

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

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

№ 2 (4) 2020

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2020

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

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

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

No. 2 (4) 2020

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2020

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», 2020. – № 2(4) 2020. – 98 с. – ISSN (print) 2079-0821 та ISSN 2708-5252 (Online).

У збірнику надано результати теоретичних і експериментальних досліджень в галузі хімічної технології та інженерії, видобутку та переробки нафти і газу, екології та ресурсозбереження.

The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of chemical technology and engineering, oil and gas production and refining, ecology and resource conservation.

Свідоцтво Міністерства юстиції України КВ № 23780-13620Р від 14 лютого 2019 року.

Мова статей – українська, російська та англійська.

«Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включено до категорії Б «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії», затвердженого Наказом МОН України № 409 від 17.03.2020 р.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), , індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).
Офіційний сайт видання: <http://ccte.kpi.edu.ua/>

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Founder National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

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

Відповідальний секретар:

Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof. NTU "KhPI", Ukraine.

Executive secretary:

Gaponova Olena, Ph.D., asst. prof., NTU «KhPI», Ukraine.

Члени редколегії:

Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

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

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

Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

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

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

Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Краснопольський Ю.М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

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

Мірошніченко Д.В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна;

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

Посохов С. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Россихін В. В., д-р мед. 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;

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

Циганков О. В. д-р хім. наук, 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;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Editorial staff members:

Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Biletskyi Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Bliznjuk Olga, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Krasnopol'skyi Yuriy, dr. Pharm. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU "KhPI", Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst. prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Rossikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Tovazhnyanskyy Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU "KhPI", Ukraine ;

Tul'skiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc, prof., NTU "KhPI", Ukraine

Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Shapovrov Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Протокол № 6 від 13 листопада 2020 р.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

М.Г.ЗІНЧЕНКО, Є.Д. ПОНОМАРЕНКО, Н.О. БУКАТЕНКО, О.О. ГОЛУБКИНА**АНАЕРОБНА БІОЛОГІЧНА ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВА ЦУКРУ**

Водне господарство цукрових заводів характеризується високим рівнем споживання води і великим об'ємом стічних вод високою концентрацією мінеральних і органічних забруднень. Для очищення стоків виробництва цукру переважно використовують споруди штучної біологічної очистки.

Найбільшого поширення в нашій країні отримала схема з двоступінчастими аеротенками, в той час як за кордоном застосовують анаеробно-аеробні схеми, що значно вигідніше, так як окислення великої кількості органічних речовин виключно в аеробних умовах пов'язане з високими енерговитратами. Застосування анаеробного зброджування на I ступені дозволяє зменшити концентрацію органічних речовин в стоках на 60-90%, а доочищення забруднень, які залишилися, здійснити в аеротенках II ступені при менших витратах енергії. Для оцінки доцільності застосування метантенка в системі очисних споруд конкретного підприємства необхідно мати інформацію про ефективність зброджування і оптимальний режим очищення стічних вод цього підприємства. У даній роботі вивчали процес анаеробного зброджування стічних вод одного з цукрових заводів України. Експерименти проводили в біореакторі з висхідним потоком активного мулу. Для скорочення тривалості досліджень застосували метод математичного планування експерименту. В результаті були отримані дані відносно впливу визначальних чинників (швидкості подачі потоку, рН, температури) на вихід біогазу та глибину зброджування субстрату. Отримані дані доводять ефективність і перспективність застосування анаеробного зброджування на першій стадії біологічного очищення стічних вод буякоцукрового виробництва.

Ключові слова: стічні води виробництва цукру, біологічна очистка, анаеробне зброджування, біогаз, технологічний режим, оптимізація.

М.Г. ЗИНЧЕНКО, Е.Д. ПОНОМАРЕНКО, Н.А. БУКАТЕНКО, О.А. ГОЛУБКИНА**АНАЕРОБНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА САХАРА**

Водное хозяйство свеклосахарных заводов характеризуется высоким уровнем потребления воды и большим объемом образующихся сточных вод с высокой концентрацией минеральных и органических загрязнений. Для очистки стоков производства сахара преимущественно используют сооружения искусственной биологической очистки. Наибольшее распространение в нашей стране получила схема с двухступенчатыми аэротенками, в то время как за рубежом применяют анаэробно-аэробные схемы, что значительно более выгодно, так как окисление большого количества органических веществ исключительно в аэробных условиях сопряжено с высокими энергозатратами. Применение анаэробного сбраживания на I ступени позволяет уменьшить концентрацию органических веществ в стоках на 60 – 90%, а доочистку оставшихся загрязнений осуществить в аэротенках II ступени при меньших расходах энергии. Для оценки целесообразности применения метантенка в системе очистных сооружений конкретного предприятия необходимо иметь информацию об эффективности сбраживания и оптимальном режиме очистки сточных вод этого предприятия. В данной работе изучали процесс анаэробного сбраживания сточных вод одного из свеклосахарных заводов Украины. Эксперименты проводили в биореакторе с восходящим потоком активного ила. Для сокращения продолжительности исследований применили метод математического планирования эксперимента. В результате были получены данные о влиянии определяющих факторов (скорости подачи потока, рН, температуры) на выход биогаза и глубину сбраживания субстрата. Полученные данные доказывают эффективность и перспективность применения анаэробного сбраживания на первой стадии биологической очистки сточных вод свеклосахарного производства.

