⁻³. The necessity of introducing an oxidizing agent into the electrolyte volume has been substantiated and the possibility of the synthesis of oxygen-containing chlorine compounds has been considered. Revealed that strong oxidizing agents are chloric, chloric and hypochlorous acids, the synthesis of which can be adjusted without mediating the processing of raw materials in hydrochloric acid. It has been established that in the pH range from 3 to 4 and at potentials from 0.2 to 2.2 V, there are conditions for the simultaneous dissolution of the pseudo-alloy with the formation of WO₃ and the generation of oxygen-containing chlorine compounds.

Keywords: electrochemical dissolution, anodic behavior, pseudo-alloy, secondary raw materials, electrolyte, oxidizer, synthesis.

Введение. Вольфрам и материалы на его основе широко применяется для изготовления режущего инструмента. Особо распространены псевдосплавы карбида вольфрама с металлами подгруппы железа (Fe, Ni, Co), для изготовления твердорежущего инстру-

мента (резцов, напайек, свёрл и др.) [1, 2]. Таким образом, при изготовлении, а так же в процессе эксплуатации образуются и накапливаются отходы, содержащие вольфрам. Так как на территории Украины отсутствуют природные источники сырья этого ме-

© М. П. Османова, Л. В. Ляшок, В. П. Гомозов, А. Н. Жук, 2018

талла, и промышленность закупает его у других стран, целесообразно вести передел вторичного вольфрамсодержащего сырья. Рециклинг вольфрама позволит решить проблему накопления отходов, а также снизить экономическую нагрузку на производство, так как известно, что цены на вольфрамовые концентраты и вольфрамовые материалы продолжают расти с конца 2015 – начала 2016 года [3].

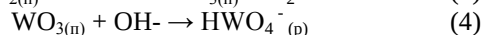
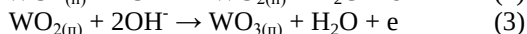
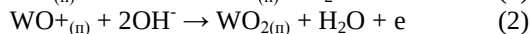
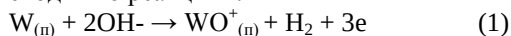
Существующие методы решения проблемы.

Передел вторичного сырья можно вести как химическими, так и электрохимическими методами, однако последние являются более перспективными, так как, позволяют значительно повысить производительность процесса и обеспечить чистоту конечного продукта. В связи с этим, в данной работе рассматриваются особенности электрохимического процесса передела вторичного вольфрамсодержащего сырья карбидного типа.

Основным этапом при переработке вторичного сырья является его растворение. Сплавы на основе вольфрама растворяются в щелочных, кислых и органических электролитах [4]. Известно, что поведение вольфрама очень зависит от pH среды и при значениях $\text{pH} \geq 7$ вольфрам переходит в раствор в виде Na_2WO_4 , а при $\text{pH} \leq 7$ – в виде нерастворимых соединений WC , WO_3 , H_2WO_4 [5]. Поэтому при выборе электролита следует учитывать требования к конечному продукту.

Анализ основных достижений и литературы.

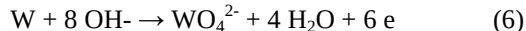
В [6] указано, что растворение вольфрама в щелочной среде происходит по реакциям:



где (п) – продукт или реагент на поверхности; (р) – продукт или реагент в растворе.

Лимитирующей стадией в этом случае является реакция (3).

Применение электролитов с высокими значениями pH ($\text{pH} \geq 12$) создает условия, при которых оксидная пленка растворяется [7, 8] и процесс растворения вольфрама описывается следующей суммарной реакцией:



Однако щелочной метод предполагает перевод вольфрама раствор и соответственно необходимо предусмотреть ряд операций по выделению металлического вольфрама либо его оксидов, что значительно осложняет производственный цикл. К тому же возникают определенные сложности при разделении компонентов раствора (в случае передела сплавов). Применение кислых электролитов дает возможность получать нерастворимые соединения вольфрама без дополнительных операций [9]. Известно применение в качестве электролита 10 % азотной кислоты [10], предложенный способ дает возможность получения WO_3 в одну стадию, однако предполагает работу с агрессивной средой. Предлагается вести растворение сплавов вольфрама в сульфатной кислоте [11]. Данная

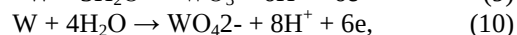
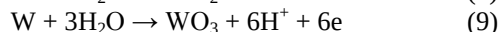
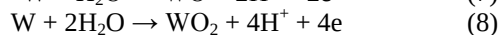
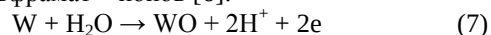
технология также позволяет получить высший оксид вольфрама, однако эффективность растворения псевдосплавов на основе вольфрама в H_2SO_4 значительно меньше, чем HNO_3 , так как вольфрам стойкий в этой среде (табл. 1) [12].

Таблица 1 – Влияние кислот на скорость коррозии металлов, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$

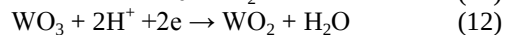
Метал	48 % H_2SO_4	H_3PO_4 конц.	HCl конц.	HNO_3 конц.	3об. HCl + 1HNO_3
W	0,3	0	6,75	4,5	18,0
Ni	0	0	9,45	424,5	100,5
Fe	37,5	1,2	152,3	60,4	137,6
Cu	12,2	0,21	372,4	520,3	564,6
ВНЖ-3-2	0,35	0,08	7,23	6,14	21,4
ВНЖ-95	0,42	0,16	7,02	8,31	19,25

Из таблицы 1 видно, что скорость коррозии вольфрама в хлористоводородной кислоте составляет $6,75 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, то есть целесообразно изучить анодное поведение вольфрама и его сплавов в данной среде. Проводились исследования по растворению вольфрама в хлористоводородной среде при поляризации промышленным током.

В анодном полупериоде переменного тока, могут протекать реакции образования разно валентных оксидов и вольфрамат – ионов [6]:



В катодном же полупериоде могут иметь место следующие реакции [6]:



Согласно исследованиям [12] вольфрам практически не растворяется в хлористоводородной кислоте при поляризации постоянным током из-за образования на поверхности электродов пленки, состоящей из оксидов вольфрама. Применение промышленного тока обеспечивает частичное восстановление образовавшихся оксидов в катодном полупериоде. Таким образом, происходит растворение вольфрамовых электродов в хлористоводородной среде.

Цель работы. Целью данной работы является определение основных условий электрохимического растворения псевдосплава вольфрама карбидного типа $\text{WC} - \text{Co}$ в хлористоводородной кислоте с параллельной генерацией окислителя в электролите, и получение в качестве конечного продукта высшего оксида вольфрама (WO_3) в одну стадию.

Методы исследования. Для изучения анодного поведения сплава $\text{WC} - \text{Co}$ в растворах кислот HNO_3 , HCl , H_2SO_4 использовали метод вольтамперометрии. Поляризационные исследования проводили на потенциостате Р-45Х. В качестве анода использовали сплав $\text{WC} - \text{Co}$, катода – титановую пластинку. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Значение потенциалов приведено отно-

сительно нормального водородного электрода. Для приготовления электролитов использовали реактивы марок «х.ч» и «ч.д.а».

Результаты исследования. Поляризационные зависимости растворения сплава WC – Co в кислотах представлены на рисунке 1.

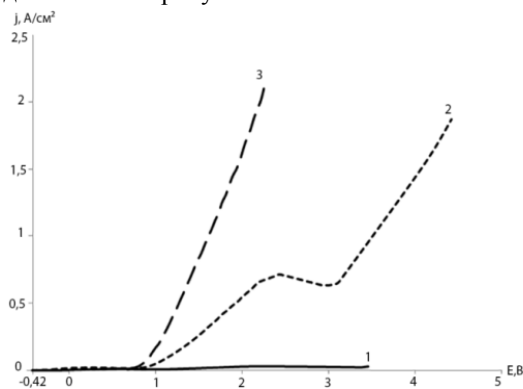


Рис. 1 – Поляризационные зависимости растворения сплава WC – Co в растворах, моль·дм⁻³:
1 – 7 H₂SO₄; 2 – 5 HCl; 3 – 11 HNO₃ + 2 HF.

Видно, что поведение сплава WC – Co соответствует поведению металлического вольфрама в этих средах, то есть наибольшая скорость растворения сплава наблюдается в смеси кислот HNO₃ и HF (кр. 3), а наименьшая в H₂SO₄ (кр. 1).

Растворение в электролите, на основе азотной кислоты происходит с максимально высокой скоростью, за счет воздействия на сплав кислоты, с сильными окислительными свойствами, добавка – HF, в свою очередь, выступает комплексообразователем и лигандом. Но реализация данного процесса значительно осложняется тем, что предполагает работу с агрессивными средами, а, следовательно, необходимо предусматривать дополнительные методы по защите, как оборудования, так и рабочих.

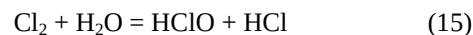
Поскольку процесс растворения в сульфатной кислоте практически не наблюдается, для дальнейших исследований был выбран раствор хлористоводородной кислоты. Поляризационная зависимость в указанном электролите (кр. 2) демонстрирует несколько участков: первый – в диапазоне потенциалов от 0,8 до 2,2 В – соответствует активному растворению карбида вольфрама, металла – связки (кобальт) и образованию оксидов, при достижении предельной плотности тока (2,2 В) происходит пассивация электрода полупроводящим оксидом вольфрама, после 3 В происходит перепассивация поверхности электрода с выделением газообразных продуктов. Таким образом, растворение псевдосплава вольфрама карбидного типа WC – Co происходит согласно твердофазному полиповерхностному механизму.

В процессе растворения образуется высший оксид вольфрама – WO₃, порошок, который имеет характерный желтый окрас. Но, в связи с тем, что в данной технологии применяется электролит с невысокими концентрациями, наблюдается не полное протекание процесса окисления вольфрама.

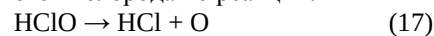
В связи с этим, был произведен поиск вариантов устранения этого недостатка, путем введения в рабочий раствор окислителя. Поскольку известно, что кислородные соединения хлора являются сильными окислителями, было более детально рассмотрено поведение хлористоводородной кислоты при анодном процессе. Получается, что образованный, в результате анодного растворения сплава WC – Co, газообразный хлор (Cl₂) можно использовать для синтеза действенного окислителя, что позволит снизить потери целевого продукта и интенсифицировать растворение в целом.

При анализе диаграмм состояний для вольфрама и хлора было установлено, что существуют условия, в которых одновременно образуются высший оксид вольфрама (WO₃) и оксидные соединения хлора (HClO, HClO₃, HClO₄), являющиеся сильными окислителями.

Хлорноватистая кислота – слабая одноосновная кислота, со степенью окисления хлора +1 и существует она лишь в растворах. Образуется при диспропорционировании хлора или оксида хлора (II) в воде по реакциям:



Общая область существования WO₃ и HClO находится в диапазоне pH от 3 до 4 и потенциале от 0,2 до 2,2 В. Данная кислота проявляет сильные окислительные свойства, так как, склонна к распаду с образованием свободного кислорода по реакции:



Получается, что образованный, в результате анодного растворения сплава WC – Co, газообразный хлор (Cl₂) можно использовать для синтеза действенного окислителя, что позволит снизить потери целевого продукта и интенсифицировать растворение в целом.

Для того чтоб подтвердить эффективность рассмотренных окислителей были сняты анодные поляризационные зависимости растворения псевдосплава WC – Co в хлористоводородной кислоте при разной концентрации и с добавлением окислителя HClO.

Из рисунка 2 видно, что при повышении концентрации хлористоводородной кислоты с 1 до 4 моль·дм⁻³ скорость процесса возрастает, дальнейшее увеличение не оказывает такого эффекта, что согласуется с рассмотренными выше данными. Введение в раствор окислителя заметно увеличивает скорость анодного растворения (кр. 2).

При реализации процесса синтеза оксидных соединений хлора, в рассматриваемой технологии, необходимо учитывать влияние природы материала электрода и состояние его поверхности, электродную и объемную плотность тока, состав электролита, температуру раствора и условия проведения процесса.

Выбирая материал электрода, важно учитывать, что для трудно протекающих процессов требуются электроды с высоким перенапряжением газов, только в этом случае основная доля электричества будет расходоваться на проведение полезного процесса.

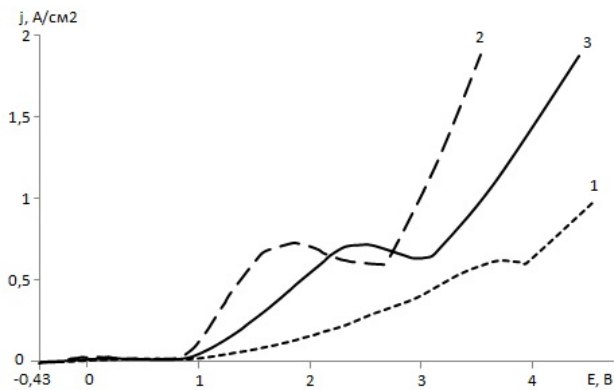


Рисунок 2 – Поляризационная зависимость растворения сплава WC – Co в растворах HCl разной концентрации, моль·дм⁻³: 1 – 1 HCl; 2 – 4 HCl + 2 HClO; 3 – 4 HCl

Наиболее пригодным материалом является платина, альтернативой может быть титан, покрытый оксидом рутения (ОРТА). Большое влияние на ход электрохимического синтеза оказывает состояние поверхности электрода. Целесообразно применять анод с развитой поверхностью, в силу того, что для проведения процесса требуется большая концентрация атомарного газа, взаимодействующего с реагентом.

Существенное влияние на процессы электросинтеза оказывает объемная плотность тока, которая представляет собой отношение силы тока, проходящей через электролизер, к объему электролита. Понижение температуры увеличивает выход по току для хлорной кислоты, так как при этом повышается перенапряжение выделения кислорода, а также увеличивает значение оптимальной концентрации HCl в электролите.

Важным также является обеспечение перемешивания раствора, поскольку это необходимо для снятия образующегося оксидного слоя, а также для повышения концентрации ионов вещества в приэлектродном слое.

Выводы. Анодное растворение псевдосплавов карбидного типа WC – Co в растворе хлористоводородной кислоты с добавкой окислителя более эффективно в сравнении с растворами сульфатной кислоты. Повышение концентрации хлористоводородной кислоты с 1 до 4 моль·дм⁻³ увеличивает скорость растворения в 4...5 раз. Наибольшая скорость растворения WC – Co достигнута в электролите следующего состава – 4 моль·дм⁻³ HCl и 2 моль·дм⁻³ HClO.

Список литературы

1. Колобов Г. А. Переработка отходов вольфрам- и молибденосодержащих сталей и сложнелегированных сплавов. / Г. А. Колобов, С. А. Воденников, В. В. Павлов «и др.». *Металлургия*. Выпуск 1 (35). 2016. С. 19 – 23.
2. Ishida Tomoyuki. Development of technologies for recycling cemented carbide scrap and reducing tungsten use in cemented carbide tools. / Tomoyuki Ishida, Takeshi Itakura, Hideki Moriguchi, Akihiko Ikegaya. *SEI Technical review*. 2012. №75. P. 38 – 45.
3. Shedd K. B. TUNGSTEN [Электронный ресурс]. Kim B. Shedd. Mineral Commodity Summaries. 2018. Режим доступа до ресурсу: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/mcs-2018-tungs.pdf>.

4. Katiyar P. K. Anodic dissolution behavior of tungsten carbide scraps in ammoniacal media. / P. K. Katiyar, N. C. Randhava, J. Hait «et al.». *Advanced materials research*. 2014. V.828. P. 11 – 20.
5. Османова М. П. Дослідження процесу окиснення псевдосплавів вольфраму карбидного типу у водних розчинах. / М. П. Османова, Г. Г. Тульський, Л. В. Ляшок, А. Е. Соболева, А. М. Жук. Тези доповідей XXVI міжнародної науково – практичної конференції MicroCAD - 2018 інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. 2018. Ч. II. С. 278.
6. Івашків В. Р. Теоретичні основи і технологічні засади електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni. : дис. канд. тех. наук.: спец. 05.17.03 – Технічна електрохімія. Харків. 2016. С. 142.
7. Gui Zhong Zhou. Recycling of waste hard alloy via electrochemical dissolution method. / Gui Zhong Zhou, Zhao Feng Wang, Xuan Wang Shao, Xiang Li. *Advanced materials research*. 2013. V. 610 – 613. P. 2263 – 2267.
8. Байрачный Б. И. Очистка и переработка отходов. / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева, Е. В. Семкина, А. Г. Тегина. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2012. №1. С. 43 – 46.
9. Weidman M. C. Electrochemical Stability of Tungsten and Tungsten Monocarbide (WC) Over Wide pH and Potential Ranges. / M. C. Weidman, D. V. Esposito, I. J. Hsu, J. G. Chen. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. 157(12): P. F179 – F188.
10. Зайченко В. Н. Извлечение вольфрама и кобальта из отходов твердых сплавов электрохимическим способом. / В. Н. Зайченко, С. С. Фоманюк, Ю. С. Краснов, Г. Я. Колбасов. *Журнал Хроматографічного товариства*. Т. XIII. №1 – 4. 2013. С. 44 – 48.
11. Кунтий О. І. Електрохімічне перероблення сплаву WC – Ni у розчинах H₂SO₄. / О. І. Кунтий, В. Т. Яворський, В. Р. Івашків «та ін.». *Вопросы химии и химической технологии*. № 5. 2005. С. 169 – 172.
12. Паршутин В. В. Коррозионное и электрохимическое поведение псевдосплавов на основе вольфрама и их компонентов. *Электронная обработка материалов*. 2008. №6. С. 27 – 45.

Reference (transliterated)

1. Kolobov G. A. Pererabotka othodov vol'fram- i molibdensoderzhashchih staley i slozhnolegirovannykh splyavov [Recycling of tungsten and molybdenum-containing steels and complex alloyed alloys]. / G. A. Kolobov, S. A. Vodennikov, V. V. Pavlov «i dr.». *Metallurgiya*. Vy'pusk 1 (35). 2016. S. 19 – 23.
2. Ishida Tomoyuki. Development of technologies for recycling cemented carbide scrap and reducing tungsten use in cemented carbide tools. / Tomoyuki Ishida, Takeshi Itakura, Hideki Moriguchi, Akihiko Ikegaya. *SEI Technical review*. 2012. №75. P. 38 – 45.
3. Shedd K. B. TUNGSTEN [Електронний ресурс] / Kim B. Shedd // Mineral Commodity Summaries. 2018. Режим доступу до ресурсу: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/mcs-2018-tungs.pdf>.
4. Katiyar P. K. Anodic dissolution behavior of tungsten carbide scraps in ammoniacal media. / P. K. Katiyar, N. C. Randhava, J. Hait «et al.». *Advanced materials research*. 2014. V.828. P. 11 – 20.
5. Osmanova M. P. Doslidzhennya procesu oky'snennya psevdosplyaviv vol'framu karbidnogo ty'pu u vodny'x rozchy'nax. [Investigation of oxidation process of carbide tungsten pseudoalloys in aqueous solutions.] / M. P. Osmanova, G. G. Tul's'ky', L. V. Lyashok, A. E. Soboleva, A. M. Zhuk. Tezy' dopovidej MicroCAD – 2018 informacijni tehnologiyi: nauka, texnika, tehnologiya, osvita, zdorov'ya. 2018. Ch. II. S. 278.
6. Ivashkiv V. R. Teorety'chni osnovy' i tehnologichni zasady' elektroximichnogo pereroblennya psevdosplyavu WC-Ni. [Theoretical bases and technological principles of electrochemical processing of pseudosulfite WC-Ni.]: dy's. kand. tex. nauk.: specz. 05.17.03 – Texnichna elektroximiya. Xarkiv. 2016. S. 142.
7. Gui Zhong Zhou. Recycling of waste hard alloy via electrochemical dissolution method. / Gui Zhong Zhou, Zhao Feng Wang,

- Xuan Wang Shao, Xiang Li. Advanced materials research. 2013. V. 610 – 613. P. 2263 – 2267.
8. Bajrachnyj B. I. Ochistka i pererabotka othodov. [Purification and Recycling] / B. I. Bajrachnyj, L. V. Lyashok, I. A. Tokareva, E. V. Semkina, A. G. Tegina. EHnergotekhnologii i resursobezrezhenie. 2012. №1. S. 43 – 46.
 9. Weidman M. C. Electrochemical Stability of Tungsten and Tungsten Monocarbide (WC) Over Wide pH and Potential Ranges. / M. C. Weidman, D. V. Esposito, I. J. Hsu, J. G. Chen. Journal of The Electrochemical Society. 2010. 157(12): P. F179 – F188.
 10. Zajchenko V. N. Izvlechenie vol'frama i kobal'ta iz othodov tverdyyh splavov ehlektrohimicheskim sposobom. [Extraction of tungsten and cobalt from waste solid alloys by electrochemical method] / V. N. Zajchenko, S. S. Fomanyuk, YU. S. Krasnov, G. YA. Kolbasov. Zhurnal Hromatografichnogo tovaristva. t. VIII. №1 – 4. 2013. S. 44 – 48.
 11. Kunt'y`j O. I. Elektrohimichne pereroblennya splavu WC – Ni u rozchy`nax H₂SO₄. [Electrochemical processing of alloy WC – Ni in the solution H₂SO₄] / O. I. Kunt'y`j, V. T. Yavors`ky`j, V. R. Ivashkiv «ta in.». Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii. № 5. 2005. S. 169 – 172.
 12. Parshutin V. V. Korrozionnoe i ehlektrohimicheskoe povedenie psevdosplavov na osnove vol'frama i ih komponentov. [Corrosion and electrochemical behavior of pseudo-alloys based on tungsten and its components] Ehlektronnaya obrabotka materialov. 2008. №6. S. 27 – 45.

Поступила (received) 22.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Османова Марина Павлівна (Османова Марина Павловна, Osmanova Maryna Pavlivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORC ID: <https://orcid.org/0000-0002-7127-7168>; e-mail: osmnovamaki@gmail.com

Ляшок Лариса Василівна (Ляшок Лариса Васильевна, Lyashok Lirisa Vasil'evna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри Технічна електрохімія; м. Харків, Україна; ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-7943-647X> ljashoklv@rambler.ru

Гомозов Валерій Павлович (Гомозов Валерий Павлович, Gomofov Valerij Pavlovich) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технічна електрохімія; м. Харків, Україна; ORCID ID <https://orcid.org/0000-0003-2014-0919>; e-mail: vp.gomozov@gmail.com.

Жук Олександр Миколайович (Жук Александр Николаевич, Zhuk Aleksandr Nikolaevich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант; e-mail: animan10000@gmail.com

В. О. ПОТАПОВ, С. М. КОСТЕНКО, І. П. ПЕДОРІЧ

ІМІТАЦІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТА АПАРАТІВ ІНФРАЧЕРВОНОГО ЖАРЕННЯ М'ЯСНИХ НАПІВФАБРИКАТІВ

За використання програмного комплексу Vensim, який реалізує системно-динамічну технологію потокового типу, виконано імітаційне моделювання процесу інфрачервоного жарення м'ясних напівфабрикатів та комплексної оцінки апарату інфрачервоного жарення. Використання імітаційного моделювання уможливило повну та якісну оцінку впливу таких факторів, як тип сировини, потужність апарата та наявність відбивача променевого потоку на характер та значення вихідних функцій, тобто готовності продукту, а також продуктивності та витратності обладнання. Досліджувався вплив теплофізичних характеристик м'ясного напівфабриката та потужності випромінювача на середню температуру внутрішніх шарів продукту, а також вплив наявності в апараті відбивача променевого потоку на продуктивність, енергоємність, металомісткість та питому витратність апарата. Профіль відбивача забезпечує рівномірне опромінення опуклого перерізу м'ясного напівфабриката. Використання в апараті відбивача променевого потоку призводить до готовності свинини за 8.7 хвилин або яловичини – за 10.6 хвилин, збільшення продуктивності на 60 %, скорочення енергоємності на 60 %, металомісткості на 40 %, питомої витратності на 124 %. Експериментування з імітаційними моделями процесів та апаратів інфрачервоного жарення надає системне підґрунтя для їх інтенсифікації та оптимізації.

Ключові слова: імітаційне моделювання, інфрачервоне жарення, м'ясний напівфабрикат, відбивач.

В. А. ПОТАПОВ, С. Н. КОСТЕНКО, И. П. ПЕДОРІЧ

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ИНФРАКРАСНОЙ ЖАРКИ МЯСНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

С использованием программного комплекса Vensim, который реализует системно-динамическую технологию потокового типа, выполнено имитационное моделирование процесса инфракрасной жарки мясных полуфабрикатов и комплексной оценки аппарата инфракрасной жарки. Использование имитационного моделирования позволяет полно и качественно оценить влияние таких факторов, как тип сырья, мощность аппарата и наличие отражателя лучистого потока на характер и значение выходных функций, то есть готовности продукта, а также производительности и затратности оборудования. Исследовалось влияние теплофизических характеристик мясного полуфабриката и мощности излучателя на среднюю температуру внутренних слоев продукта, а также влияние наличия в аппарате отражателя лучистого потока на производительность, энергоёмкость, металлоёмкость и удельную затратность аппарата. Профиль отражателя обеспечивает равномерное облучение выпуклого сечения мясного полуфабриката. Использование в аппарате отражателя лучевого потока приводит к готовности свинины за 8.7 минут, говядины - за 10.6 минут, увеличение производительности на 60 %, сокращение энергоёмкости на 60 %, металлоёмкости на 40 %, удельной затратности на 124 %. Экспериментирования с имитационными моделями процессов и аппаратов инфракрасной жарки даёт системную основу для их интенсификации и оптимизации.