Ключевые слова: сточные воды производства сахара, биологическая очистка, анаэробное сбраживание, биогаз, технологический режим, оптимизация.

М.Г. ZINCHENKO, E.D. PONOMARENKO, N. A. BUKATENKO, O.A. HOLUBKINA**ANAEROBIC BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT OF SUGAR PRODUCTION**

Water usage of sugar beet factories is characterized by a high level of consumption and a large volume of generated wastewater with a high concentration of mineral and organic pollution. Artificial biological purification facilities are mainly used for purification of sugar production effluents. While a scheme with two-stage aeration tanks is the most widespread in our country, anaerobic-aerobic regimens are frequently used abroad. It is more cost-effective, since the oxidation of large amounts of organic substances exclusively under aerobic conditions is associated with high energy consumption. The use of anaerobic digestion at the first stage allows reducing the concentration of organic substances in effluents by 60-90%, while the post-purification of remaining contaminants is carried out in stage-two aeration tanks with lower energy consumption. To assess the appropriateness of using a digester in the system of purification facilities of a particular enterprise, it is necessary to have information on the

© М.Г.Зінченко, Є.Д. Пономаренко, Н.О. Букаченко, О.О. Голубкіна, 2020

effectiveness of digestion and the optimal purification regime of the wastewater of that particular enterprise. This work studies the process of anaerobic digestion of wastewater at one of the beet sugar factories in Ukraine. The experiments were carried out in a bioreactor with an upward flow of activated sludge. The method of mathematical planning of an experiment was used in order to shorten the duration of the research. As a result, data was obtained regarding the influence of determining factors (flow rate, pH, temperature) on biogas yield and substrate fermentation depth. Received data proves the effectiveness and prospects of using anaerobic digestion in the first stage of biological fermentation of wastewater at a sugar beet production.

Keywords: sugar production wastewater, biological treatment, anaerobic digestion, biogas, technological regime, optimization.

Вступ. Особливість стічних вод цукрових заводів полягає у високій концентрації в їх складі зважених речовин органічного і мінерального походження і розчинених органічних забруднень, в дефіциті біогенних речовин (сполук фосфору і азоту), присутності сапоніну, що негативно впливає на біологічну очистку, а також сезонності їх утворення. У зв'язку з високим вмістом забруднюючих речовин, ці стічні води не можуть бути спрямовані на міські очисні споруди або природні водойми без попередньої (локальної) очистки. Найбільшого поширення для очищення стічних вод цукрових заводів отримав аеробний метод.

Однак змінний склад стічних вод і висока концентрація забруднень (більше 2000 мг / л ХСК) часто призводить до перевантажень споруд аеробного біологічного очищення, в результаті чого забруднення безперешкодно потрапляють в навколишнє середовище. Ефективним вирішенням цієї проблеми може бути застосування схеми очищення висококонцентрованих стоків, що включають два ступені аеротенків. Однак для досягнення заданих показників за ступенем очищення води час аерації на другому ступені має бути в три - п'ять разів більше, ніж на першій, а це вимагає великих експлуатаційних витрат. З появою нових конструкцій анаеробних реакторів зі зваженим шаром біомаси та іммобілізованими мікроорганізмами з'явилася можливість використовувати метанове зброджування в якості першого ступеня очищення рідини.

Застосування метантенков для обробки стічної води перед аеротенками дозволить видалити до 90 % забруднень і отримати стоки з біохімічним складом, сприятливим для подальшої аеробного очищення. Це, в свою чергу, приблизно в 5 – 10 разів знизить витрати на аерацію, обсяги спорудження та експлуатаційні витрати.

Літературний огляд. Цукробурякові заводи є найбільшими в харчовій промисловості споживачами води, витрата якої становить близько 1800 % до маси буряка, що переробляється (без повторного і оборотного водопостачання). Однак на ряді ділянок виробництва можна повторно застосовувати відпрацьовану воду без очищення або освітлену, в результаті чого безповоротна витрата чистої води скорочується до

170...250 % до маси буряка [1, 2]. Відпрацьовану воду в залежності від ступеня забруднення ділять на три категорії: малозабруднені (I категорія), транспортерно-мийні (II категорія) і забруднені (III категорія). Виробничими стічними водами є тільки стоки III категорії, так як води I і II категорій після відповідної очистки використовуються в системах оборотного водопостачання [3]. Виробничі стічні води містять велику кількість органічних і мінеральних домішок: БСК_п досягає 2000 – 8000 мг / л, ХСК – 4000 – 10000 мг / л, концентрація зважених речовин – 700 – 50000 мг / л. Відношення БСК_п / ХСК дорівнює 71,4%, що дає можливість успішно очищати стоки від органічних забруднень біологічними методами [2].

В даний час найбільш широке застосування знаходить очистка за допомогою аеробних мікроорганізмів, що здійснюється в аеротенках, біофільтрах. Досвід багаторічної експлуатації споруд біологічного очищення на цукрових заводах нашої країни і за кордоном показав, що для швидкої і глибокої очистки цих стоків необхідно в схему включати дві або три ступені аеротенків. Однак суттєвими недоліками цих технологій є високі енерговитрати на аерацію, значні займані площі під очисні споруди, а також проблеми, пов'язані з обробкою і утилізацією великих кількостей надлишкового мулу, що утворюється. Виправити вказані недосконалості даних технологій може анаеробна обробка стічних вод [4, 5].

Доцільність застосування анаеробних процесів для очищення концентрованих стоків промислових підприємств обумовлена здатністю анаеробних мікроорганізмів продукувати енергетичну сировину (біогаз) і знижувати концентрацію субстратів до рівня, прийнятного для подальшого застосування аеробного очищення. Загальна собівартість аеробно-анаеробної технології в біореакторах значно нижче традиційної двоступеневої аеробної очистки, а надійність і якість очищення стоку – вище. (ХСК знижується на 70 – 95%, БСК_п – на 85 – 90 %) [6].

Перші аеробно-анаеробні установки, застосовані в Німеччині, були оснащені контактними метантенками з вільно плаваючою мікрофлорою. Як показав досвід, ці реактори дуже чутливі до коливань рН, температур, вихідного навантаження [6, 7]. Істотним

недоліком цих апаратів стосовно виробництва цукру, що має сезонний характер, є втрата активності мікрофлори в період зупинки заводу, при тому, що для її відновлення потрібен тривалий час (близько 60 днів) [3].

З розвитком техніки зброджування з'явилися реактори другого покоління зі зважено-седиментуючою біомасою (мулом) і прикріпленою біомасою (біоплівкою) [6,8]. Вони стали основними спорудами для очищення висококонцентрованих стічних вод, забезпечуючи ефективну очистку стоків в широкому діапазоні концентрацій ($BCK_n = 0,3 - 100$ г / л). Найбільше застосування в світі отримали реактори типу UASB – з висхідним потоком рідини через шар анаеробного гранульованого мулу. Мінімальний час перебування води в такому апараті становить 6 – 15 год. при 85 – 90% очищення по ХСК. Великою перевагою цих реакторів для використання в цукробуряковому виробництві є властивість анаеробного гранульованого мулу зберігатися місяцями під шаром води без істотного падіння активності [9,10]. Введення очисних споруд після тривалої зупинки займає від кількох годин до кількох днів. Переваги нових конструкцій анаеробних біореакторів дають можливість використовувати метанове зброджування як перший ступінь очищення стічних вод виробництва цукру.

Мета і завдання дослідження Мета досліджень полягає у визначенні оптимальних умов анаеробного зброджування стічних вод бурякоцукрового виробництва. З урахуванням того, що кожен субстрат має певне співвідношення розчинених і зважених речовин, і неможливо заздалегідь передбачити, як глибоко він буде зброджений в даному реакторі, завданням досліджень є експериментальне визначення кінетичних характеристик процесу зброджування стічних вод конкретного цукрового виробництва.

Для вирішення поставлених завдань був реалізований планований експеримент. Найбільш строго процес анаеробного зброджування характеризується величиною виходу біогазу з одиниці маси збродженої речовини, тому в якості параметра оптимізації був прийнятий питомий вихід біогазу $Y, \text{ м}^3 / \text{кг ХСК} \cdot \text{год.}$; при цьому умовою ефективності процесу було максимальне зниження забрудненості стоків, тому в кожному досліді контролювали концентрації БСК і ХСК в очищеній воді. Як фактори, що роблять визначальний вплив на вихід біогазу, були прийняті: гідрравлічний час перебування стоків у реакторі (год.), рН субстрату, температура зброджування ($^{\circ}\text{C}$), швидкість подачі потоку в реактор (л / хв)

Матеріали і методи проведення дослідження.