Ключевые слова: имитационное моделирование, инфракрасная жарка, мясной полуфабрикат, отражатель.

V. POTAPOV, S. KOSTENKO, I. PEDORYCH

SIMULATION MODELING OF PROCESSES AND APPARATUSES FOR INFRARED FRYING OF MEAT SEMI-FINISHED PRODUCTS

Using the Vensim software package, which implements a system-dynamic flow-type technology, simulation of the process of infrared frying of meat semi-finished products and a comprehensive assessment of the infrared frying apparatus was performed. The use of simulation modeling allows you to fully and qualitatively assess the influence of such factors as the type of raw material, the power of the apparatus and the presence of a radiant flux reflector on the nature and value of output functions, that is, product readiness, as well as equipment productivity and cost. The influence of the thermophysical characteristics of the meat semi-finished product and the power of the radiator on the average temperature of the inner layers of the product, as well as the effect of the presence of a radiant flux reflector in the apparatus on productivity, energy intensity, metal consumption and specific expenses of the apparatus were investigated. The reflector profile provides uniform irradiation of the convex section of the meat semi-finished product. The use of a reflector beam in the apparatus leads to readiness of pork in 8.7 minutes, beef in 10.6 minutes, an increase in productivity by 60 %, a reduction in energy consumption by 60 %, metal consumption by 40 %, and specific expenses by 124 %. Experimenting with simulation models of infrared frying processes and apparatuses provides a system basis for their intensification and optimization.

Keywords: simulation, infrared frying, meat semi-finished product, reflector.

Постановка проблеми.

Підвищення продуктивності інфрачервоного обладнання харчових виробництв зі зменшенням його витратності є безумовно актуальним завданням.

Аналіз стану проблеми.

Існуючі дослідження пропонують різні моделі жарення, орієнтовані на інженерні розрахунки та аналітичне моделювання [1, 2], проте задачу оптимізації інфрачервоного обладнання треба розглядати і вирішувати в рамках системного підходу.

Метою дослідження було створення імітаційних моделей процесів та апаратів інфрачервоного жарен-

ня м'ясних напівфабрикатів за використання програмного комплексу Vensim [3, 4].

Результати моделювання. На рис. 1 наведено імітаційну модель кінетики температури м'ясних напівфабрикатів під час інфрачервоного жарення [5] зі зміною сировини та випромінювача. Для верифікації результатів реальне жарення здійснювалося в апараті АРЖМ-0.07-1 [6, 7].

Нехай питома теплоємність яловичини становить 3500 Дж/(кг °С), свинини 3000 Дж/(кг °С); коефіцієнт теплопровідності яловичини становить 0.5 Вт/(м² °С), свинини 0.4 Вт/(м² °С). Потужність випромінювача

становить 1000 Вт. За температури готовності 75 °С свинина готова через 521 с (8.7 хв), яловичина готова через 635 с (10.6 хв) (рис. 2, 3), що відповідає реальному жаренню.

Потужність випромінювача становить 1000 Вт та 750 Вт. За температури готовності 75 °С яловичина готова через 635 с (10.6 хв) за потужності 1000 Вт, яловичина готова через 861 с (14.4 хв) за потужності 750 Вт (рис. 4, 5), що відповідає реальному жаренню.

Шляхом імітаційного моделювання виконаємо комплексну оцінку апарата АРЖМ-0.07-1 та порівняємо його з пристроєм без рефлектора.

Одиницею виміру часу в моделі є хвилина, що відповідає терміну найменшої затримки. Термін моделювання складає 20 хвилин. Загальний вигляд моделі наведено на рис. 6.

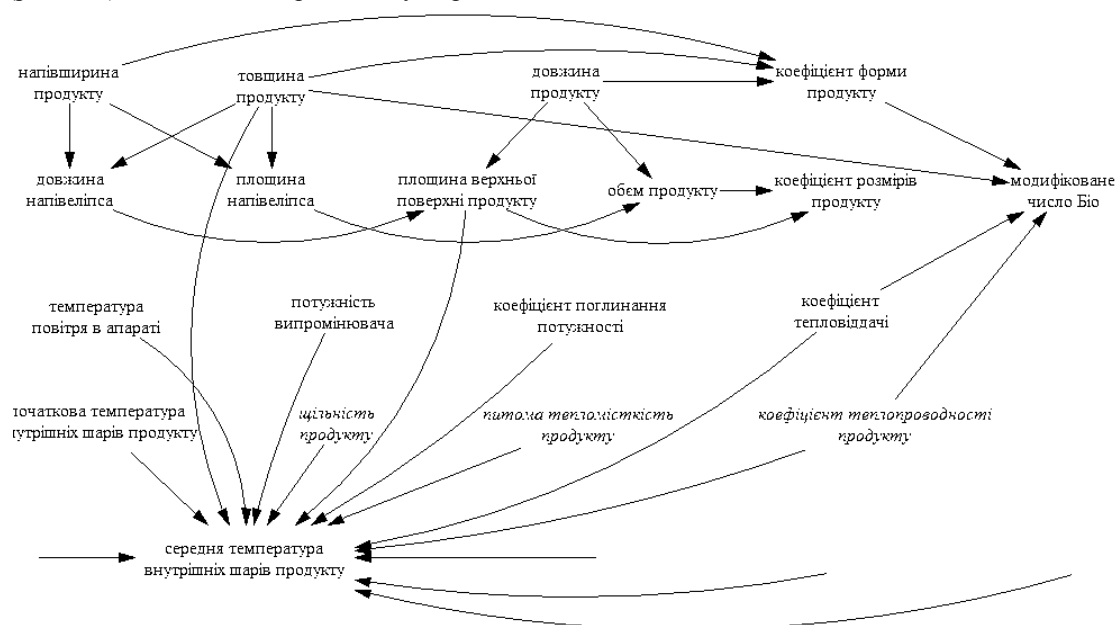


Рис. 1 – Імітаційна модель кінетики температури

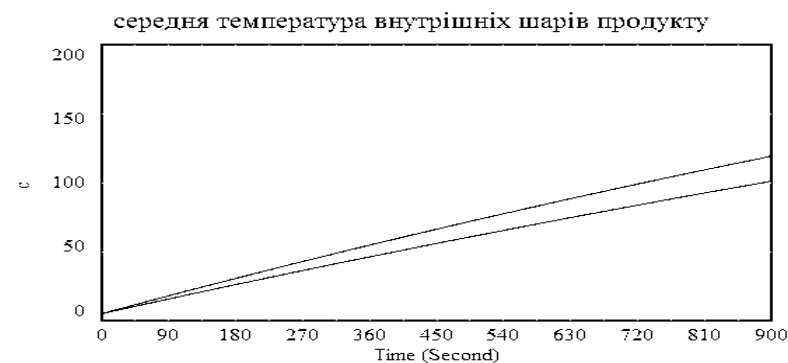


Рис. 2 – Зростання температури внутрішніх шарів: а – свинина; б – яловичина

Time (Second)	середня температура внутрішніх шарів продукту	середня температура внутрішніх шарів продукту
517	температура	74.5896
518	внутрішніх	74.7133
519	шарів	74.837
520	продукту"	74.9606
521	Runs:	75.0842
522	свинина	75.2077
523	яловичина	75.3313
524		75.4547
525		75.5782
526		75.7015
527		75.8249
528		75.9482
529		76.0714
530		76.1947
531		76.3179
532		76.441
533		76.5641
534		76.6872

Рис. 3 – Готовність м'ясного продукту: а – свинина; б – яловичина

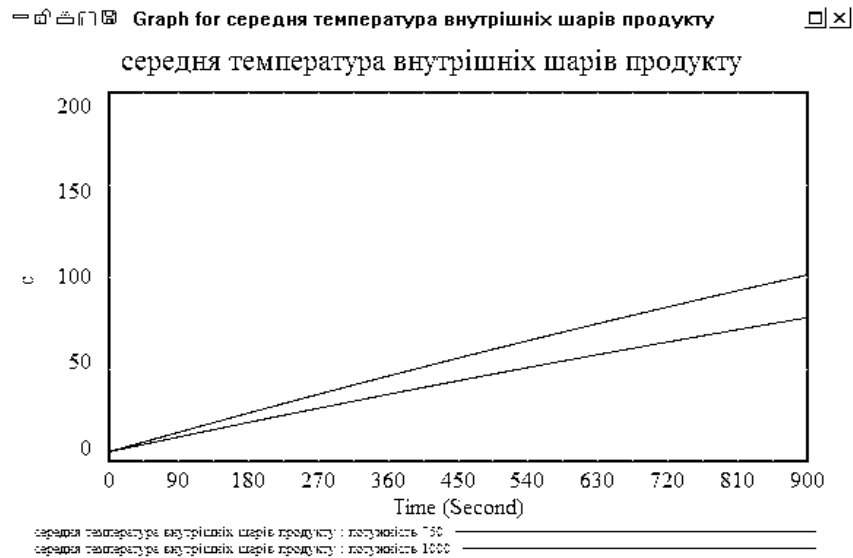


Рис. 4 – Зростання температури внутрішніх шарів:
а – 1000 Вт; б – 750 Вт

Table Time Down

Time (Second)	"середня температура внутрішніх шарів продукту"	середня температура внутрішніх шарів продукту
627	температура	57.5262 74.2724
628	внутрішніх	57.6032 74.374
629	шарів	57.6802 74.4755
630	продукту"	57.7572 74.5771
631	Runs:	57.8341 74.6786
632	потужність	57.9111 74.78
633	750	57.988 74.8815
634	потужність	58.0649 74.9829
635	1000	58.1418 75.0843
636		58.2186 75.1857
637		58.2955 75.287
638		58.3723 75.3883
639		58.4491 75.4896
640		58.5259 75.5909
641		58.6026 75.6921

Рис. 5 – Готовність м'ясного продукту:
а – 1000 Вт; б – 750 Вт

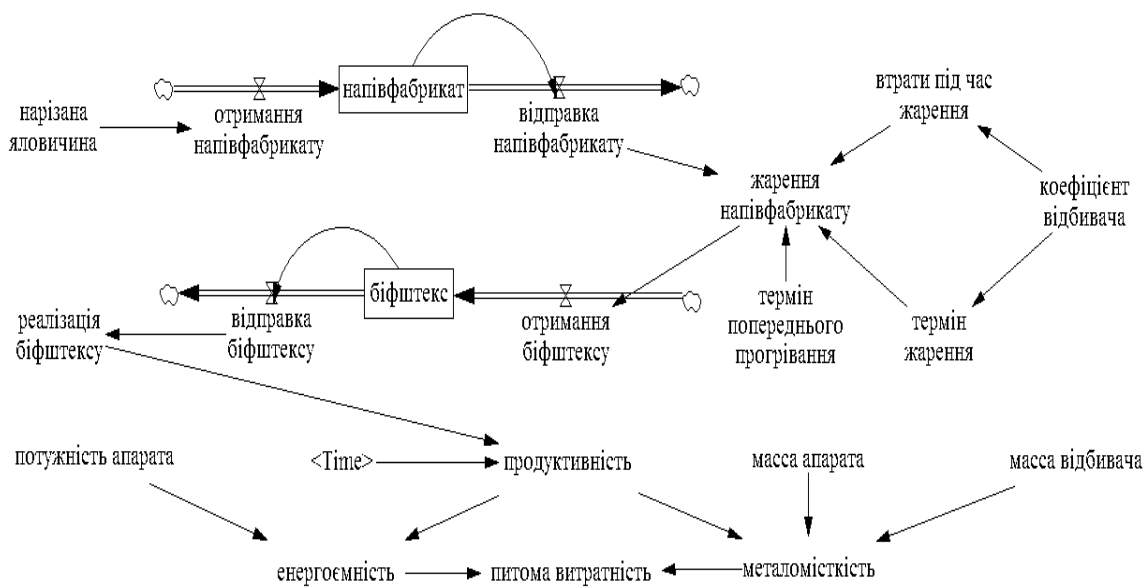


Рис. 6 – Імітаційна модель оцінки апарату

Припущення [8–10]:

- поставка яловичини є разовою пульсуючою;
 - затримки на операціях відповідають рекомендаціям з експлуатації;
 - терміни теплової обробки відповідають типовому обладнанню;
 - втрати на операціях відповідають експериментальним дослідженням;
 - залишок продукту відсутній;
 - якість продукту незмінно висока.
- Екзогенні керовані змінні [10–12]:
- масові компоненти (нарізана яловичина, маса апарата, маса відбивача);
 - енергетичні компоненти (коефіцієнт відбивача, потужність апарата, термін попереднього прогрівання).

Ендогенні керовані змінні [10–12]:

- втрати під час жарення становлять 33 %, помножені на коефіцієнт відбивача;
- термін жарення становить 15 хв, помножені на коефіцієнт відбивача;
- жарення напівфабрикату визначається фіксованою затримкою відправки напівфабрикату на суму термінів попереднього прогрівання та жарення з урахуванням втрат під час жарення;
- продуктивність визначається об'ємом реалізації біфштексу за годину;
- енергоємність визначається відношенням потужності апарата до продуктивності;
- металомісткість визначається відношенням суми мас апарата та відбивача до продуктивності;
- питома витратність визначається множенням енергоємності та металомісткості.

Моделним відгуком, або реакцією моделі була питома витратність. Всі фактори мають ефект взаємодії, тобто комбінованого впливу на реакцію моделі. Було використано наступні рівні факторів:

- нарізана яловичина складалася з двох шматків по 200 г кожний;
- маса апарата складала 3.5 кг;
- маса відбивача складала 0.5 кг;
- коефіцієнт відбивача становить 0.6, тобто відношення терміну жарення м'ясного напівфабрикату в апараті з відбивачем (9 хв) до терміну жарення у апараті без відбивача (15 хв);
- термін попереднього прогрівання апарату становить 2 хв;
- потужність обладнання становить 1 кВт.

Експеримент проводився для апарата без відбивача (коефіцієнт відбивача 1, маса відбивача 0 кг, Current 1) та апарата з відбивачем (коефіцієнт відбивача 0.6, маса відбивача 0.5 кг, Current 06).

Використання відбивача променевого потоку призводить до наступних переваг:

- збільшення реалізації біфштексу на $0.32 / 0.27 - 1 = 1.2 - 1 = 0.2$, тобто 20 % (рис. 7, 8);
- збільшення продуктивності на $1.28 / 0.8 - 1 = 1.6 - 1 = 0.6$, тобто 60 % (рис. 9, 10);
- зменшення енергоємності на $1.25 / 0.78 - 1 = 1.6 - 1 = 0.6$, тобто 60 % (рис. 11, 12);

- зменшення металомісткості на $4.38 / 3.13 - 1 = 1.4 - 1 = 0.4$, тобто 40 % (рис. 13, 14);
- зменшення питомої витратності на $5.47 / 2.44 - 1 = 2.24 - 1 = 1.24$, тобто 124 % (рис. 15, 16).

Характер та значення реалізації біфштексу наведено на рис. 7 та 8.

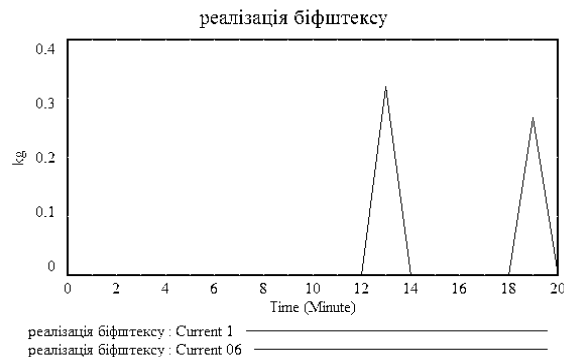


Рис. 7 – Характер реалізації біфштексу (кг):
а – апарат без відбивача (Current 1),
б – апарат з відбивачем (Current 06)

Time (Minute)	реалізація біфштексу	реалізація біфштексу
0	0	0
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0.32
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	0.266667	0
20	0	0

Рис. 8 – Значення реалізації біфштексу (кг):
а – апарат без відбивача (Current 1),
б – апарат з відбивачем (Current 06)

Характер та значення продуктивності наведено на рис. 9 та 10.

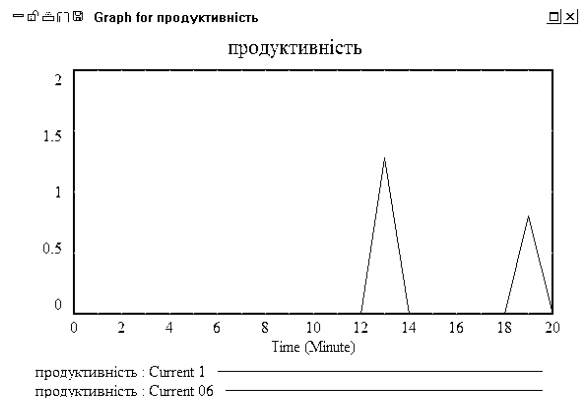


Рис. 9 – Характер продуктивності (кг / год):
а – апарат без відбивача (Current 1),
б – апарат з відбивачем (Current 06)

Table Time Down

Time (Minute)	"продуктивні продуктивність"	Runs:
0	сть	0
1	Current 1	0
2	Current 06	0
3		0
4		0
5		0
6		0
7		0
8		0
9		0
10		0
11		0
12		0
13		1.28
14		0
15		0
16		0
17		0
18		0
19	0.8	0
20	0	0

Рис. 10 – Значення продуктивності (кг / год):
 а – апарат без відбивача (Current 1),
 б – апарат з відбивачем (Current 06)

Характер та значення енергоємності наведено на рис. 11 та 12.

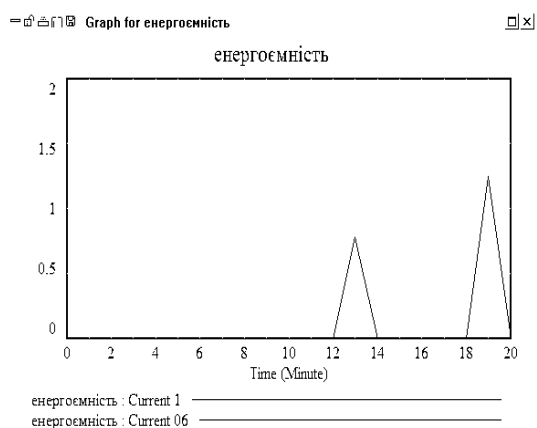


Рис. 11 – Характер енергоємності (кВт год / кг):
 а – апарат без відбивача (Current 1),
 б – апарат з відбивачем (Current 06)

Table Time Down

Time (Minute)	"енергоємніс енергоємність"	Runs:
0	ть	0
1	Current 1	0
2	Current 06	0
3		0
4		0
5		0
6		0
7		0
8		0
9		0
10		0
11		0
12		0
13		0.78125
14		0
15		0
16		0
17		0
18		0
19	1.25	0
20	0	0

Рис. 12 – Значення енергоємності (кВт год / кг):
 а – апарат без відбивача (Current 1),
 б – апарат з відбивачем (Current 06)

Характер та значення металомісткості наведено на рис. 13 та 14, питомої витратності – на рис. 15 та 16.

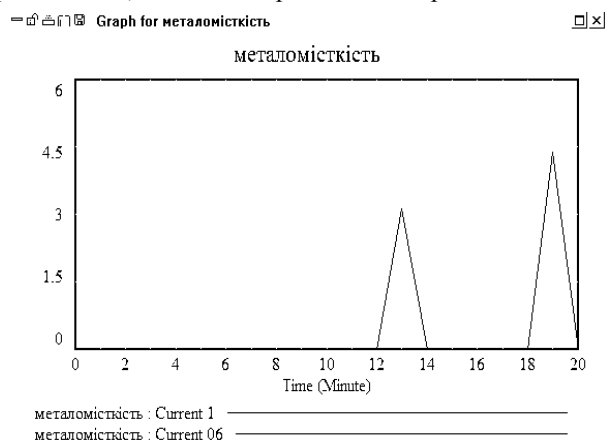


Рис. 13 – Характер металомісткості (кг год / кг):
 а – апарат без відбивача (Current 1),
 б – апарат з відбивачем (Current 06)

Table Time Down

Time (Minute)	"металомістк металомісткість"	Runs:
0	ість	0
1	Current 1	0
2	Current 06	0
3		0
4		0
5		0
6		0
7		0
8		0
9		0
10		0
11		0
12		0
13		3.125
14		0
15		0
16		0
17		0
18		0
19	4.375	0
20	0	0

Рис. 14 – Значення металомісткості (кг год / кг):
 а – апарат без відбивача (Current 1),
 б – апарат з відбивачем (Current 06)

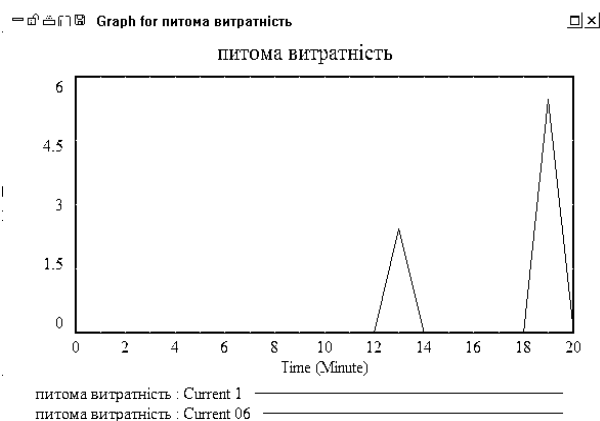


Рис. 15 – Характер питомої витратності (кВт кг год / кг):
 а – апарат без відбивача (Current 1),
 б – апарат з відбивачем (Current 06)

Time (Minute)	питома витратність	питома витратність
0	0	0
1	Runs:	0
2	Current 1	0
3	Current 06	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	2.44141
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	5.46875	0
20	0	0

Рис. 16 – Значення питомої витратності (кВт кг год / кг):

а – апарат без відбивача (Current 1),

б – апарат з відбивачем (Current 06)

Висновки. Імітаційне моделювання процесу інфрачервоного жарення м'ясних напівфабрикатів у апараті з рефлектором АРЖМ-0.07-1 уможливило наступні висновки:

– Інфрачервоне жарення м'ясних напівфабрикатів із потужністю випромінювача 1000 Вт забезпечує готовність свинини за 8.7 хв, яловичини – за 10.6 хв.

– Використання відбивача променевого потоку призводить до збільшення продуктивності на 60 %, скорочення енергоємності на 60 %, металомісткості на 40 %, питомої витратності на 124 %.

Список літератури

1. Потапов В. О., Сомов О. С. Наближена модель динаміки теплообмінних процесів // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства та торгівлі : Зб. наук. пр. Харків: ХДУХТ. 2008. № 1 (7). С. 380–388.
2. Рамазанов С. К., Скрипник В. О., Молчанова Н. Ю. Моделювання динаміки теплопровідності в процесі двостороннього жарення м'яса на основі нелінійної оптимізації // Технологічний аудит і резерви виробництва. 2015. Т. 3, № 3. С. 41–47.
3. Меркулова Т. В., Биткова Т. В., Кононова Е. Ю. Экономико-математическое моделирование: учебное пособие [2-е изд., дораб.] Харьков: Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, 2011. 276 с.
4. Лоу А. М., Кельтон В. Д. Имитационное моделирование. 3-е изд. СПб: ПИТЕР; Киев: Изд. группа BHV, 2004. 847 с.
5. Potapov V. (2013), The kinetics of transfer phenomena in the drying process: monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, 319 p.
6. Potapov V., Plevako V., Kostenko S., Pedorich I., Arkhipova V. (2016), «Physical and Analytical Modeling of Infrared Frying in ARJM-0.07-1 Apparatus», Industrial Technology and Engineering, vol. 3 (20), pp. 54–61.
7. Плевако В. П., Костенко С. М., Педорич І. П. Перевірка методики для визначення профілю відбивача променевого потоку // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 6, № 5 (66). С. 42–45.
8. Черевко О. І., Михайлова В. М., Бабкіна І. В. Процеси та апарати жаріння харчових продуктів: навч. посіб. Харк. держ. акад. техн. та орг. харчування. Харків: 2000. 332 с.: іл.; табл.