Об'єктом дослідження були стічні води одного з цукрових заводів України, склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1–Склад виробничих стічних вод, що надходять на очистку

№ п/п	Показник	Одиниця виміру	Значення показника
1	pH середовища		7,6
2	ХСК	мг/л	5830
3	БСК	мг/л	4560
4	Зважені речовини	мг/л	15270

Дослідження проводилися на базі лабораторної установки, описаної в [11], у якій контактний реактор був замінений на UASB – реактор об'ємом 20 л (рис. 1).

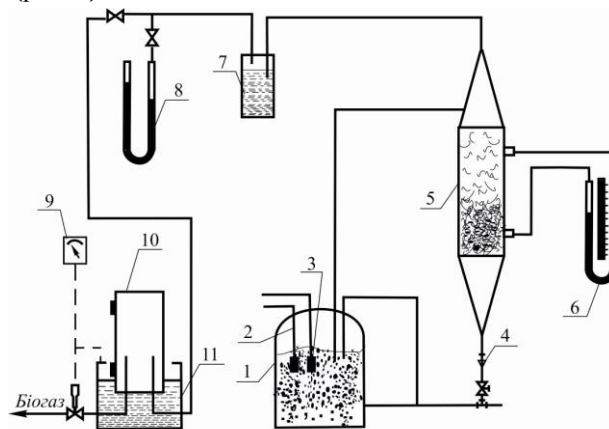


Рисунок 1 – Схема лабораторної установки

- 1 – бак – підготовлювач; 2 – нагрівальний елемент;
3 – термопара; 4 – ротаметр; 5 – анаеробний реактор;
6 – манометр; 7 – гідрозатвір; 8 – манометр; 9 – газовий лічильник; 10 – стакан; 11 – ємність

Підготовку стічних вод до експерименту здійснювали в баку – підготовлювачі. Субстрат підігрівали до потрібної температури за допомогою нагрівальної котушки; початкове рН в ньому підтримували за допомогою 0,1 N нормального розчину H_2SO_4 або 1 M суспензії CaCO_3 . Анаеробний гранульований мул доставляли з діючого UASB – реактора картонно-тарного підприємства. Активний мул проходив адаптацію до стічних вод цукрового заводу при температурі 30°C протягом 7 днів, після чого його викладали щільним шаром на дні лабораторного реактора. Стічні води поступали в нижню частину біореактора і проходили через гранульований шар мулу зі швидкістю, достатньою для інтенсивного перемішування, в результаті чого досягалось повне змішування стічних вод і активного осаду бактерій. Біогаз збирався в га-

згольдері. Відпрацьований активний мул повертався в приймальний бак. Контроль процесу проводили по показникам ХСК, БСК, виходу та складу біогазу.

При визначенні хімічних та бактеріологічних показників вихідних і зброджених стоків користувались стандартними методиками [12, 13]. Визначення концентрації іонів водню (рН) проводили з використанням рН-метру типу рН-305, аналіз газової фази на місткість в біогазі метану – за допомогою хроматографа «Газохром» типу ХТ-12.

Для дослідження взаємодії різних факторів, що впливають на процес анаеробного збродження стічних вод, у якості критеріїв оптимальності були обрані такі показники:

- вихід біогазу Y_1 , м³/кг орг. забр. по ХСК · год.,
- вихід метану Y_2 , м³/кг орг. забр. по ХСК · год.,
- ступінь очистки стічних вод по ХСК, Y_3 , %,
- ступінь очистки стічних вод по БСК, Y_4 , %,
- концентрація метану Y_5 , %.

Процес є ефективним, якщо всі показники набувають найбільших значень.

Сукупність факторів та інтервали їх варіювання, що суттєво впливають на процес, а тому на означені критерії, було визначено на основі апріорної інформації та попередніх дослідів:

- $z_1 \in 2, 12$ – гідрравлічний час перебування

стоків у реакторі, год.;

- $z_2 \in 6, 8$ – рН субстрату;
- $z_3 \in 30, 45$ – температура збродження, °С;
- $z_4 \in 12, 18$ – швидкість подачі потоку, л/хв.

Фактори сумісні, та незалежні між собою.

Попередні досліді показали, що досліджувана область має властивість нелінійності. Тому для її адекватного опису логічно було використати поліноми другого порядку (1).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \beta_{k-1,k} x_{k-1} x_k + \beta_{11} x_1^2 + \dots + \beta_{kk} x_k^2 + \varepsilon. \quad (1)$$

Для вирішення такої задачі було реалізовано ортогональний композиційний план другого порядку [14]. Плани другого порядку дають можливість описати поверхні другого порядку і визначити оптимальні точки процесу, що вивчається.

Межі зміни факторів наведені в табл. 2.

План експерименту та його результати – значення відгуків (Y_1 – вихід біогазу, Y_2 – вихід метану, Y_3 – ступінь очистки стічних вод по ХСК, Y_4 – ступінь очистки стічних вод по БСК, Y_5 – концентрація метану) наведені в табл. 3.

Таблиця 2 – Межі зміни вхідних параметрів

Умови планування	фактори у натуральному визначенні				кодовані значення факторів			
	z_1	z_2	z_3	z_4	x_1	x_2	x_3	x_4
Основний рівень	7	7	37,5	14	0	0	0	0
Інтервал варіювання	5	6	7,5	4	1	1	1	1
Верхній рівень	12	8	45	18	1	1	1	1
Нижній рівень	2	6	30	10	-1	-1	-1	-1
Верхня «зоряна» точка	14	8,4	48	19,6	1,414	1,414	1,414	1,414
Верхня «зоряна» точка	0	5,6	27	8,34	-1,414	-1,414	-1,414	-1,414

Таблиця 3 – Матриця планування та результати експерименту

№ дослідів	кодовані значення факторів				Y_1 , м ³ /кг·год.	Y_2 , м ³ /кг·год.	Y_3 , %	Y_4 , %	Y_5 , %
	x_1	x_2	x_3	x_4					
1	+1	+1	+1	+1	0,66	0,34	46,5	60,3	61
2	-1	-1	+1	+1	0,565	0,28	39,5	51	52,3
3	+1	-1	-1	+1	0,68	0,36	47,3	57	59
4	-1	+1	-1	+1	0,56	0,28	39,8	53	55,8
5	+1	-1	+1	-1	0,665	0,33	42	58	61,8
6	-1	+1	+1	-1	0,545	0,25	39,5	54	57,5
7	+1	+1	-1	-1	0,66	0,3	47	60	63,3
8	-1	-1	-1	-1	0,56	0,24	40,3	50,5	52,5
9	+1	-1	+1	+1	0,673	0,35	46,8	58	61,3

Продолжение таблицы 3

10	-1	+1	+1	+1	0,553	0,28	39,3	53,5	57
11	+1	+1	-1	+1	0,665	0,34	47	60	63,8
12	-1	-1	-1	+1	0,57	0,29	39,8	50,3	52
13	+1	+1	+1	-1	0,65	0,31	46,8	60,5	62,2
14	-1	-1	+1	-1	0,56	0,26	39,8	51,3	53,8
15	+1	-1	-1	-1	0,67	0,33	47,5	57,3	60,5
16	-1	+1	-1	-1	0,55	0,34	40	53	56,5
17	0	0	0	0	0,74	0,4	53,5	63	60
18	1,414	0	0	0	0,72	0,39	51,8	62	64,5
19	-1,414	0	0	0	0,57	0,33	42,5	50	53,5
20	0	1,414	0	0	0,71	0,36	50,8	63	66,5
21	0	-1,414	0	0	0,72	0,37	51,3	60	63
22	0	0	1,414	0	0,72	0,373	51,3	62	63,5
23	0	0	-1,414	0	0,73	0,39	52,5	61	64
24	0	0	0	49	0,7	0,385	50,5	60,3	63
25	0	0	0	-1,414	0,69	0,36	50,8	60,5	63,5

Для визначення похибки експерименту проведено 4 додаткових досліди.

При статистичній обробці експериментальних даних ортогонального композиційного плану другого порядку була виконана ортогоналізація матриці планування, перерахування коефіцієнтів перетвореної моделі, застосовані критерій Стюдента для оцінки значимості коефіцієнтів математичної моделі та критерій Фішера для оцінки адекватності моделі.

За результатами статистичної обробки даних були отримані наступні оцінні математичні моделі другого порядку для обраних критеріїв оптимальності для кодованих значень факторів:

$$Y_1 = 0,765 + 0,054x_1 - 0,063x_1^2 - 0,028x_2^2 - 0,023x_3^2 - 0,038x_4^2, \quad (2)$$

$$Y_2 = 0,421 + 0,025x_1 - 0,033x_1^2 - 0,031x_2^2 - 0,022x_3^2 - 0,027x_4^2, \quad (3)$$

$$Y_3 = 63,78 + 3,574x_1 + 1,257x_2 - 3,988x_1^2 - 1,238x_2^2 - 1,238x_3^2 - 1,788x_4^2, \quad (4)$$

$$Y_4 = 67,108 + 3,553x_1 + 1,442x_2 - 4,193x_1^2 - 1,318x_2^2 - 1,318x_3^2 - 2,068x_4^2, \quad (5)$$

$$Y_5 = 55,924 + 3,328x_1 - 4,69x_1^2 - 2,74x_2^2 - 2,315x_3^2 - 2,94x_4^2. \quad (6)$$