9. Перцевий Ф. В., Камсуліна Н. В., Колеснікова М. Б., Янчева М. О., Гурський П. В., Тищенко Л. М. Технологія продукції харчових виробництв: навч. посібник. Харків: ХДУХТ, 2006. 318 с.: табл.
10. Сафонова О. Н., Перцевой Ф. В., Гринченко О. А., Фощан А. Л., Пивоваров П. П., Богомолов А. В., Тищенко Л. Н. Системные исследования технологий переработки продуктов питания. Харьков: 2000. 200 с.
11. Плевако В. П., Костенко С. М., Лобов С. О. Експериментальне доведення методики визначення профілю відбивача // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. пр. / ред. Шубін. О. О. Донец. нац. ун-т економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського. 2012. Вип. 29. С. 48–52.
12. Плевако В. П., Костенко С. М., Педорич І. П. Нові технічні рішення в проектуванні обладнання для теплової обробки харчової сировини: монографія в 3 ч. Ч. 3. Підвищення ефективності теплового обладнання з інфрачервоним нагріванням / за заг. ред. Черевка О. І., Михайлова В. М. Харків: ХДУХТ, 2012. 130 с.

Reference (transliterated)

1. Potapov V. O., Somov O. S. Nablyzhena model dynamiky teploobminnykh protsesiv [Approximate model of dynamics of heat exchange processes] // Prohresyivni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva ta torhivli [Progressive technology and technologies of food production of restaurant and trade]: Zb. nauk. pr. Kharkiv: KhDUKhT. 2008. № 1 (7). pp. 380–388.
2. Ramazanov S. K., Skrypnyk V. O., Molchanova N. Yu. Modeliuvannia dynamiky teploprovodnosti v protsesi dvostoronnogo zharennia m'iasa na osnovi nelineinnoi optimizatsii [Simulation of heat conductivity in the process of two-way frying of meat based on nonlinear optimization] // Tekhnologicheskii audit i rezervy proizvodstva. 2015, vol. 3, no. 3. pp. 41–47.
3. Merkulova T. V., Bitkova T. V., Kononova E. Yu. Ekonomiko-matematicheskoye modelirovaniye [Economic and Mathematical Modeling]: uchebnoye posobiye [2-e izd., dorab.] Kharkov: Kharkovskiy natsionalnyy universitet im. V. N. Karazina, 2011. 276 p.
4. Lou A. M., Kelton V. D. Imitatsionnoye modelirovaniye [Imitation modeling]. 3-e izd. SPb: PITER; Kiev: Izd. gruppa BHV, 2004. 847 p.
5. Potapov V. (2013), The kinetics of transfer phenomena in the drying process: monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, 319 p.
6. Potapov V., Plevako V., Kostenko S., Pedorich I., Arkhipova V. (2016), «Physical and Analytical Modeling of Infrared Frying in ARJM-0.07-1 Apparatus», Industrial Technology and Engineering, vol. 3 (20), pp. 54–61.
7. Plevako V. P., Kostenko S. M., Pedorych I. P. Perevirka metodyky dlia vyznachennia profilu vidbyvacha promenevoho potoku [Test method for determining the profile of reflector beam] // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. 2013, vol. 6, № 5 (66). pp. 42–45.
8. Chervenko O. I., Mykhailov V. M., Babkina I. V. Protsey ta aparaty zharinnia kharchovykh produktiv [Processes and appliances for frying food]: navch. posib. Khark. derzh. akad. tekhnol. ta orh. kharchuvannia. Kharkiv: 2000. 332 p.: il.; tabl.
9. Pertseyvi F. V., Kamsulina N. V., Kolesnikova M. B., Yancheva M. O., Hurskyi P. V., Tishchenko L. M. Tekhnolohiia produktii kharchovykh vyrobnytstv [Technology of products of food production]: navch. posibnyk. Kharkiv: KhDUKhT, 2006. 318 p.: tabl.
10. Safonova O. N., Pertsevoi F. V., Hrynenko O. A., Foshchan A. L., Pyvovarov P. P., Bohomolov A. V., Tyschenko L. N. Sistemnyye issledovaniya tekhnologiy pererabotki produktov pitaniya [System studies of food processing technology]. Kharkov: 2000. 200 p.
11. Plevako V. P., Kostenko S. M., Lobov S. O. Eksperymentalne dovedennia metodyky vyznachennia profilu vidbyvacha [Experimental proof of the method of determining the profile of the reflector] // Obladnannia ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv [Equipment and technology of food production]: temat. zb. nauk. pr.

- / red Shubin. O. O. Donets. nats. un-t ekonomiky i torhivli im. M. Tuhan-Baranovskoho. 2012. Vyp. 29. pp. 48–52.
12. Plevako V. P. , Kostenko S. M., Pedorych I. P. Novi tekhnichni rishennia v proektuvanni obladnannia dlia teplovoi obrobky kharchovoi syrovyny [New technical solutions in the design of equipment for the heat treatment of food raw materials]: monohrafiia v 3 ch. Ch. 3. Pidvyshchennia efektyvnosti teplovoho obladnannia z infrachervonym nahrivanniam [Increasing the

efficiency of thermal equipment with infra-red heating] / za zah. red. Cherevka O. I. , Mykhailova V. M. Kharkiv: KhDUKhT, 2012. 130 p.

Надійшла (received) 19.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Потанов Володимир Олексійович (Потанов Владимир Алексеевич, Potapov Volodymyr) – доктор технічних наук, професор, кафедра підготовки та перепідготовки фахівців холодительної та торговельної галузі, Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків, Україна, ORCID: [http:// orcid.org/ 0000-0002-3645-5600](http://orcid.org/0000-0002-3645-5600), e-mail: potapov_hduht@kharkov.com

Костенко Станіслав Миколайович (Костенко Станислав Николаевич, Kostenko Stanislav) – старший вкладач, кафедра підготовки та перепідготовки фахівців холодительної та торговельної галузі, Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків, Україна, ORCID: [http:// orcid.org/ 0000-0003-0268-8008](http://orcid.org/0000-0003-0268-8008), e-mail: dlyastasa@gmail.com

Педорич Ірина Петрівна (Педорич Ирина Петровна, Pedorych Iryna) – аспірант, кафедра підготовки та перепідготовки фахівців холодительної та торговельної галузі, Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків, Україна, ORCID: [http:// orcid.org/ 0000-0003-2058-0359](http://orcid.org/0000-0003-2058-0359), e-mail: pedorichirina@gmail.com.

А. В. ПОНОМАРЕНКО, В. Е. ВЕДЬ, К. А. ГОРБУНОВ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co_3O_4 НА СТЕПЕНЬ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ

Каталитическая очистка газовых выбросов в атмосферу от предприятий топливно-энергетического комплекса и транспортных средств является на сегодняшний день наиболее эффективным средством защиты окружающей среды и здоровья человека от воздействия токсичных газообразных примесей. Описан способ синтеза каталитически активных центров Co_3O_4 на поверхности керамического насыпного корундового носителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фракции 3-4 мм, на которых происходит процесс нейтрализации вредных газовых выбросов. Исследовано влияние температуры, при которой формируются каталитически активные соединения Co_3O_4 в процессе термического разложения кристаллогидрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на степень конверсии газообразных примесей. В результате рентгеновского фазового анализа установлено, что при повышении температуры синтеза каталитического нейтрализатора поверхностные соединения Co_3O_4 на носителе агломерируются. Такая агломерация является мерой упорядоченности структуры каталитически активных центров. Экспериментальные исследования полученных образцов показали, что активность каталитического преобразователя в реакции термокаталитической деструкции паров бензола с ростом температуры его формирования снижается. Влияние величины поверхностной концентрации на корундовом носителе каталитически активных центров Co_3O_4 на значение степени очистки газовых выбросов рассмотрено при протекании процесса гетерогенного катализа во внешнедиффузионной области. Экспериментально установлено, что такое влияние описывается уравнением адсорбции Френдлиха.

Ключевые слова: очистка газовых выбросов, оксиды переходных металлов, каталитически активные центры, массоперенос, каталитическая активность.

Г. В. ПОНОМАРЕНКО, В. Є. ВЕДЬ, К. О. ГОРБУНОВ

ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ СПЛУК Co_3O_4 НА СТУПІНЬ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ ГАЗОВИХ ДОМІШОК

Каталітична очистка газових викидів в атмосферу від підприємств паливно-енергетичного комплексу та транспортних засобів є на сьогоднішній день найбільш ефективним засобом захисту навколишнього середовища та здоров'я людини від впливу токсичних газоподібних домішок. Описаний спосіб синтезу каталітично активних центрів Co_3O_4 на поверхні керамічного насипного корундового носія $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фракції 3-4 мм, на яких відбувається процес нейтралізації шкідливих газових викидів. Досліджено вплив температури, за якої на поверхні корундового носія формуються каталітично активні сполуки у процесі термічного розкладання кристалогідрату $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на ступінь конверсії газоподібних домішок. За результатами рентгеновського фазового аналізу встановлено, що при зростанні температури синтезу каталітичного нейтралізатора поверхневі сполуки Co_3O_4 на носії агломеруються. Така агломерація є мірою упорядкування структури каталітично активних центрів. Експериментальні дослідження отриманих зразків показали, що активність каталітичного перетворювача у реакції термокаталітичної деструкції парів бензолу зі зростанням температури його формування знижується. Вплив величини поверхневої концентрації каталітично активних центрів Co_3O_4 на значення ступеню очистки газових викидів розглянуто під час протікання процесу гетерогенного каталізу у зовнішньодифузійній області. Експериментально встановлено, що такий вплив описується рівнянням адсорбції Френдліха.

Ключові слова: очистка газових викидів, оксиди перехідних металів, каталітично активні центри, масоперенос, каталітична активність.

A. PONOMARENKO, V. VED, K. GORBUNOV

INFLUENCE OF FORMATION CONDITIONS OF THE SURFACIAL CATALYTICALLY ACTIVE Co_3O_4 COMPOUNDS ON THE DEGREE OF TOXIC GAS EMISSIONS NEUTRALIZATION

The catalytic purification of industrial plant and transport exhaust gases is present day the most effective mean to protect the environment and human health from toxic gas impurities exposure. A method of the Co_3O_4 catalytically active centers synthesis is described on the surface of a ceramic bulk corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ carrier (3.4 mm corundum fraction), there is a process of neutralizing harmful gas emissions. The influence of temperature is investigated when Co_3O_4 catalytically active compounds are formed during the thermal decomposition of the crystalline hydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the conversion degree of vapor toxic impurities. Diffraction patterns made it possible to determine that the surface compound of Co_3O_4 on corundum agglomerates with growth of temperature. This agglomeration is a ordering measure of the catalytically active centers structure. It has been found experimentally that than higher is the heat treatment temperature, the more sophisticated and aggregative become formed compounds. The influence of surface concentration of the catalytically active centers on the value of purification degree during the heterogeneous catalytic process in the external diffusion region was studied. This influence is described by the Freundlich adsorption equation.

Keywords: gas emissions, transition-metal oxides, catalyst active centers, mass transfer, catalytically activity.

Актуальность работы. Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и транспортных средств является на сегодняшний день наиболее эффективным средством защиты окружающей среды и здоровья человека от воздействия токсичных газообразных примесей. Неуклонное развитие промышленности и средств передвижения привело к тому, что выпуск катализаторов для природоохран- ных целей стало опережать производство катализаторов для химической отрасли и нефтепереработки [1].

Традиционно в нейтрализаторах отходящих газов автотранспорта и технологических установок ис-

пользуются металлы платиновой группы. Однако их высокая стоимость способствует более широкому использованию для производства катализаторов на основе переходных металлов [2, 3].

Каталитически активные центры, на которых происходит процесс конверсии токсичных газовых выбросов, формируются на керамических [4] либо на металлических носителях [5]. Керамические носители обладают рядом преимуществ по сравнению с металлическими, а именно: более высокой температурой применения, стойкостью по отношению к эрозийно- му воздействию агрессивных компонентов, коррози-

© Г. В. Пономаренко, В. Е. Веды, К. О. Горбунов, 2018

онной устойчивостью. Этому в наибольшей степени отвечают керамические носители катализаторов, в состав которых входит преимущественно оксид алюминия [6], обладающий амфотерными свойствами [7].

Цель исследования. В работах [8, 9] исследованы каталитические свойства активных центров оксидов 3d- и 4d-переходных металлов на корундовом носителе в реакции термокаталитической деструкции паров углеводородов. Экспериментально установлено, что наибольшая степень конверсии паров углеводородов достигается в системе $\text{Co}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Логическим продолжением этих работ является данное исследование, в котором изучено влияние температуры формирования поверхностных каталитически активных соединений Co_3O_4 на носителе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунде на степень каталитической конверсии токсичных газовых примесей.

Основная часть. В работах [10, 11], определены температуры протекания процесса термической деструкции ряда соединений кобальта. Так, при разложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ температура окончания обезвоживания и начала разложения азотнокислой соли соответствует 215–225 °С, а завершается стадия разложения при 285 °С [11]. Согласно исследованию [10], полное разложение кристаллогидрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит при температуре 320 °С. Данные работ [10,11] использованы для определения рациональной температуры формирования наиболее эффективного кобальтсодержащего катализатора на поверхности оксида алюминия.

Образцы для экспериментальных исследований изготовлены путем пропитки носителя – корунда фракции 3–4 мм водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и окончательной термообработкой при температурах 400, 450, 550 и 650 °С в течение одного часа.

Идентификация фазового состава сформированных таким образом активных центров на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проведена с использованием дифрактометра ДРОН-2.0. Получен ряд дифрактограмм для каждой температуры формирования поверхностного каталитического соединения. Анализ полученных данных показал, что при всех исследуемых температурах формирования поверхностное соединение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подверглось разложению с образованием на поверхности корунда Co_3O_4 (рис. 1).

Обработка полученных в результате рентгеновского фазового анализа дифрактограмм позволила рассчитать размер областей когерентного рассеяния, которые определяют размеры формирующихся кристаллов, по формуле

$$L = \frac{\lambda}{B_{1/2} \cdot \cos \nu},$$

где λ – длина волны использованного излучения; $B_{1/2}$ – ширина на половине высоты дифракционного отражения на малых углах; ν – угол отражения.

Размеры кристаллов новообразований на корунде соответствующие их температурам формирования приведены в табл. 1.

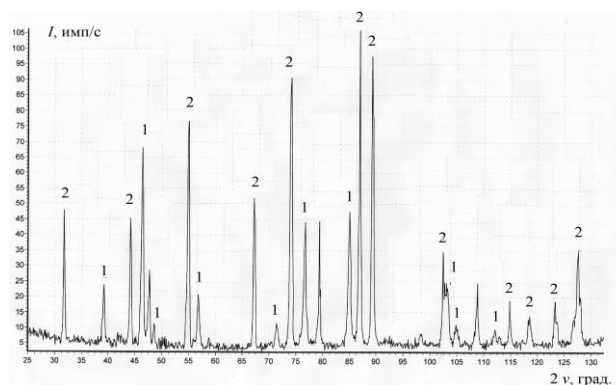


Рис. 1 – Дифрактограмма образцов покрытий на корунде: 1 – пики, соответствующие Co_3O_4 ; 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1 – Размер области когерентного рассеяния при исследуемых температурах формирования катализаторов

Температура формирования катализатора, °С	Размер области когерентного рассеяния, нм
400	20
450	21
550	26
650	29

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что с ростом температуры поверхностные соединения Co_3O_4 на корунде в определенной степени агрегируются. Такая агрегация, по нашему мнению, является мерой упорядоченности структуры каталитически активных центров – чем выше температура термообработки, тем более совершенными и укрупненными становятся новообразования формируемого соединения.

Зависимости степени конверсии токсичных газовых выбросов от упорядоченности структуры каталитически активных центров Co_3O_4 на корунде исследовалась в кварцевом реакторе [12] в реакции термокаталитической деструкции паров бензола (рис. 2).

x, %

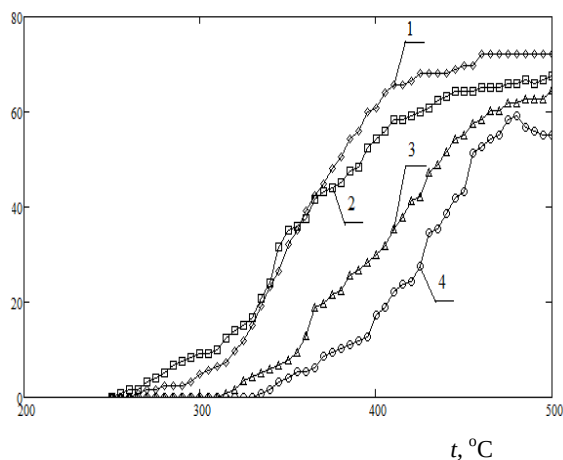


Рисунок 2 – Температурные зависимости степени каталитической конверсии бензола на катализаторах состава $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сформированных при температурах, °С: 400 (1), 450 (2), 550 (3), 650(4)

Анализ результатов экспериментов, представленный рис. 2, позволил установить, что с ростом температуры формирования катализатора на носителе его каталитическая активность снижается. Тем самым получено подтверждение результатов, представленных в работе [13], о том, что катализ легче осуществляется на дефектных, несовершенных кристаллах.

Влияние поверхностного содержания катализатора Co_3O_4 на корундовом носителе определялось при протекании гетерогенно-каталитического процесса во внешнедиффузионной области. В работе [14] предложено выражение (1), показывающее зависимость величины коэффициента массоотдачи β от параметров исследуемого процесса

$$\beta = \frac{V_p}{t_k \cdot S_k} \cdot \ln \left(\frac{C_0^{C_6H_6}}{C_k^{C_6H_6}} \right), \quad (1)$$

где V_p – объем реактора с навеской катализатора, м^3 ; S_k – площадь катализатора, м^2 ; t_k – время контакта газового потока с поверхностью катализатора, с; $C_0^{C_6H_6}$ и $C_k^{C_6H_6}$ – концентрации углеводородов в газовом потоке до начала реакции и на выходе из реактора, мг/м^3 , соответственно.

Из выражения (1) следует, что коэффициент массоотдачи непосредственно не зависит от концентрации катализатора на поверхности носителя. Однако в действительности количество активных центров на поверхности носителя определяет концентрацию вещества на выходе из реактора – $C_k^{C_6H_6}$, входящую в выражение (1). Таким образом, одним из параметров влияния на процессы массоотдачи в реакции гетерогенного катализа в газовом потоке является поверхностная концентрация каталитически активных элементов на твердом носителе.

Влияния поверхностной концентрации Co_3O_4 на процесс термокаталитической деструкции паров бензола на катализаторах $\text{Co}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучено в [15]. На рис. 3 представлено сравнение расчетных значений коэффициентов массоотдачи по уравнениям адсорбции Френдлиха и Ленгмюра с экспериментальными значениями β , полученными по выражению (1).

Анализ данных на рис. 3 позволил заключить, что зависимость процесса массоотдачи от поверхностной концентрации Co_3O_4 на корунде в реакции термокаталитической конверсии паров бензола описывается моделью адсорбции Фрейндлиха.

Выводы. Результаты проведенного исследования позволили установить влияние температуры формирования каталитически активных центров на поверхности носителя на величину степени конверсии газообразных токсичных примесей. Установлено, что повышение температуры формирования Co_3O_4 на корунде приводит к снижению каталитической активности нейтрализатора за счет образования на поверхности носителя более крупных, упорядоченных структур менее активных в процессе катализа. Рассмотрено влияние величины поверхностной концен-

трации каталитически активного соединения Co_3O_4 на достигаемую степень каталитической очистки при протекании гетерогенно-каталитического процесса во внешнедиффузионной области. Показано, что такое влияние описывается уравнением адсорбции Френдлиха.

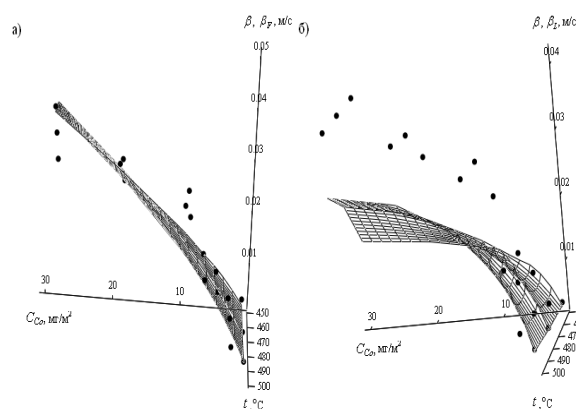


Рисунок 3 – Сравнение значений β , полученных по экспериментальным данным (точки) со значениями β_F и β_L , полученными при использовании уравнения Френдлиха (а) и уравнения Ленгмюра (б)

Список литературы

- Бочкарев В. В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды / Бочкарев В.В. – Томск: ТПУ, 2012. 320 с.
- Pintar A. TPR, TPO and TPD examinations of $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ – γ mixed oxides prepared by co-precipitation, by sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis / A. Pintar, J. Batista, S. Hovevar // J. Coll. Interface Sci. – US: Academic Press. 2005. 285. P. 218–231.
- Avgouropoulos G. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO_2 -x catalysts for the selective oxidation of CO / G. Avgouropoulos, T. Loannides, H. Matralis. // Applied Catalysis B: Environmental. Netherlands: Elsevier BV. 2006. V. 56. P. 87–93.
- Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов / Дзисько В.А. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.
- Соловьев Г. И. Каталитический нейтрализатор с металловолоконным катализатором для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Г. И. Соловьев, А. А. Климаш, В. В. Гончаров // Экологические и ресурсосбережение. Киев: Институт газа НАН Украины. 2008. № 5. С. 44–49.
- Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / Неймарк И.Е. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
- Solsona B. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts / B. Solsona B., Th.E. Davies, T. Garcia // Appl. Catal. B., 2008, V. 84. P. 176–184.
- Пономаренко А. В. Каталитические свойства оксидов 3d- и 4d-переходных элементов / В. Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Питання хімії та хімічної технології. Дніпропетровськ: УДХТУ. 2012. № 3. С. 104–108.
- Пономаренко Г. В. Неізотермічна кінетика деструкції водних розчинів азотнокислих солей / В. Є. Ведь, Г. В. Пономаренко Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [текст]: матеріали XVII Міжнар. наук.-практ. конф., 2009 р. Харків: у 2 ч. Ч. 2 / оргкомітет: Л. Л. Товажнянський (голова). Харків: НТУ «ХПІ», 2009. С. 39.
- Корзанов В. С. Исследование термического поведения соединений кобальта / В. С. Корзанов, А. А. Кетов // Вестник Пермского университета. Химия. Пермь: ПУ. 2012. Вып. 2 (6). С. 48–54.
- Стась Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии. – Томск. ТПУ. 2011. 84 с.
- Пономаренко А. В. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки га-

- зов / С. В. Краснокутський, В. А. Коций, В. Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Інтегровані технології та енергозбереження [текст]. Міжнар. наук.-практ. конф ІТЕ – 2013, Харків – оргкомітет : Л. Л. Товажнянський (голова). Харків: НТУ «ХПІ». 2013. С. 82–86.
13. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. / Чукин Г. Д. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
 14. Пономаренко А. В. Определение коэффициента массоотдачи в оформлении гетерогенно-каталитических процессов / В. Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: «Технологічний центр». 2014. №2/6(68). С. 42–46.
 15. Пономаренко А. В. Влияние поверхностной концентрации катализатора на интенсификацию процесса массоотдачи в реакции термokatалитической деструкции бензола / В.Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ». 2013. № 3. С. 45–50.
 7. Solsona B. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. B. Solsona B., Th.E. Davies, T. Garcia. Appl. Catal. B., 2008, V. 84. P. 176–184.
 8. Ponomarenko A. V. Kataliticheskie svoystva oksidov 3d- i 4d- perehodnykh elementov. V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Pitannya himiyi ta himichnoyi tehnologiyi. Dnipropetrovsk: UD-HTU. 2012. #3. P. 104–108.
 9. Ponomarenko G. V. Neizotermichna kinetika destruktivnoy vodnih rozchyniv azotnokisliv soley. V. E. Ved, G. V. Ponomarenko Informatsiyi tehnologiyi: nauka, tehnika, tehnologiya, osvita, zdorov'ya [tekst]: materialy VII Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 2009 y. Harkiv: u 2 ch. Ch. 2. orgkomitet : L.L. Tovazhnyanskiy (golova). Harkiv : NTU «HPI», 2009. P. 39.
 10. Korzanov V. S. Issledovanie termicheskogo povedeniya soedineniy kobalta. V. S. Korzanov, A. A. Ketov. Vestnik Permskogo universiteta. Himiya. –Perm: PU. 2012. Vyip. 2 (6). P. 48–54.
 11. Stas N. F. Spravochnik po obschey i neorganicheskoy himii. – Tomsk. TPU. 2011. 84 p.
 12. Ponomarenko A. V. Stend dlya izucheniya kineticheskikh i gazodinamicheskikh parametrov kataliticheskikh protsessov oshistki gazov. E. V. Krasnokutskiy, V. A. Koschiy, V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya [tekst]. Mizhnar. nauk.-prakt. konf ITE – 2013, Harkiv – orgkomitet: L. L. Tovazhnyanskiy (golova). Harkiv: NTU «HPI». 2013. P. 82–86.
 13. Chukin G.D. Stroenie oksida alyuminiya i katalizatorov gidroobesservaniya. Mehanizmyi reaksiiy. Chukin G.D. M.: Tipografiya Paladin, ООО «Printa», 2010. 288 p.
 14. Ponomarenko A. V. Opredelenie koeffitsienta masso-otdachi v oformlenii geterogenno-kataliticheskikh protsessov. V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Shidno-Evropeyskiy zhurnal peredovih tehnologiy. Harkiv: «Tehnologichniy tsentr». 2014. #2/6(68). P. 42–46.
 15. Ponomarenko A. V. Vliyanie poverhnostnoy kontsentratsii katalizatora na intensifikatsiyu protsessa massootdachi v reaksii termokatalticheskoy destruktivnoy benzola. V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. Harkiv: NTU «HPI». 2013. # 3. P. 45–50.

References (transliterated)

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Пономаренко Ганна Володимирівна (Пономаренко Анна Владимировна, Ponomarenko Anna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: khpannap@gmail.com.

Ведь Валерій Євгенович (Ведь Валерий Евгеньевич, Ved Valery) – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: valeriy.e.ved@gmail.com.

Горбунов Костянтин Олександрович (Горбунов Константин Александрович, Gorbunov Kostiantyn) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: gor.kona2016@gmail.com.

Надійшла (received) 31.07.2018

К. О. ГОРБУНОВ, О. В. ГОРБУНОВА, В. М. СОЛОВЕЙ, Г. В. ПОНОМАРЕНКО

МОДЕРНІЗАЦІЯ ЕНЕРГО-ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ ПАСТЕРИЗАЦІЇ ЯБЛУЧНОГО СОКУ

В даній роботі буде розглянуто технологічну схему процесу пастеризації яблучного соку. Розглянуто питання модернізації існуючої технологічної схеми процесу пастеризації. А саме, отримана вдосконалена енерго-функціональна схема комбінованого типу з повною рекуперацією теплоти. Визначено значення техніко-економічних показників. Проведено порівняльний аналіз отриманої схеми зі схемою з додатковим охолоджувачем. Холодильна машина працює за комбінованим типом, тобто з одночасним виробленням тепла та холоду для потреб виробництва, тому є ефективнішою, ніж холодильна система з додатковим охолоджувачем, проте має компресор, електричну потужністю 173 кВт та теплообмінне обладнання більшої потужності. Варіант схемного рішення комбінованого типу може бути прийнятним для впровадження для тих підприємств, де окрім пастеризації технологічних потоків необхідна велика кількість гарячої води з температурним потенціалом до 90 °С. Обидва схемні рішення, що були розроблені та проаналізовані є концептуальними і в процесі проектування та впровадження можуть корегуватися з точки зору енергоефективності та основних техніко-економічних показників та можуть використовуватися при проектуванні нових виробництв, де є пастеризаційно-охолоджувальні процеси та при реконструкції старих підприємств з метою підвищення їх енергоефективності.

Ключові слова: холодильна машина, холодоагент, утиліта, пінч-аналіз, енерготехнології.

К. А. ГОРБУНОВ, О. В. ГОРБУНОВА, В. Н. СОЛОВЕЙ, А. В. ПОНОМАРЕНКО

МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭНЕРГО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ПАСТЕРИЗАЦИИ ЯБЛОЧНОГО СОКА

В данной работе рассмотрена технологическая схема процесса пастеризации яблочного сока.

Холодильная машина является комбинированного типа, то есть с одновременной выработкой тепла и холода для нужд производства. Поэтому она более эффективна, чем холодильная система с дополнительным охладителем, однако имеет компрессор, электрической мощностью 173 кВт и теплообменное оборудование большей мощности. Вариант схемного решения комбинированного типа может быть приемлем для внедрения в тех предприятиях, где кроме пастеризации технологических потоков необходимо большое количество горячей воды с температурным потенциалом до 90 °С. Оба схемных решения, которые были разработаны и проанализированы, являются концептуальными и в процессе проектирования и внедрения могут корректироваться с точки зрения энергоэффективности и основных технико-экономических показателей. Также они могут быть использованы при проектировании новых производств, где есть пастеризационно-охлаждающие процессы и при реконструкции старых предприятий с целью повышения их энергоэффективности.

Ключевые слова: холодильная машина, утилиты, пинч-анализ, энерготехнологии.

GORBUNOV K., GORBUNOVA O., SOLOVEJ V., PONOMARENKO A.

MODERNIZATION OF THE ENERGY-FUNCTIONAL SCHEME OF THE PASTEURIZATION PROCESS OF APPLE JUICE

This paper describes the technological scheme of apple juice pasteurization process are considered. The issues of modernization of the existing technological scheme of apple juice pasteurization process are considered. Namely, an improved energy-functional scheme of a combined type with complete heat recovery was obtained. The value of technical and economic indicators is determined. A comparative analysis of the received scheme with the scheme with an additional cooler was carried out. The chilling machine is a combined type, ie, with simultaneous working out of heat and cold for the needs of production. Therefore, it is more efficient than the refrigeration system with an additional cooler, however, it has a compressor with an electrical power of 173 kW and heat exchange equipment of greater power. A variant of a circuit solution may be suitable for implementation in those enterprises where, in addition to pasteurization of process streams, a large amount of hot water with a temperature potential of up to 90 °C is required. Both circuit solutions that have been developed and analyzed are conceptual and can be adjusted in terms of energy efficiency and basic technical and economic indicators in the design and implementation process. They can also be used in the design of new industries, where there are pasteurization and cooling processes and in the reconstruction of old enterprises in order to improve their energy efficiency.

Keywords: chilling machine, cooling agent, utility, pinch analysis, energy technology

Вступ. У зв'язку із зростанням цін на енергоносії і необхідністю зниження викидів в навколишнє середовище все більш актуальною стає необхідність розробки нових типів апаратів та установок, що дозволяють скоротити споживання енергоресурсів. Зменшення енергоспоживання при проведенні технологічних процесів може бути досягнуто кількома шляхами:

1. Оптимізація компонування існуючих установок без зміни конструкції (пошук оптимальних габаритних розмірів, нових конструкційних матеріалів, взаємного розташування вузлів і т.д.)

2. Заміна окремих компонентів установки на більш енергоефективні, без істотних конструктивних змін щодо самої установки.

3. Розробка нових схемних рішень на основі існуючих вузлів.

4. Використання інших джерел енергії, в тому числі нетрадиційних.

Найменш трудомісткими і найбільш результативними, з точки зору співвідношення питомих витрат на модернізацію і отриманий ефект, є другий і третій шляхи. При цьому немає необхідності в повному переоснащенні виробництва.

Така ж картина спостерігається і в харчовій галузі. Аналіз технічного рівня виробничих процесів багатьох галузей харчової промисловості вказує на типовість структури енергоспоживання підприємств. Теплота до процесів підводиться гарячими утилітними

потоками, а відводиться холодними. Деякі процеси вимагають охолодження технологічних потоків до досить низьких температур. Це може бути забезпечено тільки низькотемпературними холодильними утилітами, що генеруються в холодильних установках [1, 3–6].

Ціль та задачі дослідження. В даній роботі буде розглянуто технологічну схему процесу пастеризації яблучного соку та запропоновано метод її вдосконалення.

В роботі [7] була розглянута можливість інтегрувати в систему пастеризації сучасну холодильну машину, яка дозволить нам виключити використання зовнішніх гарячих утиліт та мінімізувати навантаження на зовнішні холодні утиліти. В якості модернізації було запропоновано технічне рішення, що використовує холодильну машину з додатковим охолоджувачем. Доцільність використання цього схемного рішення підтверджена відповідними техніко-економічними розрахунками [7].

Однак доцільним, на думку авторів, є й продовження досліджень в цьому напрямку.

Тому, в якості альтернативної технологічній схемі пастеризації яблучного соку пропонується розглянути схему з повною рекуперацією та зробити порівняння зі схемою з додатковим охолоджувачем [7].

Загальна частина. Енерго-функціональна схема чотирьохсекційного пластинчатого теплообмінника для пастеризації яблучного соку представлена на рис. 1.

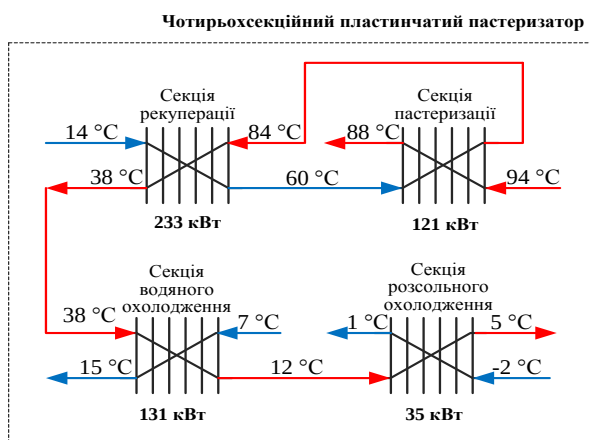


Рис. 1 – Енерго-функціональна схема чотирьохсекційного теплообмінника для пастеризації яблучного соку

У пластинчастому пастеризаторі за ходом руху рідини, яка оброблюється (за секціями), здійснюються такі процеси:

- часткове нагрівання початкового продукту теплою пастеризованого продукту (секція рекуперації теплоти);
- нагрівання продукту гарячою водою або паром до заданої температури (секція пастеризації);
- охолодження вихідного продукту з передачею теплоти продукту, який надходить на нагрівання (секція рекуперації теплоти);
- охолодження продукту холодною водою (секція охолодження водою);

– охолодження продукту розсолем (секція охолодження розсолем).

Виходячи з того, що температури потоків ми отримуємо зі схеми, масова витрата соку становить $G = 5$ т/год, теплоємність соку $C_p = 3,64$ кДж/кг·К, теплоємність води $C_p = 4,19$ кДж/кг·К та розсолу $C_p = 3,33$ кДж/кг·К, ми можемо обчислити теплове навантаження потоків, потокову теплоємність та величину гарячих та холодних утиліт за допомогою формули теплового балансу (1):

$$\Delta H = G \cdot C_p \cdot \Delta T, \quad (1)$$

де G – масова витрата рідини, кг/с; C_p – питома теплоємність рідини, кДж/кг·К; ΔH – різниця температур на вході та виході теплообмінника, °С.

З розрахунків ту гарячої та холодної води $G_{ТВ} = 17388$ т/год, $G_{ХВ} = 8687$ т/год та масову витрату розсолу, яка становить $G = 12755$ т/год.

Зобразимо дану схему у вигляді сіткової діаграми та позначимо на ній отримані величини (рис. 2).

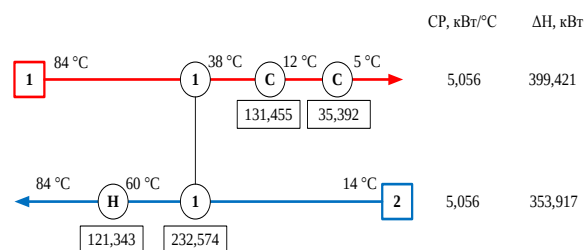


Рис. 2 – Сіткова діаграма чотирьохсекційного теплообмінника для пастеризації яблучного соку

Вхідні дані для виконання роботи: $t_0 = -10$ °С; $t_k = 88$ °С; $t_{вс} = -5$ °С; $t_n = 2$ °С; масова витрата яблучного соку $G = 5$ т/год; питома теплоємність яблучного соку $C_p = 3,64$ кДж/кг·К; початкова температура соку $T = 14$ °С; температура пастеризації соку $T = 84$ °С, цільова кінцева температура соку $T = 5$ °С.

Робочий режим холодильної установки характеризується температурами кипіння t_0 , конденсації t_k , переохолодження (рідкого хладагента перед регулюючим вентилем) t_n , всмоктування (пара на вході в компресор) $t_{вс}$.

Температуру кипіння хладагента приймають залежно від температури повітря в охолодженому об'єкті. При безпосередньому охолодженні температура кипіння зазвичай на 7–10 °С нижче за температуру повітря в камері.

Температура конденсації в конденсаторах, що охолоджуються водою, залежить від температури і кількості води, що подається. Оптимальною можна рахувати температуру конденсації, яка на 3–5 °С вище за температуру води, що відходить з конденсатора.

Температура переохолодження хладагента перед регулюючим вентилем вище за температуру води, що подається в переохолоджувач, на 3–5 °С.

Для виключення вологого ходу компресора пар перед компресором перегрівається. У машинах перегрів може бути отриманий або безпосередньо у

випарнику, якщо його заповнення регулюється перегрівом пари, або в трубопроводі на шляху до компресора в результаті притоки тепла від зовнішнього середовища.

Після вибору робочого режиму визначають параметри хладагента. Слід визначати всі параметри

всіх точок циклу як вузлових, так і проміжних, що дозволить визначити параметри, які можуть бути необхідні для подальших розрахунків.

Цикл холодильної машини в одній з термодинамічних діаграм стану представлено на рис. 3.

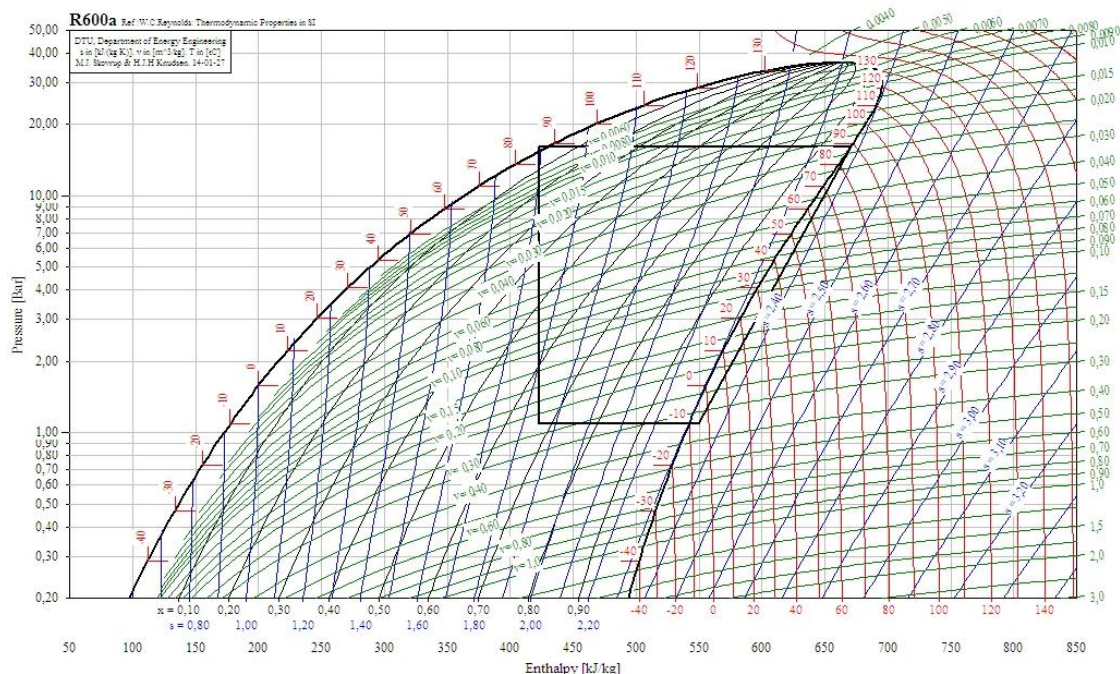


Рис. 3 – Зображення циклу одноступінчатого стиснення

Таблиця 1 – Результати після розрахунку холодильного циклу

Номер точки	T , °C	p , бар	v , м ³ /кг	i , кДж/кг	s , кДж/кг·К	Стан
1	-5	1,090	0,338	549,925	2,3314	Суха насичена пара
2	88,194	16,019	0,0233	670,758	2,3820	Перегріта пара
3	88,194					Перегріта рідина
4	86	1,090	0,0021	422,751	1,662	Переохолоджена рідина
5	-10		0,212		1,802	Насичена пара
6	-5		0,338	549,925	2,3314	Суха насичена пара

Визначені параметри хладагента наведені в табл. 1.

В процесі розрахунку слід визначити:

- об'ємну продуктивність компресора;
- навантаження на випарник;
- електричну потужність компресора;
- тепловий потік в конденсаторі (для розрахунку і підбору його).

У даній роботі розглядаються дві схеми холодильної машини, тому проводиться тепловий розрахунок обох варіантів схем. Результати обчислень зведені до таблиць 2 та 3.

Результатами досліджень у роботі [7] було розрахунок навантаження та побудова сіткової діаграми (рис. 4).

Таким чином, за розрахунками маємо тільки холодні утиліти з навантаженням 55,615 Вт. Тобто, для того, щоб переохолодити вже пастеризований сік з 16 °C до 5 °C треба підвести додатковий охолоджувач потужністю 55,615 кВт. А для цього потрібно викори-

стовувати, наприклад, розсоли, які мають досить низьку температуру і не знайдуть собі широкого застосування на виробництві. Проте в даній системі використовується компресор з невеликою електричною потужністю 10 кВт.

Таблиця 2 – Результати теплового розрахунку холодильної машини з додатковим охолоджувачем

Параметр, одиниці вимірювання	Значення
Питома холодопродуктивність, кДж/кг	127,173
Питома робота стиснення в компресорі, кДж/кг	120,834
Питома теплота, що відводиться від конденсатору, кДж/кг	248,007
Холодильний коефіцієнт	1,05
Тепловий потік в конденсаторі, кВт	20,224
Масова витрата хладагента, кг/с	0,082
Навантаження на випарник, кВт	10,370
Об'ємна продуктивність компресору, м ³ /с	0,0275
Електрична потужність компресору, кВт	9,854

Таблиця 3 – Результати теплового розрахунку холодильної машини з повною рекуперацією

Параметр, одиниці вимірювання	Значення
Питома холодопродуктивність, кДж/кг	127,173
Питома робота стиснення в компресорі, кДж/кг	120,834
Питома теплота, що відводиться від конденсатору, кДж/кг	248,007
Холодильний коефіцієнт	1,05
Тепловий потік в конденсаторі, кВт	353,917
Масова витрата хладагента, кг/с	1,427
Навантаження на випарник, кВт	181,482
Об'ємна продуктивність компресору, м ³ /с	0,483
Електрична потужність компресору, кВт	172,435

Для другого варіанту схемного рішення з повною рекуперацією тепла конденсації хладагенту була розглянута енерго-функціональна схема з холодильною машиною, яка підібрана під технологічні параметри даної системи пастеризації. Навантаження конденсатора холодильної машини дорівнює тепловому навантаженню на нагрів потоку яблучного соку від 14 °С до 84 °С. Відповідно цьому розраховується вся холодильна машина. Для того, щоб ця система працювала без використання зовнішніх гарячих та холодних утиліт ми додаємо ще один потік технічної води, яка нагрівається з 15 °С до 80 °С в рекуперативному теплообміннику (рис. 5). Потік має теплову потужність

217,939 кВт та потокову теплоємність 3,345 кВт/°С. В рекуперативному теплообміннику вода охолоджує потік яблучного соку з 84 °С до 41 °С.

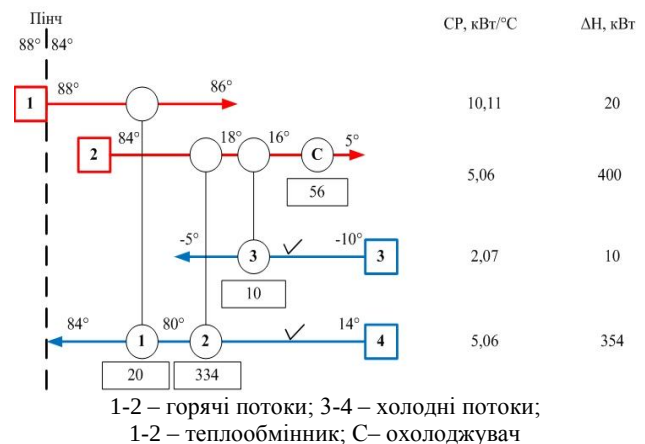


Рис. 4 – Сіткова діаграма роботи холодильної машини з додатковим охолоджувачем

Подальше охолодження до цільової температури здійснюється в випарнику. Гаряча технічна вода може накопичуватися в тепловому баку-акумуляторі та далі йти на технологічні потреби, в систему опалення, гарячого водопостачання та ін.

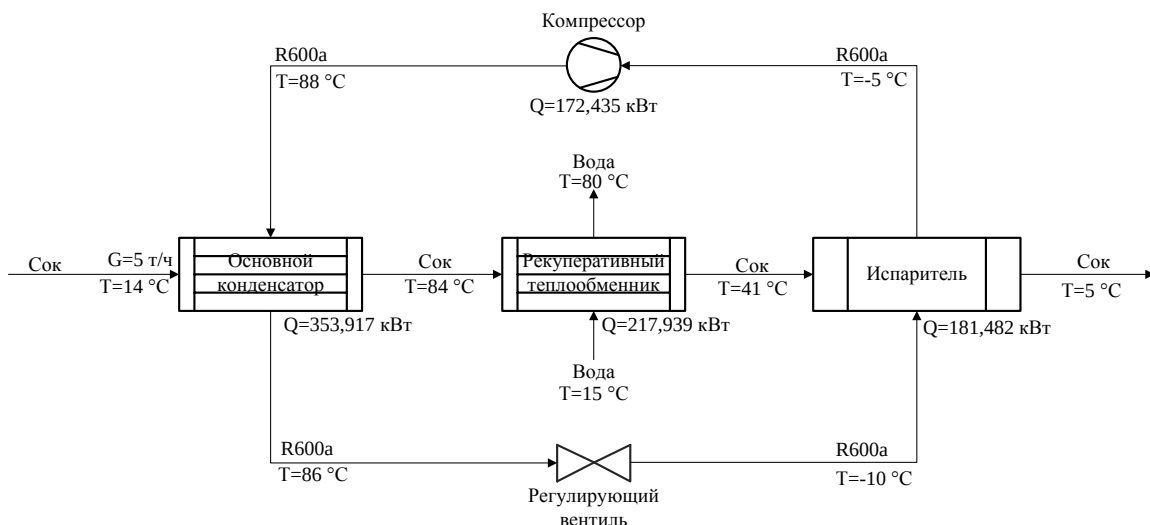


Рисунок 5 – Енерго-функціональна схема холодильної машини з повною рекуперацією

Холодний потік отримує номер 5, що не змінить загальну нумерацію потоків. Вся нова інформація систематизована та зведена до таблиці 4.

Побудуємо складові криві технологічних потоків і визначимо цільові енергетичні значення утиліт.

Намалюємо два гарячі потоки на температурно-ентальпійній площині окремо один від одного. Їх початкові і кінцеві температури зараз ділять температуру вісь на інтервали [11].

Гарячі теплові потоки, що відображені окремо, наведені на рис. 6.

Аналогічно для трьох холодних потоків (рис. 7).

Таблиця 4 – Доповнені потокові дані для процесу

№ потоку	Назва потоку	Тип потоку	T _s , °С	T _r , °С	CP, кВт/°С	ΔH, кВт
1	Конденсація ізобутану	Гар.	88	86	176,959	-353,917
2	Охолодження соку	Гар.	84	5	5,056	-399,421
3	Випаровування ізобутану	Хол.	-10	-5	36,296	181,482
4	Пастеризація соку	Хол.	14	84	5,056	353,917
5	Вода на технологію	Хол.	15	80	3,353	217,939

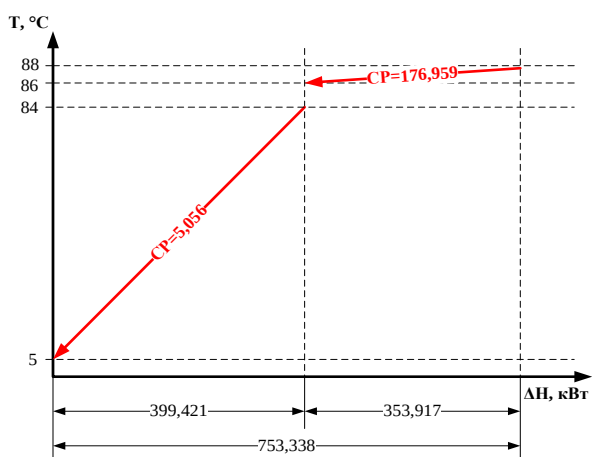


Рис. 6 – Гарячі теплові потоки, які відображені окремо

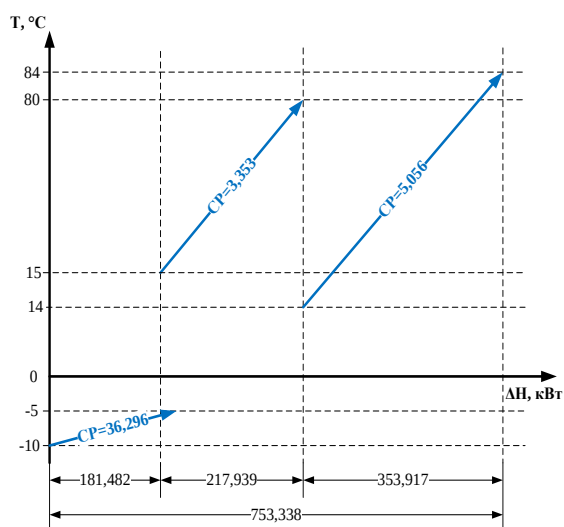


Рис. 7 – Холодні теплові потоки, які відображені окремо

На температурно-ентальпійній діаграмі виконуємо спільне зображення гарячої і холодної складових кривих. Зрушуємо потоки уздовж ентальпійної осі так, щоб забезпечити рівність $\Delta T_{\min} = 4^\circ\text{C}$ (рис. 8), тобто мінімальну відстань між складеними кривими уздовж температурної осі.