Математична модель (2) адекватно описує залежність виходу біогазу в досліджуваній області системи факторів x_1, x_2, x_3, x_4 , що перевірено за критерієм Фішера: розрахункове значення менше від критичного значення для рівня значущості $\alpha = 0,05$, кількості степенів вільності $f_1 = 19, f_2 = 3$ ($F_p = 0,677 < F_{\text{крит}} = 8,677$).

Рівняння (3) адекватно описує залежність виходу метану від x_1, x_2, x_3, x_4 . Розрахункове значення критерію Фішера менше від критичного для рівня значущості $\alpha = 0,05$, кількості степенів вільності $f_1 = 19, f_2 = 3$ ($F_p = 2,67 < F_{\text{крит}} = 8,677$).

Для моделі (4) – ступінь очистки вод по ХСК розрахункове значення $F_p = 0,47 < F_{\text{крит}} = 8,675$ для $\alpha = 0,05, f_1 = 18, f_2 = 3$.

Для ступені очистки вод по БСК (5) – розрахункове значення $F_p = 1,08 < F_{\text{крит}} = 8,675$ для $\alpha = 0,05, f_1 = 18, f_2 = 3$.

Для концентрації метану (6) – розрахункове значення $F_p = 0,856 < F_{\text{крит}} = 8,677$ для $\alpha = 0,05, f_1 = 19, f_2 = 3$.

Аналіз отриманих рівнянь регресії показує, що найбільш впливовим фактором на відгуки є z_1 – технологічний час розкладання, год.

Для системи реальних факторів z_1, z_2, z_3, z_4 рівняння (2) – (6) були розкодовані; і отримані математичні моделі мають вигляд:

$$Y_1 = -1.833 + 0.046z_1 + 0.39z_2 + 0.03z_3 + 0.066z_4 - 2.514 \cdot 10^{-3}z_1^2 - 0.028z_2^2 - 4.062 \cdot 10^{-4}z_3^2 - 2.366 \cdot 10^{-3}z_4^2, \quad (7)$$

$$Y_2 = -2.061 + 0.023z_1 + 0.428z_2 + 0.03z_3 + 0.047z_4 - 1.322 \cdot 10^{-3}z_1^2 - 0.031z_2^2 - 3.964 \cdot 10^{-4}z_3^2 - 1.675 \cdot 10^{-3}z_4^2, \quad (8)$$

$$Y_3 = -71.31 + 2.948z_1 + 18.582z_2 + 1.65z_3 + 3.128z_4 - 0.16z_1^2 - 1.238z_2^2 - 0.022z_3^2 - 0.112z_4^2, \quad (9)$$

$$Y_4 = -79.003 + 3.058z_1 + 19.887z_2 + 1.757z_3 + 3.618z_4 - 0.168z_1^2 - 1.318z_2^2 - 0.023z_3^2 - 0.129z_4^2, \quad (10)$$

$$Y_5 = -186.077 + 3.292z_1 + 38.36z_2 + 3.087z_3 + 5.145z_4 - 0.188z_1^2 - 2.74z_2^2 - 0.041z_3^2 - 0.184z_4^2. \quad (11)$$

Рівняння регресії (7) – (11) дозволяють визначити значення параметрів оптимізації Y_1 – Y_5 при всіх можливих комбінаціях значущих чинників процесу. На підставі отриманої математичної моделі (11) було проведено обчислювальний експеримент по вивченню залежності виходу біогазу від всіх значущих факторів. Результати представлені у графічному вигляді (рис.2).