Локалізація пінча на температурах холодних потоків дорівнює $T_{C_{\text{пінч}}} = 88^\circ\text{C}$ та гарячих – $T_{H_{\text{пінч}}} = 84^\circ\text{C}$.

Сумісне зображення гарячих і холодних складових кривих дозволяє набути цільових енергетичних значень для гарячих і холодних енергоносіїв.

Область перекриття кривих уздовж осі абсцис визначає кількість теплоти, яке може бути передане вертикально від гарячих потоків, що містяться в цій частині гарячої складової кривої, холодним потокам, які містять холодна складова крива. Розташування складових кривих на Т-Н діаграмі (тобто монотонне зниження гарячої складової кривої і монотонне зростання холодної складової кривої) завжди призводить до максимального перекриття, а, отже, і до максимальної рекуперації теплової енергії для задано-

го $\Delta T_{\min}$. У даному випадку для $\Delta T_{\min} = 4^\circ\text{C}$ максимальна рекуперація теплоти $Q_{\text{REC}} = 753,338$ кВт.

На складових кривих відсутні зовнішні гарячі та холодні утиліти. Відсутність холодних утиліт ми компенсували додатковим потоком технічної води. Нагрів та охолодження потоків здійснюється за рахунок функціонування холодильної машини, енергія підводиться до системи при споживанні електричної енергії компресором. Споживання електричної енергії не відображено на складових кривих, але воно враховується при усіх техніко-економічних розрахунках.

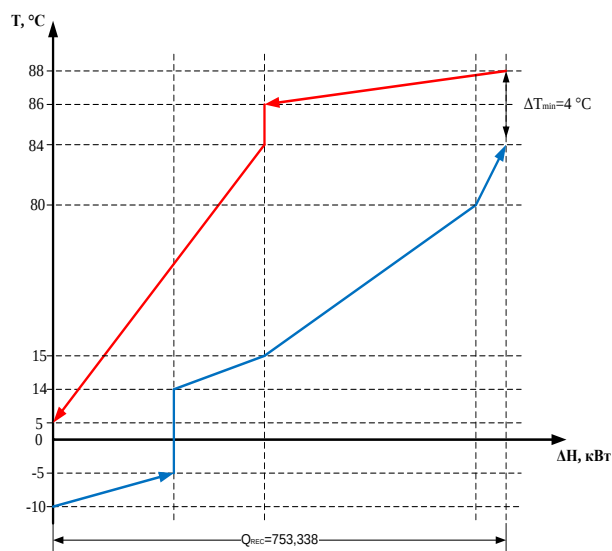
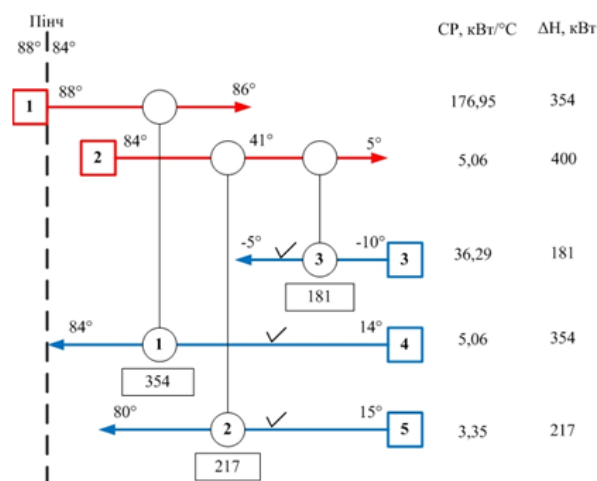
Рис. 8 – Зрушені складові криві гарячих та холодних потоків на $\Delta T_{\min} = 4^\circ\text{C}$ 

Рис. 9 – Сіткова діаграма роботи холодильної машини з додатковим охолоджувачем

Таким чином, проектування системи теплообміну закінчено. На рис 9 представлена сіткова діаграма.

Цей варіант схемного рішення може бути прийнятним для впровадження для тих підприємств, де окрім пастеризації технологічних потоків необхідна велика кількість гарячої води з температурним потенціалом до 90°C .

Обидва схемні рішення, що були розроблені та проаналізовані є концептуальними і в процесі проектування та впровадження можуть корегуватися з точки зору енергоефективності та основних техніко-економічних показників. Але ми вважаємо, що вони можуть бути використовуватися при проектуванні нових виробництв, де є пастеризаційно-охолоджувальні процеси та при реконструкції старих підприємств з метою підвищення їх енергоефективності.

Висновки. В результаті виконаної роботи була розроблена система теплообміну процесу пастеризації та охолодження яблучного соку. За розрахунками ми не маємо зовнішніх енергоносіїв, повна рекуперація теплової енергії технологічних потоків виконується трьома теплообмінними апаратами.

Холодильна машина працює за комбінованим типом, тобто з одночасним виробленням тепла та холоду для потреб виробництва, тому є ефективнішою, ніж розглянутий нами раніш варіант холодильної системи з додатковим охолоджувачем, проте має компресор, електричною потужністю 173 кВт та теплообмінне обладнання більшої потужності, ніж у попередньому варіанті системи з додатковим охолоджувачем [7].

Список літератури

1. Аверин Г. Д. Физико-технические основы холодильной обработки пищевых продуктов: Учеб-справ, пособие / Г. Д. Аверин, Н. К. Журавская, Э. И. Каухчешвили и др. – М.: Агропромиздат, 1985. 254 с.
2. Алямовский И. Г. Исследования в области холодильной технологии пищевых продуктов. / И. Г. Алямовский, Н. А. Головкин, Г. Б. Чижов // Холодильная техника. 1981. № 5. С. 53–58.

3. Бражников А. М. Инженерные расчеты процессов отвода тепла при холодильной обработке / А. М. Бражников, Э. И. Каухчешвили // Холодильная техника. 1982. № 9. С. 35–38.
4. Вейник А. И. Техническая термодинамика и основы теплотеплопередачи: Учебник. М.: Металлургиздат, 1956. 448 с.
5. Головкин Н. А. Холодильная технология пищевых продуктов: Учебник. М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1984. – 240 с.
6. Применение холода в пищевой промышленности: Справочник / Под ред. А. В. Быкова. М.: Пищевая промышленность, 1979. 151 с.
7. Горбунов К. А. Интеграция тепловых процессов в отделении пастеризации яблочного сока / Горбунов К. А., Быканов С. Н., Пугановский О. В., Гарев А. О., Горбунова О. В., Сивцов М. Р. // Интегровані технології та енергозбереження. Харків: НТУ «ХПІ». 2018. № 2. С. 43–49.

Bibliography (transliterated)

1. Averin G. D. Fiziko-tehnicheskie osnovy holodilnoy obrabotki pischevyyh produktov: Ucheb-sprav, posobie. G. D. Averin, N. K. Zhuravskaya, E. I. Kauhcheshvili i dr. – M.: Agropromizdat, 1985. 254 p.
2. Alyamovskiy I. G. Issledovaniya v oblasti holodilnoy tehnologii pischevyyh produktov. I. G. Alyamovskiy, N. A. Golovkin, G. B. Chizhov. Holodilnaya tehnika. 1981. # 5. P. 53–58.
3. Brazhnikov A. M. Inzhenerye rascheti protsessov otvoda tepla pri holodilnoy obrabotke. A. M. Brazhnikov, E. I. Kauhcheshvili. Holodilnaya tehnika. 1982. # 9. P. 35–38.
4. Veynik A. I. Tehnicheskaya termodinamika i osnovy teploperedachi: Uchebnik. M.: Metallurgizdat, 1956. 448 p.
5. Golovkin N. A. Holodilnaya tehnologiya pischevyyh produktov: Uchebnik. M.: Lyogkaya i pischevaya promyshlennost, 1984. 240 p.
6. Primenenie holoda v pischevoy promyshlennosti: Spravochnik. Pod red. A. V. Byikova. – M.: Pischevaya promyshlennost, 1979. 151 p.
7. Gorbunov K. A. Integratsiya teplovyh protsessov v otdelenii pasterizatsii yablochnogo soka. Gorbunov K. A., Byikanov S. N., Puganovskiy O. V., Garev A. O., Gorbunova O. V., Sivtsov M. R. Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. Harkiv: NTU «HPI». 2018. # 2. P. 43–49.

Надійшла (received) 23.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Горбунов Костянтин Олександрович (Горбунов Константин Александрович, Gorbunov Kostiantyn) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: gor.kona2016@gmail.com.

Пономаренко Ганна Володимирівна (Пономаренко Анна Владимировна, Ponomarenko Anna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: khpannar@gmail.com.

Соловей Валентин Миколайович (Соловей Валентин Николаевич, Solovej Valentyn) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна, e-mail: angel-live7@ukr.net.

Горбунова Ольга Володимирівна (Горбунова Ольга Владимировна, Gorbunova Olga) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри хімічної техніки і промислової екології, г. Харків, Україна; e-mail: o.gorbunova2016@gmail.com.

**О. П. ПОСПЕЛОВ, Г. В. КАМАРЧУК, М. Д. САХНЕНКО, В. О. ГУДИМЕНКО, М. В. ВЕДЬ,
І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, Ю. І. САЧАНОВА**

ТЕРНАРНИЙ СПЛАВ Co – Mo – W ЯК ЧУТЛИВИЙ МАТЕРІАЛ НАНОСТРУКТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА

Створення газових сенсорів на основі точкових контактів суттєво поширює наукові і технічні можливості покращення метрологічних параметрів чутливих елементів. В ряду цих можливостей перспективним є використання новітніх газочутливих матеріалів, зокрема, тернарних металевих сплавів. До складу тернарного сплаву Co – Mo – W входять метали, які широко відомі у газовій сенсоріці, але завдяки синергетичним ефектам, які виникають при електролітичному сплавоутворенні, варто очікувати посилення специфічних поверхневих властивостей синтезованих матеріалів. З метою розробки заходів медичної діагностики вивченню підлягала суміш газів, яку видихає людина. При дії цього біологічного матеріалу на точковий контакт, матеріалом каналу провідності якого був сплав Co – Mo – W, отримували відгуки у вигляді складних залежностей опору у часі з високим рівнем відтворюваності. Результат дає перспективу використання системи в діагностичних цілях. Другим об'єктом вивчення був газоподібний водень. Дослідження поведінки точкового контакту, створеного на базі сплаву Co – Mo – W, у середовищі цього газу дозволяють зробити висновок про можливість застосування сплаву для розробки сигналізатора вибухонебезпечних концентрацій водню. В цілому отримані дані свідчать про здатність точкових контактів на базі сплаву, який досліджувався, показувати високу чутливість як до газоподібного водню, так і до окремих хімічних речовин складних газових сумішей.

Ключові слова: тернарні сплави, газова сенсорика, точковий контакт, медична діагностика, газоподібний водень.

**А. П. ПОСПЕЛОВ, Г. В. КАМАРЧУК, Н. Д. САХНЕНКО, В. А. ГУДИМЕНКО, М. В. ВЕДЬ,
И. Ю. ЕРМОЛЕНКО, Ю. И. САЧАНОВА**

ТЕРНАРНИЙ СПЛАВ Co-Mo-W КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НАНОСТРУКТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА

Создание газовых сенсоров на основе точечных контактов существенно расширяет научные и технические возможности улучшения метрологических параметров чувствительных элементов. В ряду этих возможностей перспективным является использование новых газочувствительных материалов, в частности, тернарных металлических сплавов. В состав тернарного сплава Co – Mo – W входят металлы, которые широко известны в газовой сенсорике, но благодаря синергетическим эффектам, возникающим при электролитическом сплавообразовании, можно ожидать усиления специфических поверхностных свойств синтезированных материалов. С целью разработки средств медицинской диагностики изучалась смесь газов, выдыхаемых человеком. При действии этого биологического материала на точечный контакт, материалом канала проводимости которого был сплав Co – Mo – W, получали отклики в виде сложных зависимостей сопротивления от времени с высоким уровнем воспроизводимости. Результат дает перспективу использования системы в диагностических целях. Вторым объектом изучения был газообразный водород. Исследования поведения точечного контакта, созданного на базе сплава Co – Mo – W, в среде этого газа позволяют сделать вывод о возможности использования сплава для разработки сигнализатора взрывоопасных концентраций водорода. В целом, полученные данные свидетельствуют о способности точечных контактов на базе исследуемого сплава показывать высокую чувствительность как по отношению к водороду, так и по отношению к отдельным веществам сложных газовых смесей.

Ключевые слова: тернарные сплавы, газовая сенсорика, точечный контакт, медицинская диагностика, газообразный водород.

**O. P. POSPELOV, G. V. KAMARCHUK, N. D. SAKHNENKO, V. A. GUDIMENKO, M. V. VED',
I. YU. YERMOLENKO, YU. I. SACHANOVA**
**TERNARY ALLOY Co-Mo-W AS A SENSITIVE MATERIAL OF A NANOSTRUCTURED GAS
SENSOR**

The creation of gas sensors based on point contacts significantly expands the scientific and technical possibilities for improving the metrological parameters of sensitive elements. Among these possibilities, the use of new gas-sensitive materials, in particular, ternary metal alloys, is promising. The composition of the ternary alloy Co - Mo - W includes metals that are widely known in gas sensorics, but due to the synergistic effects arising from electrolytic alloying, we can expect an increase in the specific surface properties of the synthesized materials. In order to develop medical diagnostic tools, breath gas was studied. Under the action of this biological material on a point contact, the material of the conduction channel of which was the Co – Mo – W alloy, received responses in the form of complex dependences of resistance on time with a high level of reproducibility. The result gives the prospect of using the system for diagnostic purposes. The second object of study was gaseous hydrogen. Studies of the behavior of a point contact created on the basis of Co-Mo-W alloy in the medium of this gas allow us to conclude that the alloy can be used to develop an indicator of explosive hydrogen concentrations. In general, the obtained data indicate the ability of point contacts based on the alloy to exhibit high sensitivity both to hydrogen and to individual substances of complex gas mixtures.

Keywords: ternary alloys, gas sensorics, point contact, medical diagnostics, gaseous hydrogen.

Вступ. Газова сенсорика відіграє значну роль у розвитку багатьох галузей науки і промисловості. Вирішальне значення у функціонуванні сенсорів цього класу мають процеси, які перебігають на газочутливій поверхні. Тому особливо перспективними можуть вважатися такі структури, властивості яких в значній мірі залежать від стану поверхні. Саме такі властивості можуть бути надані будь-якому матеріалу завдяки використанню розмірних ефектів. З цього витікає доцільність розробки чутливих

елементів, які представлені наноструктурами. Одним з найбільш прийнятних у цьому сенсі утворень є точковий контакт Янсона – наноструктура, яка виникає у місці зіткнення двох масивних провідників [1]. Канал провідності точкового контакту має розміри, які можна зіставити з розмірами атома, а високовпорядкована структура, яка виникає при бездефектному зіткненні, забезпечує проліт носія заряду – електрона, без розсіювання енергії на фонових (т.зв. балістичний режим). Відкриття точко-

во-контактного газочутливого ефекту [2, 3] призвело до створення надчутливих наносенсорів, які суттєво перевершують за своїми параметрами аналоги сьогодення. Природно, що подальше підвищення рівнів метрологічних параметрів точково-контактних сенсорів можливе завдяки використанню новітніх газочутливих матеріалів.

З точки зору технологічності виготовлення чутливих елементів і доступності процесів створення матеріалів найбільш привабливими є електрохімічні прийоми. Електричні характеристики легко піддаються тонкому корегуванню і забезпечують безперервний контроль технологічних параметрів процесів, які перебігають при електрохімічному синтезі. З урахуванням того, що до найбільш широко відомих металів, які використовують в сенсорній техніці, належать вольфрам і молібден [4], привабливим є дослідження газової чутливості матеріалу з одночасним певним вмістом обох цих металів. Розроблена технологія нанесення тернарних покриттів на електропровідні підкладки [5,6] та володіння прийомами створення точкових контактів Янсона [1] дають змогу реалізувати таке дослідження.

Методика вимірювань. В роботі для створення точкових контактів використовувався метод «голка-ковадло» [7], в якому один електрод (ковадло) статично закріплений в спеціальному тримачі, в той час як голка фіксується у рухомому штативі і може пересуватися уздовж вісі. Контакт створюється під час торкання заточеного кінця голки до плоскої поверхні протилежного електроду.

Електроди виготовлялись з використанням мідної підкладки. У методі «голка-ковадло» сплав електролітичним шляхом наносився на мідну фольгу товщиною 0,5 мм (ковадло) і на вістря, яке було сформовано на кінці мідного дроту діаметром 0,22 мм. При реалізації методу зсуву використовувався мідний дріт, який був електрохімічно вкритий відповідним сплавом.

Для осадження сплавів було використано такий склад реактивів (на 100 мл розчину): CoSO_4 – 5,622 г; Na_2WO_4 – 3,87 г; Na_2MoO_4 – 2,638 г; Cit – 5,1628 г; $\text{P}^{\text{го}}$ – 13,3 г. Особливість виготовлення розчину для нанесення газочутливого шару на мідну підкладку полягала в наступному. Кожний компонент окремо розчинювався у дистильованій воді при 60 °С, і потім відбувалось їх змішування у відповідних пропорціях. Щільність струму осадження сплаву дорівнювала 2 А/дм². Процес тривав від 40 до 60 хвилин при температурі 55 – 60 °С. В якості матеріалу аноду використовувався кобальт.

Для створення точкових контактів у конфігурації «голка – ковадло» задіяли спеціальний пристрій, який забезпечував можливість тонкого регулювання відстані між електродами. Електрод у формі голки було вмонтовано в пристрій з застосуванням демпфера у вигляді пружини, щоб зменшити ймовірність можливого руйнування контакту від надмірного притискання голки до ковадла. Точковий контакт утворювався в місці торкання голки до поверхні плоского протилежного електроду. (Рис. 1).

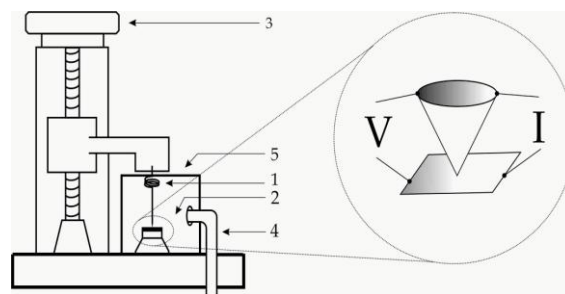


Рис. 1 – Схематичний вигляд приладу для створення точкових контактів у конфігурації «голка-ковадло»: 1 – демпфер; 2 – електродна система; 3 – лімб обертання; 4 – трубка для подачі газу; 5 – робоча камера

Для реєстрації зміни опору точкового контакту в процесі впливу на нього досліджуваного газового середовища було задіяно чотириохондвовий метод.

Реєстрація сигналів відбувалась за допомогою спеціальної установки (Рис. 2).

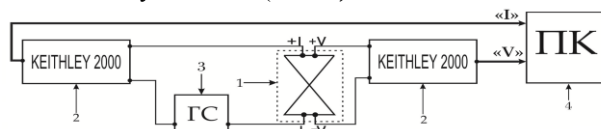


Рис. 2 – Блок-схема експериментальної установки для реєстрації вихідних сигналів:

1 – точковий контакт; 2 – цифрові мультиметри "KEITHLEY 2000"; 3 – генератор струму; 4 – комп'ютер для реєстрації

Через точковий контакт (1) проходив постійний струм, який лінійно розгортався генератором (3) і подавався в струмовий ланцюг. Падіння напруги, що є пропорційним величині опору сенсора, реєструвалось у потенційному ланцюзі. Пристроями, які реєструють в каналах вимірювання, були цифрові мультиметри "KEITHLEY 2000" (2). Цифрові дані з обох каналів надходили на персональний комп'ютер (4).

Дослідженню газової чутливості підлягали дві субстанції: суміш газів, яку видихає людина, і газоподібний водень.

Результати та їх обговорення. Суміш газів, яку видихає людина, складається з понад 2000 газоподібних компонентів. Ця суміш є одним з найскладніших об'єктів для сенсорних досліджень. В той же час прикладені зусилля виправдовує безсуперечна цінність результатів, які отримують науковці, що займаються цією проблемою. Це обумовлено тим, що суміш газів, яку видихає людина, достатньо повно репрезентує поточний стан метаболізму, що становить основу неінвазивної медичної діагностики на ранніх стадіях захворювань [8]. Різні компоненти газової суміші, яка видихається, є маркерами певних станів організму людини, тому отримані результати стосовно зміни електричної провідності точкових контактів під впливом цього газового середовища мають велику цінність при подальшій розробці портативних діагностичних пристроїв [9].

Експерименти показали, що складний біологічний матеріал, яким є суміш газів, що видихає людина,

найбільш ефективно відбиває свої особливості при застосуванні інструменту для спостереження у вигляді точкових гетероконтактів з металевим характером провідності. Це може бути обумовлено оригінальною природою цих наноструктур, які дозволяють формувати необхідний режим протікання струму за рахунок електроду з високою провідністю [10], яким у нашому випадку є мідь. Ця властивість проявляється завдяки співвідношенням швидкостей електронів на рівні Фермі в контактуючих електродах гетероконтактів. Інший електрод (Co-Mo-W) може бути переважно відповідальним за газочутливі властивості [3]. Під час дослідження електропровідності точкових контактів на основі сплаву Co-Mo-W контакти демонстрували оригінальну залежність електричного опору в часі, яка відтворює спектральну картину взаємодії точкового контакту з газовою сумішшю, проявляючи на кривих відгуку складну немонотонну структуру. Приклади результатів, отриманих під час проведених досліджень, приведені на рис. 3. Треба відзначити високий рівень відтворюваності кривих відгуку для певного волонтера і вважати цю характеристику за метаболічний профіль, який може змінюватись при появі розладів у стані здоров'я людини. Це дозволяє використовувати ці відгуки для розробки медичних діагностичних засобів.

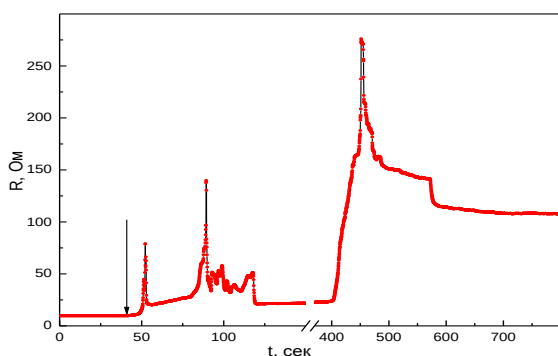


Рис. 3 – Відгук точкового гетероконтакту Cu/Co-Mo-W на дію газу, який видихає людина. Стрілка показує початок дії газу впродовж 20 сек. Опір контакту у рівноважному стані до початку впливу газу $R_0 = 12$ Ом;

Другим об'єктом для досліджень був газоподібний водень. Актуальність таких робіт базується на тому, що з одного боку цей газ не має смаку та запаху, а з іншого – водень є вкрай вибухонебезпечним при певних умовах та у присутності кисню, який є одним з головних компонентів атмосфери. Тому дуже важливо контролювати процеси на підприємствах, які можуть супроводжуватися витокami цього газу, зокрема, на таких потужних виробництвах, як атомні станції. Під час роботи реакторів можливі надлишкові витoki водню, що може призвести до вибухів та руйнування енергоблоків з глобальними катастрофічними наслідками.

У проведених експериментах по дослідженню впливу водню на точковий контакт газ-агент додавався коротким імпульсом до комірки, в якій знаходився створений за методом «голка-ковадло» гетероконтакт Cu/Co-Mo-W. На Рис. 4 приведена характерна залежність електричної провідності точкових контактів під впливом водню від часу експозиції.

Адсорбція водню на поверхні каналу провідності точкового контакту призводить до зростання його електричного опору. Оскільки точковий контакт знаходиться в закритій комірці, подальша взаємодія з оточуючим його газовим середовищем, що містить водень, призводить до подальшого тривалого в часі ступінчато-подібного падіння електропровідності. Тривалість у часі процесів зміни електропровідності, а також її ступінчато-подібне зростання свідчать про наявність незворотних процесів при взаємодії водню та потрібного сплаву. У зв'язку з цим можливо припустити, що опір контакту збільшується внаслідок формування гідридів металів з низьким рівнем електропровідності, а також виникнення дефектів кристалічної структури підґраток металів при дифузії молекул водню в об'єм каналу провідності. Оскільки означена методика експерименту не дозволяла забезпечити релаксаційні процеси (заміну газового середовища, що досліджувалось, на нейтральне), було проведено експерименти, в яких точковий контакт знаходився в потоці нейтрального з боку сенсорки газу – в аргоні. В ході експерименту на наноструктуру діяли порціями водню, які в певний момент додавались до основного потоку газу і мали контрольовану в часі тривалість впливу. За таких умов проведення експерименту була можливість також оцінити і регулювати концентрацію газу-агенту.