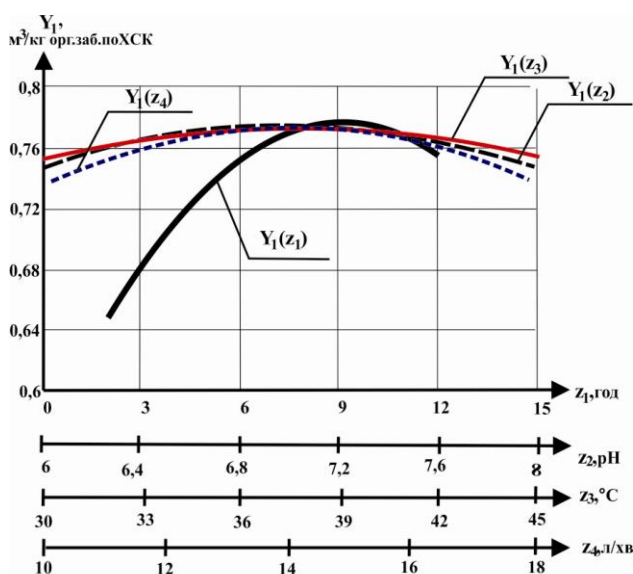


Рисунок 2 – Вплив значущих факторів процесу очистки стічних вод на вихід біогазу

Математичні моделі, побудовані на підставі ортогонального композиційного плану є моделями другого порядку і добре пристосовані для методів оптимізації.

Метою оптимізації в даному дослідженні було визначення такого оптимального процесу очистки

вод, для якого критерії оптимізації: Y_1 – вихід біогазу, Y_2 – вихід метану, Y_3 – ступінь очистки вод по ХСК, Y_4 – ступінь очистки вод по БСК, Y_5 – концентрація метану набувають максимальних значень.

Для розв'язання оптимізаційної задачі була побудована математична модель об'єкта оптимізації, що зв'язує критерій оптимальності з факторами (12).

$$\begin{aligned} Y_1(x_1, x_2, x_3, x_4) &\rightarrow \max; \\ Y_2(x_1, x_2, x_3, x_4) &\rightarrow \max; \\ Y_3(x_1, x_2, x_3, x_4) &\rightarrow \max; \\ Y_4(x_1, x_2, x_3, x_4) &\rightarrow \max; \\ Y_5(x_1, x_2, x_3, x_4) &\rightarrow \max; \\ -1,5 \leq x_j < 1,5; \quad j &= 1, \dots, 4. \end{aligned} \quad (12)$$

Модель оптимізації (12) являє собою складну багатокритеріальну задачу. Тому була висунута гіпотеза, що оскільки всі означені показники одного технологічного процесу пов'язані між собою, достатньо визначити точку оптимуму для одного критерію, а всі інші критерії будуть набувати максимальних значень у тій же точці.

Для перевірки цієї гіпотези спочатку був визначений максимум критерію $Y_4(x_1, x_2, x_3, x_4)$ методом найшвидшого спуску. Результат оптимізації:

$\max Y_4 = 68,3\%$ досягається у точці з координатами $\bar{x}_{\max} = (x_1 = 0,4; x_2 = 0,5; x_3 = 0; x_4 = 0)$, що в системі реальних факторів відповідає значенням $\bar{z}_{\max} = (z_1 = 9; z_2 = 7,5; z_3 = 37,5; z_4 = 14)$.

Після цього методом найшвидшого спуску були визначені максимуми всіх інших критеріїв. Значення критеріїв у знайдених точках максимуму відрізняється від значення у гіпотетичній точці в діапазоні $0,1\% \div 1,2\%$, що не перевищує похибок експерименту та обчислюваних методів і підтверджує запропоновану гіпотезу.

Висновки. Встановлені оптимальні параметри процесу очистки стічних вод цукрового виробництва, що складають: гідравлічний час перебування стоків у реакторі $z_1 = 9$ год.; pH субстрату $z_2 = 7,5$; температура зброджування, $z_3 = 37,5^\circ\text{C}$; швидкість подачі потоку $z_4 = 14$ л/хв.

За таких значень визначальних чинників процесу максимальний вихід біогазу складає $Y_1 = 0,769$ м³/кг орг. забр. по ХСК-год.; максимальний вихід метану

$Y_2 = 0,418 \text{ м}^3/\text{кг}$ орг. забр. по ХСК-год., максимальна ступінь очистки стічних вод по ХСК $Y_3 = 64,9 \%$, максимальна ступінь очистки стічних вод по БСК $Y_4 = 68,3 \%$, максимальна концентрація метану складає $Y_5 = 55,8 \%$.

Отримані дані доводять ефективність і доцільність застосування анаеробного зброджування на першій стадії біологічного очищення стічних вод цукрового виробництва.