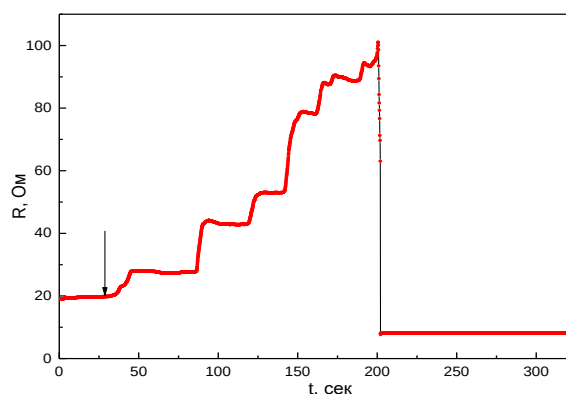


Рис. 4 – Відгук точкового контакту Cu/Co-Mo-W на дію водню концентрацією 0,1 об'ємних відсотка. Стрілка показує початок дії імпульсу газу. Опір контакту у рівноважному стані до початку впливу газу $R_0 = 20$ Ом.

Приклад реакції мікроконтакту Co-Mo-W/Co-Mo-W на вплив імпульсу водню концентрацією 0,1 об'ємних відсотка наведено на рис. 5. Зміна умов проведення експериментів не вплинула на характер поведінки електропровідності точкових контактів. В зазначених умовах наноструктура також демонструвала тривалу зміну електропровідності на багато порядків, а також наявність східчато-подібних змін, що свідчить про наявність повільних процесів взаємодії молекул водню та матеріалу, що складає точковий контакт. Слід звернути увагу на відсутність повної релаксації електропровідності точкового контакту до рівноважного стану. Вочевидь, це пов'язано з наявністю хімічної взаємодії водню з матеріалом каналу провідності точкового контакту.

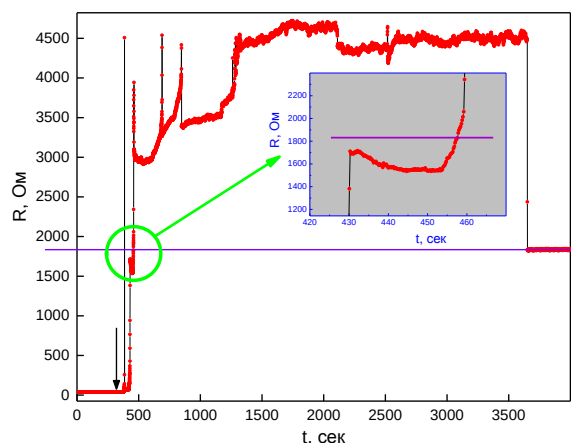


Рис. 5 – Відгук точкового контакту Co–Mo–W/Co–Mo–W на дію водню в потоці аргону. Стрілка показує початок періоду дії газу тривалістю 20 сек. На вставці показаний один із проміжків східчатої зміни провідності контакту. Опір контакту у рівноважному стані $R_0 = 39 \text{ Ом}$

Висновок. Таким чином, результати експериментів показали, що електропровідність точкових контактів на основі потрійного сплаву суттєво змінюється як при дії суміші газів, яку видихає людина, так і в атмосфері газоподібного водню. Це вказує на те, що електрохімічно синтезований потрійний сплав Co–Mo–W може бути ефективно використаний як матеріал чутливого елементу сенсора, на базі якого доцільно є розробка неінвазивної медичної діагностики стану здоров'я живих істот. Крім того, тернарний сплав, який досліджувався, може забезпечити ефективну дію сигналізатора водню в точково-контактній архітектурі. Такий сигналізатор може бути застосований в пристроях, що запобігають досягненню вибухонебезпечних концентрацій водню в атомній і космічній техніці,

машинобудівній, хімічній, паливній, металургійній і ін. галузях промисловості. В результаті проведених досліджень отримані дані, які свідчать про те, що створені за специфічною методикою сенсорні пристрої на основі точкових контактів здатні показувати високу чутливість як до різних хімічних речовин складної газової суміші, так і до газоподібного водню.

Список літератури

1. Yu G. Naidyuk, I. K. Yanson, Point-Contact Spectroscopy, Springer-Verlag, New York, 2004.
2. Kamarchuk G. V., Pospelov O. P., Yermenko A. V., Faulques E., Yanson I. K., Point-Contact Sensors: New Prospects for a Nanoscale Sensitive Technique. Europhys. Lett., 2006. 76(4): p. 575–581.
3. Kamarchuk G. V., Kolobov I. G., Khotkevich, A.V., Yanson, I.K., Pospelov, A.P., Levitsky, I.A., and Euler, W.B., New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires. Sensors and Actuators B, 2008. 134(2): p. 1022–1026.
4. G. Wiegand, Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. 2016, Springer Vieweg –Verlag: Wiesbaden. 1308.
5. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, and N. D. Sakhnenko Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2016, Vol. 52, No. 1, pp. 43–49.
6. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko, S. I. Zyubanova, Z. I. Kolupayeva. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten Funct. Mater., 2015; Vol. 22, No 2, pp. 181–187.
7. A. V. Khotkevich and I. K. Yanson, Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. 1995, Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers. 168.
8. Amann and D. Smith, eds. Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine. 2013, Elsevier: Amsterdam. 570.
9. Kamarchuk G. V., Pospelov A. P., Kushch I.G., Sensors for exhaled gas analysis: an analytical review, in Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine, A. Amann and D. Smith, Editors. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 265–300.
10. R. I. Shechter and I. O. Kulik, Phonon spectroscopy in heterocontacts. Low Temperature Physics., 1983. 9(1): p. 46–55.

Відомості про авторів / About the Authors

Поспелов Олександр Петрович (Pospelov Olexandr Petrovych) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (057) 707-66-27, e-mail: apetrovych@gmail.com.

Камарчук Геннадій Васильович (Kamarchuk Gennadij Vasylyovych) – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАНУ, завідувач відділу Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів, Харків, тел. (057) 341-09-18, e-mail: kamarchuk@ilt.kharkov.ua.

Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Nikolay Dmytrovych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (057) 707-63-27, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Гудименко Василь Олександрович (Gudimenko Vasilii Alexandrovich) – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАНУ, молодший науковий співробітник відділу Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів, Харків, тел. (057) 341-09-18, e-mail: gudimenko@ilt.kharkov.ua.

Ведь Марина Віталіївна (Ved' Maryna Vitaliyivna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707-61-04, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Ермоленко Ірина Юріївна (Yermolenko Irina Yuriyevna) – кандидат технічних наук, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, Харків; тел.: (063) 417-35-44, e-mail: kirileshta72@gmail.com.

Сачанова Юлія Іванівна (Sachanova Yulia Ivanovna) – Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник, Харків; тел.: (095) 854-75-94, e-mail: sachanova@kpi.kharkov.ua.

А. В. КАРАКУРКЧИ, М. В. ВЕДЬ, Н. Д. САХНЕНКО, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРООКСИДНЫХ СИТЕМ НА ОСНОВЕ TiO_2

Плазменно-электролитическим оксидированием сплавов титана в щелочных электролитах с введением соединений тугоплавких металлов получены гетерооксидные покрытия микроглобулярной морфологии с высокой адгезией. В роли допантов использованы диспергированные в электролите наноразмерные оксиды ванадия, циркония и молибдена, а также растворы вольфрамата натрия, что позволило формировать гетерооксидные покрытия как из коллоидных, так и истинных растворов. Установлено влияние допантов на параметры процесса и выявлены интервалы напряжений, соответствующих микродуговому режиму. По результатам сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии показано, что управление химическим составом покрытий, топографией поверхности и размером зерен можно варьированием концентрации электролита и плотности тока плазменно-электролитического оксидирования. Установлено, что сформованные оксидные слои имеют высокую стойкость к абразивному износу и существенно повышают коррозионную стойкость титана в хлоридсодержащих средах вследствие инкорпорации тугоплавких компонентов и сглаживания рельефа поверхности.

Ключевые слова: сплавы титана, плазменно-электролитное оксидирование, гетерооксидные покрытия, тугоплавкие металлы, коррозионная стойкость, стойкость к абразивному износу.

А.В. КАРАКУРКЧИ, М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА

ФУНКЦИОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРООКСИДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ TiO_2

Плазмово-електролітним оксидуванням сплавів титану в лужних електролітах з додаванням сполук тугоплавких металів отримані гетерооксидні покриття мікроглобулярної морфології з високою адгезією. В ролі допантів застосовано дисперговані в електроліті нанорозмірні оксиди ванадію, цирконію і молібдену та розчини вольфрамату натрію, що дозволило формувати гетерооксидні покриття як з колоїдних, так і істинних розчинів. Встановлено вплив допантів на параметри процесу та виявлено інтервали напруг, які відповідають мікродуговому режиму. За результатами сканівної електронної та атомно-силової мікроскопії показано, що управляти хімічним складом покриттів, топографією поверхні і розміром зерен можна шляхом зміння концентрації електроліту і густини струму плазмово-електролітного оксидування. Встановлено, що сформовані оксидні шари мають високу стійкість до абразивного зношування і суттєво підвищують корозійну тривкість титану в хлоридвмісних середовищах завдяки інкорпорації тугоплавких компонентів і згладжуванню рельєфу поверхні.

Ключові слова: сплави титану, плазмово-електролітне оксидування, гетерооксидні покриття, тугоплавкі метали, корозійна тривкість, стійкість до абразивного зношування.

A.V. KARAKURKCHI, M. V. VED', N. D. SAKHNENKO, G. SH. YAR-MUKHAMEDOVA

FUNCTIONAL PROPERTIES HETEROXIDES SYSTEMS ON TiO_2 BASE

Plasma-electrolytic oxidizing of titanium alloy in alkaline electrolytes with additions of refractory metal compounds produced heteroxide coatings of microglobular morphology with high adhesion. In the role of dopants, nanosized vanadium, zirconium and molybdenum oxides dispersed in the electrolyte, as well as solutions of sodium tungstate, which allowed the formation of heteroxide coatings of both colloidal and true solutions, are used. The effect of the dopants on the process parameters is determined and the overvoltage intervals corresponding to the microarc regime are revealed. Based on the results of scanning electron and atomic force microscopy, it was shown that the chemical composition of the coatings, surface topography and grain size can be controlled by varying the electrolyte concentration and the current density of the plasma-electrolytic oxidizing process. It has been found that the formed oxide layers have a high resistance to abrasion and significantly increases the corrosion resistance of titanium in chloride-containing media due to the incorporation of refractory components and smoothing of the surface relief.

Key words: abrasion resistance, corrosion resistance, mixed oxide coating, plasma electrolytic oxidation, refractory metals, titanium alloy.

Введение. Совершенствование технологий формирования оксидных покрытий на сплавах титана, как одного из наиболее востребованных материалов в энергетике, электронике, приборо- и судостроении вызывают значительный интерес. Применение таких покрытий в ряд актуальных выдвигает проблему формирования гетерооксидных композиций, сферы использования которых существенно шире – от нанокатализа до ИТ-технологий. Однако подавляющее большинство традиционных методов не способно обеспечить высокую адгезию, износо- и коррозионную стойкость в сочетании с тем или иным комплексом свойств, определяющих функциональное предназначение материалов и изделий. В этой связи весьма привлекательным представляется метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который позволяет формировать на поверхности металла прочно сцепленные с основой оксидные покрытия с широким спектром физико-химических и физико-механических характеристик: защитных, диэлектри-

ческих, антифрикционных, каталитических и др. Химическая инертность ПЭО покрытий наряду с заданными трибологическими свойствами и биологической совместимостью представляют значительный интерес для медицины, экологического катализа, противокоррозионной защиты и упрочнения поверхности [1–3].

Успешное решение задач научного обоснования выбора состава электролита, а также оптимизации параметров ПЭО создают предпосылки для разработки технологии гетерооксидных покрытий на основе TiO_2 с оксидами тугоплавких металлов [4, 5], обладающих повышенным ресурсом, химическим сопротивлением к воздействию агрессивных сред, заданной морфологией и трибологическими характеристиками. В этой связи исследование влияния природы допантов на параметры ПЭО титана, состав и морфологию поверхности, коррозионную стойкость и механические свойства гетерооксидных покрытий составило цель данной работы.

Методика эксперимента. Оксидные покрытия формировали на сплаве титана ВТ1-0 состава,

© А.В. Каракуркчи, М. В. Веды, Н. Д. Сахненко, Г.Ш. Яр-Мухамедова, 2018

масс. %: Ti – 99.2–99.7, Fe < 0.25, C < 0.07, Si < 0.1, N < 0.04, O < 0.2, Al до 0.7, остальные примеси – до 0.3. Предварительная обработка образцов включала механическую очистку от технологических загрязнений, обезжиривание в 0.2–0.3 М NaOH, травление в смеси 0.1–0.3 М HF и 0.3–0.9 М HNO₃, промывку дистиллированной водой.

Растворы для предварительной подготовки поверхности и электролиты оксидирования готовили из сертифицированных реактивов марки «хч» и «чда» на дистиллированной воде.

Оксидирование проводили в водных растворах электролитов на основе пирофосфатов, боратов и ацетатов щелочных металлов с добавлением оксидов или оксоанионов металлов-допантов (табл. 1) в термостатированной ячейке с постоянным перемешиванием и проточным циркуляционным охлаждением электролита до 20–25 °С.

Таблица 1 – Состав электролитов и режим ПЭО

№	Состав электролита, моль/дм ³	Напряжение окисления $U_{\text{ок}}$, В	Максимальное напряжение, U_{max} , В
1	K ₄ P ₂ O ₇ – 0.3 MoO ₃ – 0.1 Na ₄ B ₄ O ₇ – 0.1	90–110	180–190
2	K ₄ P ₂ O ₇ – 0.3 V ₂ O ₅ – 0.1	100–120	190–200
3	K ₄ P ₂ O ₇ – 0.3 Na ₂ WO ₄ – 0.1 Na ₄ B ₄ O ₇ – 0.1	140–160	210–220
4	K ₄ P ₂ O ₇ – 0.3 ZrO ₂ – 0.1 Na ₃ Cit – 0.1	110–120	230–240

Электролиты для ПЭО представляют собой коллоидные системы, агрегативная устойчивость которых обусловлена частичным растворением и диспергированием кислотных оксидов тугоплавких металлов, в том числе и ZrO₂, в щелочных растворах (рН 9.0–9.2).

Для реализации гальваностатического режима процесса использовали стабилизированный источник постоянного тока Б5-50, плотность тока i варьировали в интервале 1–5 А/дм², обработку проводили до максимального напряжения 250 В, в течение 30–60 мин.

Поверхность образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом ZEISS EVO 40XVP. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли с помощью анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15 кВ. Элементный состав покрытий определяли также рентгеновским флуоресцентным методом с применением портативного рентгеновского

универсального технического спектрометра «Спрут», относительное стандартное отклонение 10^{-3} – 10^{-2} .

Шероховатость поверхности покрытий оценивали контактным методом с использованием сканирующего зондового микроскопа ACM NT-206 (Microtestmachine Co, Республика Беларусь). Образцы сканировали зондом CSC-37 (кантиливер В, латеральная разрешающая способность 3 нм) не менее, чем в трех точках поверхности на различных участках образца для усреднения результатов. По 2D- и 3D-картам поверхности оценивали размер зерен кристаллитов и уровень шероховатости поверхности покрытий.

Скорость абразивного износа материалов $\Delta l/\Delta t$ определяли методом *Callotte* на калотестере по глубине повреждения покрытия l за период времени t , в течение которого на поверхности образцов остается отпечаток. Методика тестирования состояла в непрерывном прокатывании сферического стального шарика диаметром d 30 мм с постоянным усилием по поверхности образца, причем для испытаний твердых материалов стальной шарик дополнительно покрывали абразивной алмазной пастой.

Исследования коррозионного поведения сплавов с оксидными покрытиями проведены методом измерения импеданса с использованием автоматического моста переменного тока Р-5083 в диапазоне частот 20 – $1 \cdot 10^5$ Гц в 0.1 М растворе NaCl. Измерения по последовательной схеме реализованы с использованием копланарных вспомогательных электродов из стали Х18Н10Т. Определение скорости коррозии по данным импедансометрии проводили в соответствии с общепринятой методикой [6].

Результаты и их обсуждение. Формовочные зависимости оксидирования сплава ВТ1-0 во всех электролитах имеют аналогичную форму (рис. 1), которая несколько отличается от классического вида [7]. Рост напряжения формовки на начальной стадии процесса чрезвычайно замедлен и на хронограммах напряжения наблюдается пологий участок до напряжения U_1 . Очевидно, такой характер U, t – зависимостей связан с конкуренцией процессов формирования фазового оксида титана и его химическим растворением в щелочной среде.

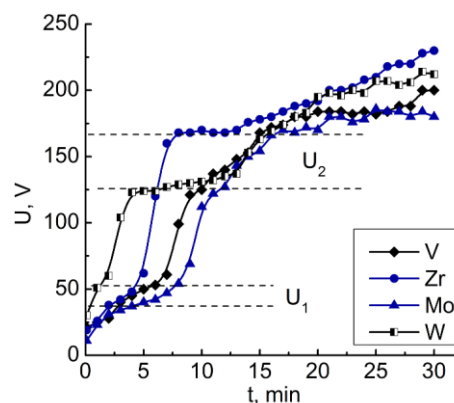


Рис. 1 – Хронограммы напряжения формовки гетерооксидных покрытий. Плотность тока 2 А/дм²

По достижении напряжения 50–55 В на всех зависимостях наблюдается резкий подъем до напряжения U_2 , что соответствует образованию компактного оксидного слоя. Рост напряжения значительно замедляется с наступлением пробоя пленки: на U, t – зависимостях возникают плато, а значения напряжений U_1 и U_2 , как и времени их достижения и стабилизации, зависят от природы допанта.

Очевидно, на этих участках реакции образования – залечивания дефектов покрытия, в том числе и с участием компонентов электролита, протекают с соизмеримыми скоростями [8]. При этом напряжение U_2 для систем $\text{TiO}_x(\text{Mo}, \text{V}, \text{W})\text{O}_y$ находится на уровне 110 – 120 В, а для $\text{TiO}_x\cdot\text{ZrO}_2$ на 40 В выше вследствие более высокого удельного сопротивления и термической стойкости ZrO_2 . Микродуговая область характеризуется значительным числом осцилляций с ростом напряжения до 200 – 220 В. Это, очевидно, связано с активным включением в состав покрытий компонентов электролита, образующих соединения с различной степенью окисления и различным удельным сопротивлением и термической стойкостью. Механизм включения допантов не отличается от приведенного в [9], и состоит в инкорпорации оксидов по местам искрения и разрушения пленки фазового оксида титана.

Скорость изменения напряжения в доискровой области незначительно снижается и достигает минимума при U 45–50 В, что связано с уравниванием процессов формирования и растворения оксидов титана. С повышением напряжения наблюдается стремительный рост скорости изменения напряжения, отражающий доминанту реакции ообразования и роста оксида над его растворением. Последующее снижение dU/dt , является следствием пробоя оксидной пленки, а также сопутствующих процессов инкорпорации компонентов электролита и их высокотемпературных превращений в зоне искрения. Для микродуговой области характерны неустойчивость процесса и наличие осцилляций dU/dt , связанных со стохастическим распределением участков пробоя – залечивания в сложной оксидной системе [10].

Морфология поверхности и содержание легирующих элементов в покрытии (рис. 2) в значительной степени зависят от природы допанта: при формировании оксидных слоев в растворах на основе диспергированных оксидов тугоплавких металлов получены равномерные низкопористые покрытия с содержанием легирующего компонента от 3 до 9 масс. %, содержащие также, как и ПЭО покрытия на титане, значительное количество фосфора в результате термического разложения пирофосфата. Анализ распределения компонентов по равномерной трубчатоглобулярной структуре покрытий $\text{TiO}_x\cdot\text{WO}_y$ позволяет заключить, что выступы кластеров обогащены вольфрамом, а матрица – титаном. Следует отметить, что увеличение концентрации вольфрамата натрия в растворе и плотности тока до 4.0 А/дм² способствует росту содержания W в оксидном покрытии до 14.5 масс. %. С повышением содержания вольфрама в покрытии крупные кластеры исчезают и формируется

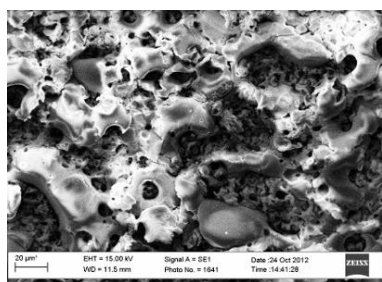
более совершенная микроглобулярная структура с округлыми зернами близкого диаметра (до 1 мкм), а также торообразные структуры. Оценивая топографию поверхности оксидированного в дифосфате калия сплава ВТ1-0, также содержащего помимо оксида титана и значительное до 18 масс. % количество фосфора, можно заключить, что покрытие является неравномерно шероховатым. Профиль поперечного сечения зерна между маркерами 1 – 2 (рис. 3, а) свидетельствует, что размер зерен находится в пределах 400 – 500 нм, а высота параболических выступов рельефа – 100 – 400 нм (рис. 3, б).

Топография поверхности системы $\text{TiO}_x\cdot\text{ZrO}_2$ существенно отличается – поверхность более равномерно развита по сравнению с рассмотренными выше оксидами. Профиль поперечного сечения агломерата $\text{TiO}_x\cdot\text{ZrO}_2$ между маркерами 1 – 2 характеризуется разнообразием форм мелких зерен с преобладанием конических конгломератов (рис. 3, в). Разброс по размерам агломератов зерен составляет 150 – 300 нм, а по высоте колеблется от 100 до 500 нм (рис. 3, г).

Полученные результаты позволяют заключить, что методом ПЭО можно синтезировать на сплавах титана равномерные микропористые конверсионные и композиционные покрытия с развитой поверхностью, содержащие оксиды тугоплавких металлов и примеси фосфора. Отличительной особенностью синтеза при его технической реализации является вариативность формирования покрытий в электролитах как на основе оксоанионов, так и диспергированных оксидов [11].

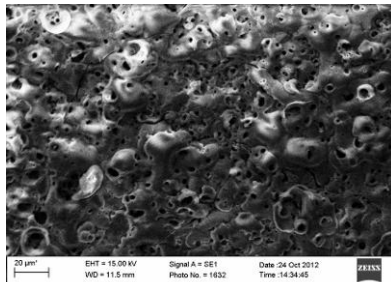
Покрытия, содержащие оксиды переходных металлов, представляют значительный интерес, обусловленный, в первую очередь, возможностью их применения в качестве электродных и каталитически активных материалов для электрохимических и гетерофазных превращений, износостойких защитных систем, поэтому необходимо располагать информацией о их коррозионной стойкости в средах различной минерализации и агрессивности. Коррозионные испытания образцов с покрытиями, содержащими смешанные оксиды тугоплавких металлов, проведены в модельном растворе 0,1 М NaCl.

Годографы импеданса образцов с покрытиями $\text{TiO}_x\cdot\text{WO}_y$, $\text{TiO}_x\cdot\text{MoO}_y$, содержащими оксиды металлов в промежуточной степени окисления (рис. 4, зависимости 1, 2), состоят из двух участков – фрагмента полуокружности и прямой с углом наклона, близким к 45°. Такая форма зависимостей свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле коррозионного процесса. Эквивалентная схема замещения таких систем включает сопротивление электролита, емкость двойного слоя, импеданс Варбурга и фарадеевское сопротивление, соответствующее току коррозии. Построенные по результатам импедансных измерений годографы импеданса оксидных систем $\text{TiO}_x\cdot\text{VO}_y$, $\text{TiO}_x\cdot\text{ZrO}_2$ (рис. 4, зависимости 3, 4) представляют собой фрагменты полуокружностей, что отражает кинетический контроль коррозионного процесса.



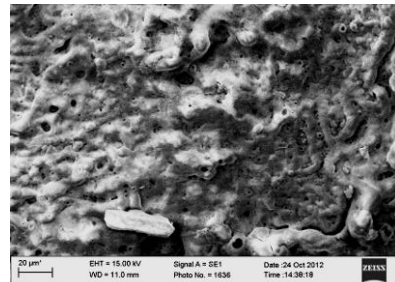
Ti – 23.7, O – 52.2, P – 17.2, Mo – 6.9

a



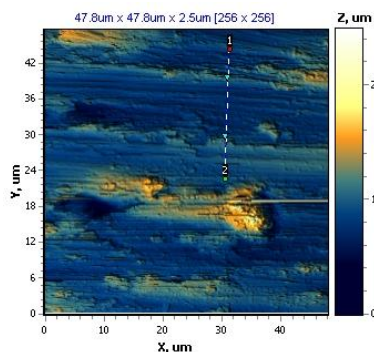
Ti – 24.5, O – 49.2, P – 17.7, V – 8.6

б

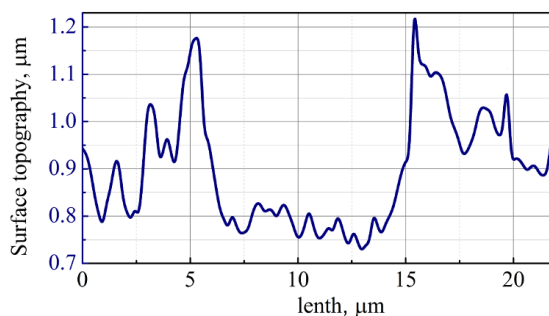


Ti – 29.1, O – 52.8, P – 14.7, Zr – 3.4

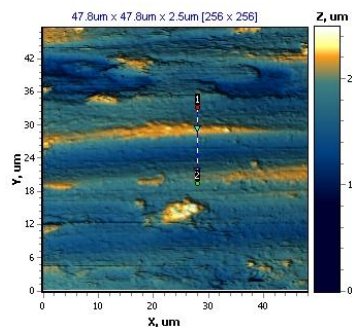
в

Рис. 2 – Микрофотографии поверхности ($\times 500$) и состав (масс. %) покрытий: а – $\text{TiO}_x \cdot \text{MoO}_y$; б – $\text{TiO}_x \cdot \text{VO}_y$; в – $\text{TiO}_x \cdot \text{ZrO}_2$ 

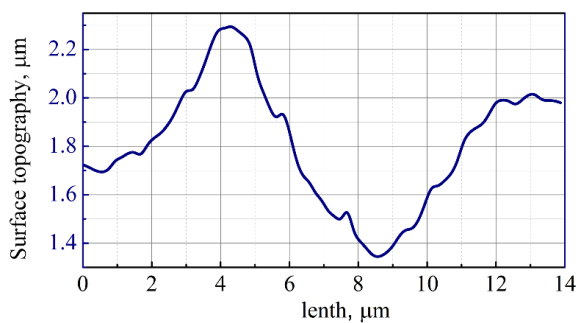
a



б



в



г

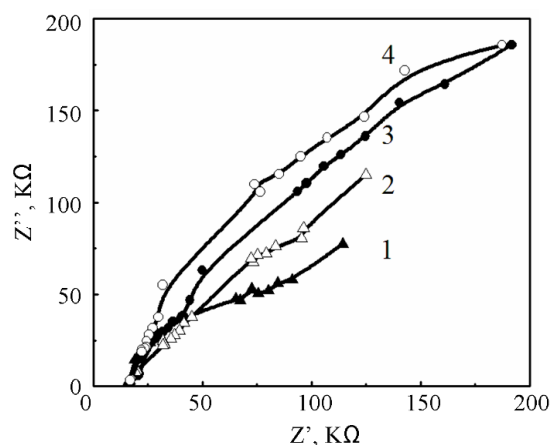
Рис. 3 – 2D-карты (а, в) поверхности и профиль поперечного сечения (б, г) ПЭО покрытий TiO_2 (а, б) и $\text{TiO}_x \cdot \text{ZrO}_2$ (в, г)

Рис. 4 – Годографы импеданса (а) покрытий смешанными оксидами:

1 – $\text{TiO}_x \cdot \text{WO}_y$; 2 – $\text{TiO}_x \cdot \text{MoO}_y$; 3 – $\text{TiO}_x \cdot \text{VO}_y$;
4 – $\text{TiO}_x \cdot \text{ZrO}_2$

Наиболее показательной является более высокая устойчивость смешанных оксидных систем $\text{TiO}_x \cdot \text{MoO}_y$ к абразивному износу (табл. 2).

По значению стойкости к абразивному износу оксидные системы можно представить в виде ранжированного ряда: $\text{TiO}_x \cdot \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_x \cdot \text{WO}_y > \text{TiO}_x \cdot \text{VO}_y > \text{TiO}_x \cdot \text{MoO}_y > \text{TiO}_2$.

Скорость истирания покрытий толщиной 30 мкм шариком с алмазной крошкой снижается практически вдвое по сравнению с чистым оксидом титана благодаря глобулярно-трубчатой структуре и сравнительно равномерному распределению допанта по поверхности.

Значения глубинного k_h показателя скорости коррозии свидетельствуют о достаточно высокой коррозионной стойкости исследуемых систем и позволяют отнести материалы к группе весьма стойких (табл. 2). Наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия, содержащие оксид циркония в количестве 1 ат %. Полученные результаты вполне закономерны, поскольку цирконий повышает стойкость к питтинговой коррозии [12].

Таблица 2 – Показатели коррозии гетерооксидных покрытий толщиной 20 ± 2 мкм в растворе 0.1 М NaCl

ПЭО покрытие	Содержание допанта, ат %	Скорость абразивного износа $\Delta l/\Delta t$, мкм/ч	Скорость коррозии, kh-104, мм/год
TiO ₂	0	1.05	2.33
TiO _x -WO _y	1.4	0.5	1.92
TiO _x -MoO _y	1.6	0.75	0.98
TiO _x -VO _y	3.8	0.65	0.49
TiO _x -ZrO ₂	1.0	0.45	0.36

Таким образом, метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет синтезировать на сплавах титана покрытия, содержащие оксиды редких металлов, различающиеся составом, морфологией поверхности, коррозионной стойкостью в агрессивных средах и скоростью абразивного износа.

Работа выполнена при поддержке Казахского национального университета им. Аль-Фараби в рамках проекта AP05130069 «Разработка нанотехнологии синтеза функциональных гальванических покрытий для комплектующих электрооборудования».

Выводы. 1. Плазменно-электролитическая обработка сплавов титана в щелочных электролитах с добавками соединений тугоплавких металлов позволяет формировать гетерооксидные системы с различным содержанием допантов и управлять морфологией поверхности покрытия. Установлено, что различная скорость изменения напряжения на отдельных участках формовочных зависимостей определяется удельным электрическим сопротивлением и термической стойкостью оксидов допантов.

2. Покрытия смешанными оксидами имеют микропористую глобулярную поверхность, что в совокупности с инкорпорацией оксидов тугоплавких металлов обеспечивает высокое сопротивление абразивному износу.

3. Полученные смешанные оксидные покрытия характеризуются развитой поверхностью и высокой коррозионной стойкостью в сравнении с оксидом титана, полученным оксидированием как в фарадеевском режиме, так и плазменно-электролитическом в пирофосфатном электролите.

Список литературы

1. N. Sakhnenko, M. Ved, V. Bykanova, K. Nikiforov Characterization and photocatalytic activity of Ti/TinOm ZrxOy coatings for azo-dye degradation Open Chem., 2015; Vol.13. pp.614–619.
2. D. M. Brunett, P. Tengvall, M. Textor et al. Titanium in medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications (Engineering Materials). Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2001.
3. N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', A. V. Karakurkchi. Morphology and Properties of Coatings Obtained by Plasma-Electrolytic Oxidation of Titanium Alloys in Pyrophosphate Electrolytes Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, Vol. 53, No. 6, pp. 1082–1090.
4. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, and N. D. Sakhnenko Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2016, Vol. 52, No. 1, pp. 43–49.
5. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko, S. I. Zyubanova, Z. I. Kolupayeva. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten Funct. Mater., 2015; Vol. 22, No 2, pp. 181–187.
6. M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, K.V. Nikiforov, Stability control of adhesion interaction in a protective coating/metal system Journal of Adhesion Science and Technology. 1998, Vol 12, pp 175–183 .
7. A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017, Vol. 89, pp. 12 – 18.
8. M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlenska, T. O. Nenastina Modeling of the surface treatment of passive metals Materials Science 2008, Vol. 44, No. 1, pp 79–86.
9. M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, M. V. Mayba, A. V. Galak Synthesis and functional properties of mixed titanium and cobalt oxides Functional materials, 2017, Vol. 24, No. 4, pp. 534–540.
10. Nikolay D Sakhnenko, Maryna V. Ved, and Ann V. Karakurkchi. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. Chapter 38: in the book Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics 195. O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). – Springer International Publishing AG, 2017. pp. 507–531.
11. N. Sakhnenko, M. Ved, A. Karakurkchi, A. Galak. A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0 Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2016, Vol. 81, pp. 37–43
12. G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, M. Koziar Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies Applied Surface Science, 2017, Vol. 421 PA, pp. 68–76.

Надійшла (received) 10.09.18

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Anna Volodymyrivna) – кандидат технічних наук, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу, Харків; тел.:(063) 417–35–44, e-mail: anutikukr@gmail.com .

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna Vitaliyivna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707–61–04, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay Dmytrovych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (057) 707–63–27, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Яр-Мухамедова Гульміра Шаріповна (Яр-Мухамедова Гульмира Шариповна, Yar-Mukhamedova Gulmira Shariphovna) – доктор фізико-математичних наук, професор, Казахський національний університет імені Аль-Фарабі, професор кафедри фізики твердого тіла і нелінійної фізики, Алмати, Казахстан, тел.: +7773773412, e-mail: gulmira-alma-ata@mail.ru

Г. В. КАРАКУРКЧИ, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ

ВПЛИВ ЧАСОВИХ ПАРАМЕТРІВ ОКСИДУВАННЯ НА СКЛАД ТА МОРФОЛОГІЮ КАТАЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$

Досліджено процес формування змішаних оксидних покриттів на висококремністому сплаві алюмінію у кобальтовмісному дифосфатному електроліті методом плазово-електролітичного оксидування. Хронограми напруги формування дослідженої системи мають класичний вид із розділенням на характеристичні області. Показано, що неоднорідність хімічного складу AL25 зумовлює витрату частини анодного струму на гомогенізацію оброблюваної поверхні, що відображається у мінімізації вмісту легувальних компонентів на початковому етапі обробки. Встановлено, що приріст відносної маси сформованого шару змішаних оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ є функцією часу. Залежність має екстремальний характер із максимумом на 55 хв. Хімічний склад та морфологія поверхні утвореного оксидного шару залежать від часу оксидування. Вміст каталітичного компоненту в поверхневих шарах варіюється від 0,2 до 23,3 ат. % при збільшенні часу обробки від 10 до 60 хв. Максимальна інкорпорація кобальту до складу оксидного шару відбувається при ПЕО протягом 35–50 хв, при цьому вміст кремнію у поверхневих шарах не перевищує 2 ат. %, що є сприятливим для каталітичних властивостей одержаного матеріалу. Включення кобальту візуалізується вкрапленнями синьо-фіолетового кольору в місцях горіння мікродугових розрядів. Сформований змішаний шар оксидів алюмінію та кобальту характеризуються розвинутою мікроглобулярною структурою, утвореною конгломератами сфероїдів із середнім розміром 1–2 мкм. Нанесений оксидний шар складається із $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з інкорпорованими фазами Co_3O_4 . Наявність аморфного гало зумовлено формуванням структури у нерівноважних умовах. Сукупність виявлених факторів є передумовою високих каталітичних властивостей одержаних покриттів. Перспективною сферою застосування систем $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ є внутрішньоциліндровий катализ у двигунах внутрішнього згоряння.

Ключові слова: AL25, плазово-електролітичне оксидування, змішані оксиди, оксиди кобальту, каталітична активність, внутрішньоциліндровий катализ.

А. В. КАРАКУРКЧИ, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$

Исследован процесс формирования смешанных оксидных покрытий на высококремнистом сплаве алюминия в кобальтосодержащем дифосфатном электролите методом плазменно-электролитического оксидирования. Хронограммы формовочного напряжения исследованной системы имеют классический вид с разделением на характерные области. Показано, что неоднородность химического состава AL25 приводит к расходу части анодного тока на гомогенизацию обрабатываемой поверхности, что отображается в минимизации содержания легирующих компонентов на начальном этапе обработки. Установлено, что прирост относительной массы сформированного слоя смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ является функцией времени. Зависимость имеет экстремальный характер с максимумом на 55 мин. Химический состав и морфология поверхности получаемого оксидного слоя зависят от времени оксидирования. Содержание каталитического компонента в поверхностных слоях варьируется от 0,2 до 23,3 ат. % при увеличении времени обработки с 10 до 60 мин. максимальная инкорпорация кобальта в состав оксидного слоя происходит при ПЭО в течение 35–50 мин, при этом содержание кремния в поверхностных слоях не превышает 2 ат. %, что является благоприятным для каталитических свойств полученного материала. Включение кобальта визуализируется вкраплениями сине-фиолетового цвета в местах горения микродуговых разрядов. Сформированный смешанный слой оксидов алюминия и кобальта характеризуются развитой микроглобулярной структурой, образованной конгломератами сфероидов со средним размером 1–2 мкм. Образованный оксидный слой состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с инкорпорированными фазами Co_3O_4 . Наличие аморфного гало обусловлено формированием структуры в неравновесных условиях. Совокупность выявленных факторов является предпосылкой высоких каталитических свойств полученных покрытий. Перспективной сферой применения систем $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ является внутрицилиндровый катализ двигателей внутреннего сгорания.

Ключевые слова: AL25, плазменно-электролитическое оксидирование, смешанные оксиды, оксиды кобальта, каталитическая активность, внутрицилиндровый катализ.

A. V. KARAKURKCHI, M. D. SAKHNENKO, M. V. VED'

INFLUENCE OF OXIDATION TIME PARAMETERS ON THE COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ CATALYTIC COATINGS

The process of formation of mixed oxide coatings on a high-silicon aluminum alloy in the cobalt-containing diphosphate electrolyte by the method of plasma-electrolytic oxidation is investigated. The chronographs of the molding voltage of the investigated system have a classical form with the division into characteristic regions. It was shown that the heterogeneity of the chemical composition of AL25 causes the consumption of part of the anode current to homogenize the treated surface, which is reflected in minimizing the content of doping components at the initial processing stage. It was established that the growth of the relative mass of the formed layer of mixed oxides $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ is a function of time. Dependence is extreme with a maximum of 55 minutes. The chemical composition and surface morphology of the oxide layer formed depend on the time of oxidation. The content of the catalytic component in the surface layers varies from 0.2 to 23.3 at. % with an increase in processing time of 10 to 60 minutes. Maximum incorporation of cobalt into the oxide layer occurs at PEO for 35–50 minutes, while the silicon content in the surface layers does not exceed 2 at. %, which is favorable for the catalytic properties of the material. The inclusion of cobalt is visualized by the intersperses of blue-violet color in the places of combustion of micro-arc discharges. The formed mixed layer of alumina and cobalt oxides are characterized by a developed microglobular structure formed by conglomerate spheroids with an average size of 1–2 microns. The formed oxide layer consists of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with incorporated Co_3O_4 phases. The presence of an amorphous halo is due to the formation of a structure in non-equilibrium conditions. The set of detected factors is a prerequisite for the high catalytic properties of the resulting coatings. A promising field of application of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$ systems is an internal cylinder catalysis of internal combustion engines.

Key words: AL25, plasma-electrolytic oxidation, mixed oxides, cobalt oxides, catalytic activity, intracylinder catalysis.

Вступ. На даний час відбувається інтенсивний розвиток технологій щодо підвищення експлуатаційних властивостей металів та сплавів шляхом модифікації їх поверхні. Одним із найбільш затребуваних та перспективних є метод плазово-електролітичного оксидування (ПЕО) вентильних металів, який дозволяє формувати оксидні покриття із підвищеними механічними, корозійними та каталітичними властивостями [1, 2]. Серед переваг ПЕО слід зазначити нетоксичність використовуваних електролітів, простоту та компактність робочого обладнання, відсутність складного етапу попередньої підготовки поверхні, можливість обробки виробів великої маси та складної геометрії. Зміна умов оксидування, типу та складу робочого електроліту, природи допантів дозволяють варіювати склад і властивості сформованих оксидних шарів [3, 4].

Значна кількість робіт у світовій та вітчизняній науковій літературі свідчить про актуальність та перспективність досліджень цього напрямку. В той же час більшість представлених широкому загалу наукових розробок спрямовані переважно на вирішення окремих технологічних питань та не носять системний характер, що обмежує широке впровадження ПЕО у масове виробництво.

Одним із затребуваних напрямів практичного використання оксидних покриттів на алюмінії та титані й сплавах на їх основі є каталітичні реакції, зокрема екологічний каталіз [5, 6].

Для набуття каталітичних властивостей до складу високорозвинених поверхневих шарів вводять сполуки каталітично активних компонентів. Найчастіше це здійснюється просочуванням (імпрегнацією) попередньо сформованої матриці оксиду основного металу у розчинах, що містять солі металів-допантів з наступною термообробкою одержаного матеріалу [4, 8]. Проте такий підхід не тільки ускладнює та підвищує собівартість технологічного процесу, але й не дозволяє отримувати системи зі значним вмістом каталітичного компоненту і його високою адгезією до субстрату.

Натомість перспективним є розробка ПЕО-технології формування в одному процесі високорозвиненого носія з інкорпорацією допантів (сполук перехідних металів) протягом всього терміну обробки за рахунок реалізації електрохімічних і термохімічних реакцій в високоенергетичних режимах [9, 10]. Це забезпечить більш тривалий термін експлуатації одержаного каталітичного матеріалу та суттєво вищі функціональні властивості.

У попередніх дослідженнях було показано досить складний механізм реакцій в робочих розчинах при оксидуванні вентильних металів та доцільність використання для ПЕО сплаву АЛ25 комплексних електролітів на основі дифосфатів [9, 11]. Як каталітично активні компоненти, виходячи із фізико-хімічних властивостей, обрано манган та кобальт. Було встановлено, що співвідношення концентрацій солі кобальту і ліганду впливають на робочі параметри процесу оксидування та дозволяють формувати пок-

рити із варійованим вмістом каталітично активного компоненту.

Для подальших досліджень було обрано склад електроліту, що дозволяє формувати збагачені каталітично активним компонентом оксидні шари із більш високим ступенем розвитку поверхні [12].

Метою даної роботи полягає у дослідженні впливу часу оксидування на склад і морфологію оксидних покриттів алюмінію та кобальту для вибору оптимальних показників формування оксидних шарів нестехіометричними оксидами варійованого складу.

Методика експерименту.

Формування ПЕО покриттів здійснювали на прямокутних зразках сплаву АЛ25 (АК12М2МгН), який містить 11,5 – 13 мас. % Si. Поверхню зразків готували механічною зачисткою та травленням в лужному розчині. Для нанесення використовували електроліт наступного складу, моль/дм³: 0,4 K₄P₂O₇ та 0,1 CoSO₄.

Покриття формували з використанням лабораторної установки (рис. 1) при охолодженні та перемішуванні електроліту та контролі робочих параметрів процесу. Температуру робочих розчинів підтримували в інтервалі 20 – 25 °С.

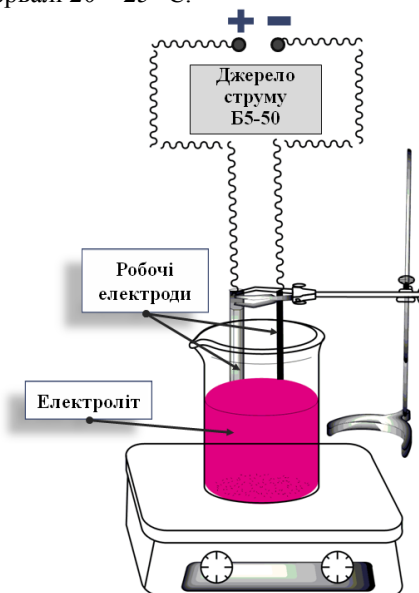


Рис. 1 – Лабораторна установка для формування ПЕО-покриттів

Густина струму оксидування становила 3 – 5 А·дм⁻². Напруга іскріння U_i – 115 – 120 В, кінцева напруга формування U_f 140 – 160 В.

Хімічний склад покриттів визначали енергодисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Морфологію поверхні покриттів вивчали з використанням сканівного електронного мікроскопу ZEISS EVO 40 XVP. Шорсткість поверхневих шарів досліджували на атомно-силовому мікроскопі NT-206. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому Со-Ка випромінненні ($\lambda = 1,7902$ А). Ідентифікацію фаз проводили порівнянням міжплощинних відстаней (d , А) і відносних інтенсивностей експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

Результати та їх обговорення. Хронограми напруги, одержані під час оксидування досліджуваних зразків в робочому електроліті, мають класичний вигляд із розділенням на характеристичні області (рис. 2). В той же час установлено, що неоднорідність хімічного складу та значна кількість легувальних компонентів оброблюваного сплаву у порівнянні із чистим металом зумовлює відмінності у технологічних параметрах ПЕО. Це пояснюється витратою певної кількості анодного струму на початковому етапі оксидування на гомогенізацію поверхні сплаву [3]. Відбитком цього є зміна хімічного складу та морфології поверхні зразка на різних ділянках характеристичної кривої (рис. 3).

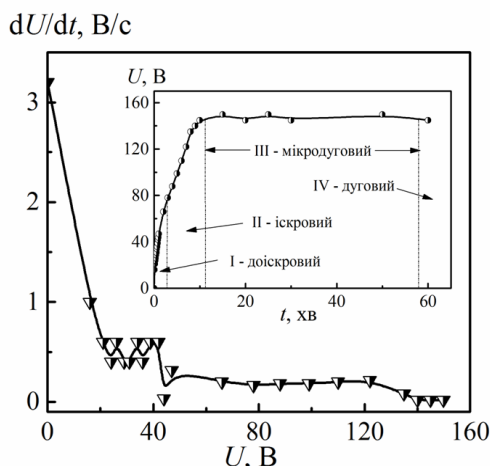


Рис. 2 – Хронограма формувальної напруги та її похідна при оксидуванні АЛ25 у дифосфатному електроліті, моль/дм³: 0,4 K₄P₂O₇ та 0,1 CoSO₄

Під час оксидування в доіскровому режимі процес перебігає за класичним анодуванням: формується шар бар'єрного оксиду алюмінію. Процес візуалізується значним газовиділенням на поверхні оброблюваного зразка. Тривалість даного етапу залежить від стартової густини струму обробки і становить для досліджуваних умов 2–6 хв.

Завдяки одночасному перебігу парціальних реакцій відбувається локальне розчинення легувальних компонентів субстрату, зокрема вміст кремнію на цьому етапі зменшується на 3–5 ат. %. Спостерігається перехід від ювенільної поверхні до утворення розвиненої структури Al₂O₃ із великою кількістю включень неправильної форми (рис. 3, а). На цьому етапі майже не відбувається інкорпорація додаткових компонентів до складу оксидного шару.

Початок іскріння (люмінісценції) візуалізується появою множини дрібних іскор, які рівномірно вкривають всю оброблювану поверхню, що характеризує початок термохімічних реакцій та інкорпорацію продуктів високотемпературного перетворення компонентів електроліту до складу поверхневих шарів (рис. 3 б). На СЕМ-зображеннях можна ідентифікувати значну кількість кратероподібних дрібних отворів з оплавленими краями, що свідчить про початок формування керамікоподібного шару. Вміст кремнію у поверх-

невому шарі зменшується ще майже вдвічі та складає не більше 5 ат. %. При цьому вміст кобальту поступово зростає до 3,5 ат. %.

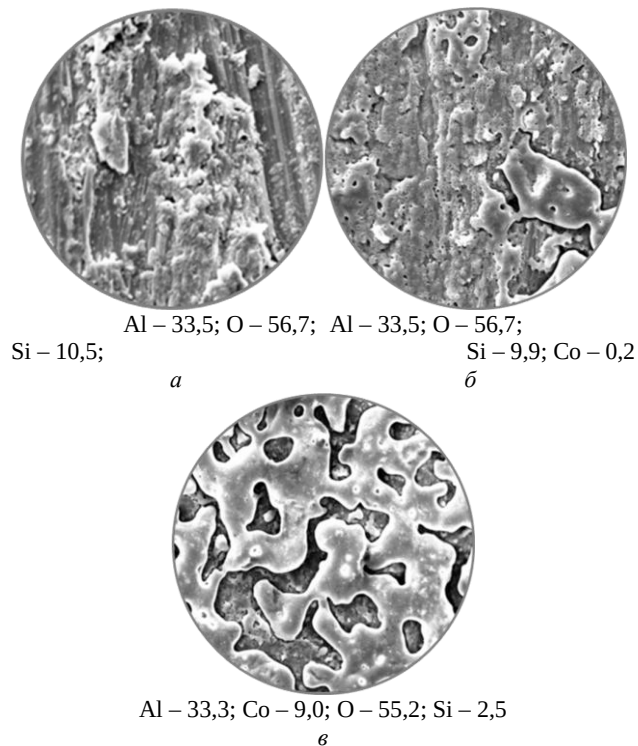


Рис. 3 – Морфологія та хімічний склад поверхні (ат. %) на окремих ділянках характеристичної кривої: а – доіскровий режим; б – режим іскріння; в – мікродуговий режим. Збільшення $\times 500$

За умов незмінності густини струму обробки режим іскріння майже миттєво переходить у мікродуговий режим: відбувається укрупнення іскор зі зменшенням їх кількості, загорання мікродугових розрядів відбувається на кутах (виступах) зразка та супроводжується характерним потріскуванням за рахунок “схлопування” газових пухирців у мікророзрядних каналах. В місцях горіння іскор з’являються сферічні островці характерного синьо-фіолетового кольору, характерні саме для інкорпорації кобальту. В процесі обробки кількість таких островкових структур суттєво зростає, вони поєднуються, агломерують та утворюють мозаїчні структури (рис. 3, в).

Про утворення шару змішаних оксидів кобальту свідчить й аналіз хімічного складу покриття на різних ділянках. На виступах сферічних агломерованих структур $\omega(\text{Co})$ коливається в інтервалі 5,0–23,3 ат. %, на основній поверхні зразка цей показник є дещо нижчим – до 14,5 ат. %. Для вмісту кремнію спостерігається зворотна залежність: на виступах сформованого покриття $\omega(\text{Si})$ не перевищує 2,0 ат. %, в середньому по поверхні цей показник не перевищує 5,0 ат. % протягом всього періоду обробки [12].

В досліджуваних умовах мікродуговий режим ПЕО підтримується досить тривало, що свідчить про рівномірне зростання товщини оксидного шару при збільшенні часу обробки.

Узагальнені результати зміни хімічного складу (на виступах поверхні) оксидних покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$, сформованих протягом 10–60 хв, наведено на рис. 4.

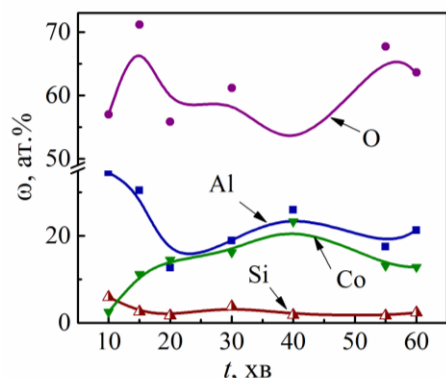


Рис. 4 – Зміна хімічного складу покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ від часу плазово-електролітичного окисдування AL25

Аналіз складу оксидних систем вказує на нестехіометричне співвідношення кобальту і кисню, що є сприятливим для реалізації каталітичних процесів з участю кисню.

Дослідження кількісних показників утворення покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ показало, що приріст відносної маси сформованого шару змішаних оксидів є функцією часу (рис. 5). Отримана залежність відбиває особливість утворення ПЕО-покриттів на кожному із етапів характеристичної кривої (див. рис. 2), зокрема руйнування покриття в дуговому режимі.

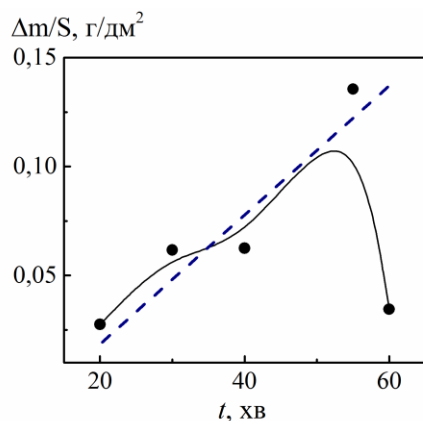


Рис. 5 – Хронограма швидкості формування оксидного шару $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ на сплаві AL25. Пунктирна лінія – тренд процесу

Враховуючи конкуруючі процеси утворення та розчинення фазового оксиду на початковому етапі окисдування, фактичний приріст маси оксидного шару спостерігається лише у мікродуговому режимі з поступовим зростанням та максимумом на 55 хв обробки. Оптимальним часовим інтервалом, виходячи із отриманих результатів, є окисдування AL25 протягом 30–55 хв.

Досить наочно зміна хімічного складу сформованих оксидних покриттів простежується у зміні морфології поверхневих шарів при варіюванні часу ПЕО-обробки.

Інкорпорація кобальту у поверхневі шари суттєво змінює їх морфологію та зумовлює формування об'ємних структур із високою питомою поверхнею. Це підтверджується як аналізом СЕМ-зображень (рис. 6), так і результатами дослідження поверхні покриттів контактним методом (рис. 7).

При збільшенні часу обробки з 15 до 20 хв морфологія поверхні зразків змінюється від характерної для бар'єрного оксиду алюмінію структури з острівковою інкорпорацією кобальту (рис. 6, а) до високо-розвинутої мозаїчної (рис. 6, б).

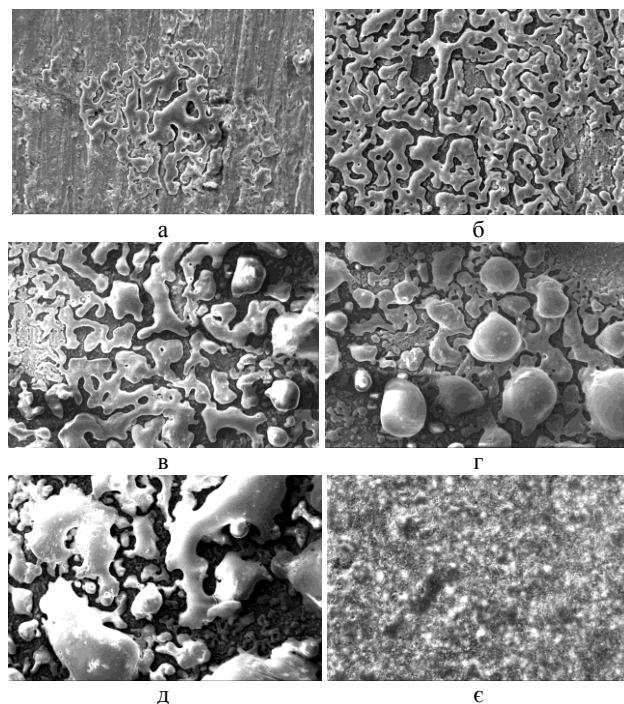


Рис. 6 – Морфологія покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$, сформованих на AL25 у режимі ПЕО, хв.: а – 15, б – 20, в – 30, г – 40, д – 55, є – 60. Збільшення $\times 500$

Це пояснюється зростанням товщини оксидного шару і збільшенням вмісту допанта, що відбуваються в режимі іскріння. Окисдування протягом 30 – 55 хв призводить до укрупнення сформованих керамікоподібних перепадів і формування структури об'ємних сфероїдів (рис. 6, в–д). При збільшенні часу обробки до 60 хв (рис. 6, д) поверхня покриття стає майже рівномірною за рахунок «заліковування» виступів та дефектів, а також включення до складу поверхневих шарів значної кількості фосфатів.

Високий ступінь розвинення поверхні покриттів підтверджують результати атомно-силової мікроскопії (рис. 7). Отриманий протягом 10 хв оксидний покриття складається із множини конгломератів сфероїдальних структур із середнім розміром 1,5–2 мкм (рис. 7, а).

Збільшення часу окисдування до 20 хв призводить до формування об'ємної мозаїчної структури. З урахуванням роздільної здатності зонда (3 нм) можливе ефективне сканування лише найбільш виступаючої її частини (рис. 7, б). Крамкоподібна структура є конгломератом і складається з безлічі більш дрібних

сферичних компонентів, які формують гладку глобулярну поверхню.

Отримані результати знаходяться в повній відповідності із кінетичними закономірностями і дозволяють визначити раціональний час ПЕО для нанесення оксидних покривів заданого складу, морфології та топографії.

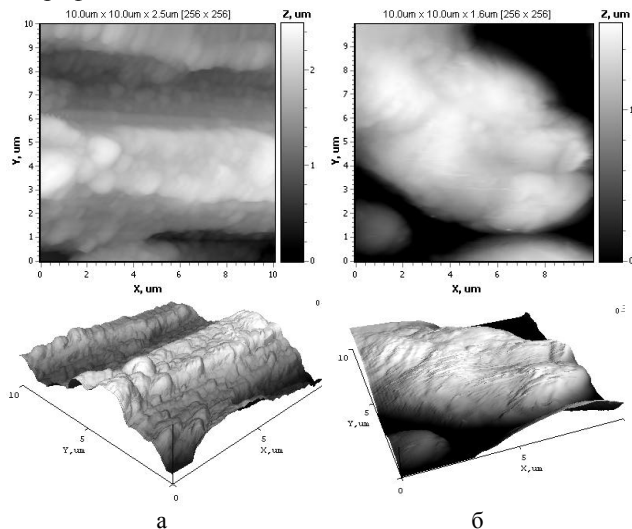


Рис. 7 – 2D- і 3D-карти поверхні Al | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$, сформованої протягом, хв.:

а – 10, б – 20 хв. Область сканування 10 мкм

Результати рентгенофазового аналізу підтверджують, що сформовані оксидні покриви складаються із $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з інкорпорованими оксидами Co_3O_4 (рис. 8). Інтенсивність ліній оксидів каталітичного компоненту залежить від кількісного складу одержаного оксидного шару.

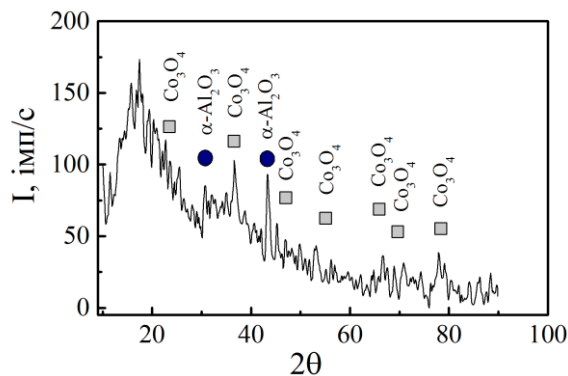


Рис. 8 – Рентгенограма покриття Al | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$, сформованого на АЛ25 в кобальтвмісному дифосфатному електроліті

На рентгенофазовій дифрактограмі також виявлено аморфне гало на кутах $2\theta \sim 20^\circ$, що зумовлено особливостями формування оксидної ПЕО-структури у нерівноважних умовах. Особливості фазової структури одержаних оксидних покривів у сукупності із розвиненою поверхнею та значним вмістом кобальту є передумовою їх високих каталітичних властивостей.

Дане припущення підтверджено результатами тестування їх каталітичної активності на випробувальному стенді під час безпосереднього нанесення по-

кривів на поверхню поршня ДВЗ. Для досліджених систем встановлено зниження викидів оксидів нітрогену на 10 % та зменшення годинної витрати палива до 6 % при форсованих режимах роботи дизельних двигунів [13, 14]. Одержані показники пояснюються зниженням температури займання повітряно-паливної суміші на поверхні системи Al | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$.

Отримані результати свідчать, що ефективна ПЕО-обробка поршневого силуміну АЛ25 з формуванням покривів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ з високим вмістом кобальту і розвиненою поверхнею реалізується у дифосфатному кобальтвмісному електроліті при окисдуванні протягом 20–55 хв. Кобальтвмісні оксидні покриви можуть бути використані як каталітично активні матеріали в системах повітря- та водоочищення та внутрішньоциліндрового каталізу у двигунах внутрішнього згоряння для зниження токсичності газових викидів та підвищення їх паливної економічності [15].

Перспективи подальших досліджень можуть бути пов'язані з адаптацією запропонованої технології для поверхневої обробки інших конструкційних матеріалів і розширення спектра використовуваних допантів. Це дозволить підвищити ефективність метода поверхневої електрохімічної обробки і розширити сферу використання змішаних оксидних систем.

Висновки.

На висококремністому сплаві алюмінію АЛ25 шляхом одностадійного плазмово-електролітичного окисдування в кобальтвмісному дифосфатному електроліті одержані змішані оксидні покриви $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ з вмістом кобальту до 23,3 ат. %. Встановлено, що поверхнева концентрація Si в змішаних покриттях в два три рази нижче, ніж в оброблюваному сплаві. Співвідношення кобальту і кисню в покриттях є нестехіометричним, вміст кобальту в змішаних оксидах зростає при збільшенні концентрації іонів кобальту в електроліті. При підвищенні концентрації кобальту морфологія поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ змінюється від рівномірно шорсткої до мікроглобулярної з досить великими сфероїдами. Одержані оксидні системи мають розвинену поверхню із великою кількістю каталітичних центрів, що складаються зі сфероїдів та торіодальних структур, які чергуються між собою. Застосування покривів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ в камері згоряння сприяє економії палива і покращує екологічні характеристики ДВЗ, внаслідок чого може бути рекомендовано для використання в системах нейтралізації газових викидів та внутрішньоциліндрового каталізу ДВЗ.

Список літератури

1. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / под общ. ред. И. В. Суминова. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
2. Сахненко Н. Д. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография / Н. Д. Сахненко, М. В. Вель, М. В. Майба. – Х.: НТУ «ХПИ», 2015. 176 с.
3. Вель М. В. Каталитичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М. В. Вель, М. Д. Сахненко. – Х.: Новое слово, 2010. 272 с.
4. Rudnev V.S., Lukiyanichuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-

- supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties Surface and Coatings Technology. 2016, vol. 307, part C, 1219–1235.
5. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. Functional materials. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303 – 310.
 6. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017, vol. 5/10 (89), pp. 12 – 18. doi:10.15587/1729-4061.2017.109885.
 7. Вед' М. В. Организация рабочего процесса в камере сгорания ДВС в присутствии каталитических материалов / М. В. Вед', Н. Д. Сахненко, Е. В. Богоявленская // Двигатели внутреннего сгорания. – 2013. – № 2. – С. 109 – 111.
 8. Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Y., Korotenko I. A., Modin E. B., Voitenko O. V. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation. Applied Surface Science. 2010, vol. 257, is. 4, p. 1239–1246. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.08.031
 9. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Karakurkchi A. V. Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes : in O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Springer Publ., 2017. vol. 195, pp. 507 – 531. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
 10. Yar-Mukhamedova G. Sh., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017, vol. 213, p. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.
 11. Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Gorohivskiy A. S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2017, vol. 8, no. 1, pp. 73 – 79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.
 12. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Parsadanov I. Research of the peculiarities of plasma-electrolytic treatment of AK12M2MgN piston alloy with formation of ceramic-like coatings. Technology audit and production reserves. 2018, vol. 1, no. 1, pp. 27 – 35.
 13. Парсadanов І. В. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згоряння / І. В. Парсadanов, М. Д. Сахненко, М. В. Вед' [та ін.] // Двигатели внутреннего сгорания. 2015. № 2. С. 69 – 72.
 14. Парсadanов І. В. Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів / І. В. Парсadanов, М. Д. Сахненко, В. О. Хижняк, Г. В. Каракуркчі // Двигатели внутреннего сгорания. 2016. № 2. С. 63 – 67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
 15. Каракуркчі Г. В. Підходи щодо підвищення паливної економічності двигунів внутрішнього згоряння бронетанкового озброєння та автомобільної техніки / Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко, М. В. Вед' [та ін.] // Системи озброєння і військова техніка. 2016. № 2. С. 26 – 31.
- References (transliterated)**
1. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i spлавov: v 2 t. I. V. Suminov (ed.) [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface: in 2 vol.] Moscow, Tehnosfera Publ., 2011. T. 2. 512 p.
 2. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Mayba M. V. Konversionnye i kompozitsionnye pokrytiya na spлавakh titana: monografiya [Conversion and composite coatings on titanium alloys: monography]. Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2015. 176 p.
 3. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. Katalitychni ta zakhysni pokryttya spлавu i skladnymy oksydami: elektrokhimichnyy syntez, prohnouzuvannya vlastyvostey: monografiya [Catalytic and protective coatings by alloys and composite oxides: electrochemical synthesis, properties prediction: monography]. Kharkiv, Novoe slovo Publ., 2010, 272 p.
 4. Rudnev V. S., Lukiyanichuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties Surface and Coatings Technology. 2016, vol. 307, part C, 1219–1235.
 5. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. Functional materials. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303 – 310. doi: 10.15407/fm24.02.303
 6. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017, vol. 5/10 (89), pp. 12 – 18. doi:10.15587/1729-4061.2017.109885.
 7. Ved' M. V. Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V. Organizatsiya rabochoho protsessa v kamere sgoraniya DVS v prisutstvii kataliticheskikh materialov [Organization of the working process in the combustion chamber of internal combustion engines in the presence of catalytic materials]. Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]. 2013, No 2, pp. 109 – 111.
 8. Vasilyeva M.S., Rudnev, V.S. Ustinov A.Y., Korotenko I.A., Modin E.B., Voitenko O.V. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation. Applied Surface Science. 2010, vol. 257, is. 4, p. 1239–1246. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.08.031
 9. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Karakurkchi A. V. Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes : in O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Springer Publ., 2017. vol. 195, pp. 507 – 531. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
 10. Yar-Mukhamedova G. Sh., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017, vol. 213, p. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.
 11. Ved' M. V., A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, A. S. Gorohivskiy Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2017, vol. 8, no. 1, pp. 73 – 79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.
 12. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Parsadanov I. Research of the peculiarities of plasma-electrolytic treatment of AK12M2MgN piston alloy with formation of ceramic-like coatings. Technology audit and production reserves. 2018, vol. 1, no. 1, pp. 27 – 35.
 13. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Karyahin I. M., Khyzhnyak V. O., Androshchuk D. S. Doslidzhennya dyzelya z katalitychnym pokryttyam poverkhnii kamery zhoryannya [Studies of diesel engine with a catalytic coating on the combustion chamber surface]. Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]. 2015, no 2, pp. 69 – 72.
 14. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Khyzhniak V. O., Karakurkchi H. V. Pidvyshchennya ekolohichnosti dyzeliv shlyakhom vnutrishn'otsylindrovoyi neytralizatsiyi toksychnykh rehovyn vidprats'ovanykh haziv [Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases]. Dvigateli vnutrennego sgoraniya [Internal combustion engines]. 2016, no. 2, pp. 63 – 67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
 15. Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Horokhivskyy A. S., Shchokin V. M. Pidkhody shchodo pidvyshchennya palyvnoyi ekonomichnosti dvyhuniv vnutrishn'oho zhoryannya bronetankovoho ozbroynennya ta avtomobil'noyi tekhniki [Approaches to improve the fuel efficiency of internal combustion engines of armored and automotive machines]. Systemy ozbroynennya i viyskova tekhnika [Weapons systems and military equipment]. 2016, no 2, pp. 26 – 31.

Надійшла (received) 20.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Каракуркчі Ганна Володимирівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Каракуркчи Анна Владимировна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», начальник учебного отдела Военного института танковых войск, Харьков; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Karakurkchi Ann – Candidate of technical science (Ph.D.), National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Head of Education Department of Military Institute of Armored Forces, Kharkiv; tel.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Сахненко Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Сахненко Николай Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой физической химии, Харьков, тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Sakhnenko Nikolay – Doctor of Science, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Physical Chemistry, Kharkov, tel.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Ведь Марина Віталіївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків, тел.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Ведь Марина Витальевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры общей и неорганической химии, Харьков, тел.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Ved' Maryna – Doctor of Science, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Kharkov, tel.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

З М І С Т

В. І. Бендюг, Б. М. Комариста Життєвий цикл продукту та оцінювання енергетичних витрат	5
І. М. Дейкун, Д. М. Складанний Дослідження процесу отримання целюлози з відходів сільського господарства	13
Т. Г. Бабак, О. О. Голубкіна, Є. Д. Пономаренко, Л. В. Соловей, Г. Л. Хавін Інтеграція теплових потоків випарної установки концентрування сиропу сорго з використанням ППЧ-аналізу	17
О. В. Демірський Реконструкція мережи рекуперативних теплообмінників в технологічній схемі виробництва лізину	21
А. М. Плугін, О. В. Палант, Д. А. Плугін, О. А. Плугін, О. С. Борзяк Механізм захисних властивостей поліуретану та композицій на основі рідкого скла від електричних та вібраційних впливів	25
Л. Л. Товажнянский, П. О. Капустенко, О. Ю. Перевертайленко, С. І. Бухало, О. П. Арсеньєва Аналіз теплообмінних систем абсорбційних установок очищення синтез-газу газифікаційних агрегатів великої одиничної продуктивності	29
В. Є. Нікольський, О. Ю. Олійник, А. В. Лободенко Розробка системи контролю роботи теплових систем для децентралізованого обігріву будівель	34
Ю. Б. Данилов, С. М. Быканов, О. О. Гапонова, А. О. Нагорний, О. І. Русинов Інтенсивні та енергозберігаючі випарні апарати з пластинчастою гріючою камерою	38
А. Б. Григоров Отримання ущільнюючих рециклінгових пластичних мастил	45
Т. В. Бойко, Ю. А. Запорожець Аналіз ризику забруднення ґрунту промисловими об'єктами	49
О. Г. Бурдо, О. В. Гаврилов, Альхурі Юсеф, Давар Ростамі Пур, Я. О. Масельська Порівняння ефективності енерготехнологій при використанні різних джерел енергії	53
А. М. Миронов, М. В. Ільченко, Ю. Г. Донець, Є. В. Ковальов Енергоефективна модернізація системи теплообміну блоку попереднього гідроочищення прямогонної бензинової фракції на секції каталітичного риформінгу	59
М. П. Османова, Л. В. Ляшок, В. П. Гомозов, О. М. Жук Електрохімічний синтез окислювача для розчинення сплаву WC – Co у середовищі хлоридної кислоти	66
В. О. Потапов, С. М. Костенко, І. П. Педорич Імітаційне моделювання процесів та апаратів інфрачервоного жарення м'ясних напівфабрикатів	71
Г. В. Пономаренко, В. Є. Ведь, К. О. Горбунов Вплив умов формування поверхневих каталітично активних сполук Co ₃ O ₄ на ступінь нейтралізації токсичних газових домішок	78
К. О. Горбунов, О. В. Горбунова, В. М. Соловей, Г. В. Пономаренко Модернізація енерго-функціональної схеми процесу пастеризації яблучного соку	82
О. П. Поспелов, Г. В. Камарчук, М. Д. Сахненко, В. О. Гудименко, М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, Ю. І. Сачанова Тернарний сплав Co – Mo – W як чутливий матеріал наноструктурного газового сенсора	88
А. В. Каракуркчі, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Г. Ш. Яр-Мухамедова Функціональні властивості гетерооксидних систем на основі TiO ₂	92
Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь Вплив часових параметрів окисдування на склад та морфологію каталітичних покривів Al ₂ O ₃ ·Co _x O _y	97

C O N T E N T

V. I. Bendiuh, B. M. Komarysta Product lifecycle and estimation of energy consumption	5
I. M. Deykun, D. M. Skladannyi Research the cellulose production process from agricultural waste	13
T. Babak, O. Holubkina, Y. Ponomarenko, L. Solovey, G. Khavin The heat streams integration of the multi-effect evaporator system for concentrating of sorghum syrup by using PINCH-analysis	17
A. Demirskyy Reconstruction of the network of recuperative heat exchangers in the technological scheme of lysin production	21
A. N. Plugin, O. V. Palant, D. A. Plugin, O. A. Pluhin, O. S. Borziak Mechanism of protective properties of polyurethane and compositions on the basis of liquid glass against electric and vibrational effects	25
L. L. Tovazhnyanskyy, P. O. Kapustenko, O. Y. Perevertaylenko, S. I. Bukhkalov, O. P. Arsenyeva Analysis of heat exchangers networks for absorption cleaning units in high capacity gasification plants	29
V. Nikolsky, O. Oliynyk, A. Lobodenko Development of a system for monitoring the operation of thermal systems for decentralized heating of buildings	34
Y. B. Danylov, S. M. Bykanov, O. O. Gaponova, A. O. Nagorniy, O. I. Rusinov Intensive and energy-saving evaporators with plate warming chamber	38
A. B. Grigorov Obtaining sealing recycling plastic lubricants	45
T. V. Boiko, J.A. Zaporozhets Analysis of the risk of soil pollution by industrial objects	49
O. G. Burdo, O. V. Gavrilov, Alkhuri Yusef, Davar Rostami Pur, Ya. O. Maselska Comparison of efficiency of energy technologies when using different sources of energy	53
A. M. Myronov, M. V. Ilchenko, Yu. G. Donets, E. V. Kovalyov Energy-efficient modernization of the heat exchange system for preliminary hydraulic cleaning of straight-run petrol fractions block on catalytical reforming section	59
M. P. Osmanova, L. V. Lyashok, V.P. Gomozyov, A.N. Zhuk Electrochemical synthesis of the oxidizer for the dissolution of WC – Co alloys in the hydrochloric acid	66
V. Potapov, S. Kostenko, I. Pedorych Simulation modeling of processes and apparatuses for infrared frying of meat semi-finished products	71
A. Ponomarenko, V. Ved, K. Gorbunov Influence of formation Conditions of the surfacial catalytically active Co_3O_4 compounds on the degree of toxic gas emissions neutralization	78
Gorbunov K., Gorbunova O., Solovej V., Ponomarenko A. Modernization of the energy-functional scheme of the pasteurization process of apple juice	82
O. P. Pospelov, G. V. Kamarchuk, N. D. Sakhnenko, V. A. Gudimenko, M. V. Ved', I. Yu. Yermolenko, Yu. I. Sachanova Ternary alloy Co–Mo–W as a sensitive material of a nanostructured gas sensor	88
A.V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, G. Sh. Yar-Mukhamedova Functional properties heteroxides systems on TiO_2 base	92
A. V. Karakurkchi, M. D. Sakhnenko, M. V. Ved' Influence of oxidation time parameters on the composition and morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ catalytic coatings	97