Список літератури

1. Спичак В.В., Базлов В.Н., Ананьева П.А., Поливанова Т.В. Водное хозяйство сахарных заводов / ред. В.В. Спичак – Курск. : ГНУ РНИИСП Россельхозакадемии, 2005. – 167 с.
2. Пархомец А.П. Биологическая очистка сточных вод сахарных заводов. / А.П. Пархомец, В.И. Сергиенко. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 112 с.
3. Зубов М.Г. Очистка сточных вод сахарных заводов при сезонном режиме работы / М.Г. Зубов, Гетманский А.С. // САХАР. – 2017. – № 5. – С. 2-4
4. Hossaina Sk Masud Anaerobic biogas generation from sugar industry waste water in three-phase fluidized-bed bioreactor / Sk Masud Hossaina, N Anantharamanb, Manas Dasc // Indian Journal of Chemical Technology. – January 2009. – Vol. 16. – p. 58-64
5. Hampannavar U.S. Anaerobic treatment of sugar industry wastewater by Upflow anaerobic sludge blanket reactor at ambient temperature. / U.S. Hampannavar, C.B. Shivayogimath // International journal of Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 1. – № 4. – P. 631-639
6. Henze M. et al Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. / M. Henze. Berlin: Springer-Verlag. – 2002. – 480 p
7. Долина Л. Ф. Реакторы для очистки сточных вод [Текст] / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск.: Стандарт, 2001. – 80 с.
8. Lettinga, G. Use of the Upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment [Text] / G. Lettinga, A. F. M. Velsen, S. W. Hobma, W. Zeeuw, A. Klapwijk // Especially for Anaerobic Treatment. Biotechnology and Bioengineering. – 1980. – № 22. – P. 699-734.
9. Switzenbaum M. S. et al Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewaters. Water Sci. Technol. – 1991. – Vol. 24. – № 8 – P. I.
10. Калюжный С. В. Высокоинтенсивные анаэробные биотехнологии очистки промышленных сточных вод [Текст] / С. В. Калюжный // Катализ в промышленности. – 2004. – № 6. – С. 42-50.
11. Семененко И.В. Оборудование и процессы метанового сбраживания органических отходов: монография / И.В. Семененко, М.Г. Зинченко – Харьков.: Підручник НТУ «ХПІ», 2012. – 272 с.
12. Бугаенко И.Ф. Анализ производственных и сточных вод сахарного производства / И.Ф. Бугаенко – М.: ООО «Телер» – 2000. – 64 с.
13. Славянский А.А. Лабораторный практикум по технологии сахара / А.А. Славянский, Г.А. Вовк, А.М. Гаврилов – М.: Издательский комплекс МГУПП, 2003. – 104 с.
14. Товажнянський Л.Л. Комп'ютерне моделювання у хімічній технології / Товажнянський Л.Л., Бабак Т.Г., Голубкіна О.О., Пономаренко Є.Д., Сатарін А.В. – Харків, НТУ: «ХПІ» – 2011. – 606 с.

References (transliterated)

1. Spichak V.V., Bazlov V.N., Anan'eva P.A., Polivanova T.V. Vodnoe khozyajstvo sakharny'kh zavodov / red. V.V. Spichak – Kursk: GNU RNIISP Rossel'khozakademii, 2005. – 167 c.
2. Parkhomecz A.P. Biologicheskaya ochistka stochnykh vod sakharnykh zavodov. / A.P. Parkhomecz, V.I. Sergienko. – M.: Legkaya i pishhevaya promyshlennost', 1984. – 112 c.
3. Zubov M.G. Ochistka stochnykh vod sakharnykh zavodov pri sezonnom rezhime raboty / M.G. Zubov, A.S. Getmanskij // SAKHAR. – 2017. – № 5. – С. 2-4
4. Hossaina Sk Masud Anaerobic biogas generation from sugar industry wastewaters in three-phase fluidized-bed bioreactor / Sk Masud Hossaina, N Anantharamanb, Manas Dasc // Indian Journal of Chemical Technology. – January 2009. – Vol. 16. – p. 58-64
5. Hampannavar U.S. Anaerobic treatment of sugar industry wastewater by Upflow anaerobic sludge blanket reactor at ambient temperature. / U.S. Hampannavar, C.B. Shivayogimath // International journal of Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 1. – № 4. – P. 631-639
6. Henze M. et al Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. / M. Henze. Berlin: Springer-Verlag, 2002. – 480 p
7. Dolina L. F. Reaktory dlya ochistki stochnykh vod [Tekst] / L. F. Dolina. – Dnepropetrovsk.: Standart, 2001. – 80 c
8. Lettinga, G. Use of the Upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment [Text] / G. Lettinga, A. F. M. Velsen, S. W. Hobma, W. Zeeuw, A. Klapwijk // Especially for Anaerobic Treatment. Biotechnology and Bioengineering. – 1980. – № 22. – P. 699-734.
9. Switzenbaum M. S. et al Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewaters. Water Sci. Technol. – 1991. – Vol. 24. – № 8 – P. I.
10. Kalyuzhny'y, S. V. Vysokointensivnye anaerobnye biotekhnologii ochistki promyshlennykh stochnykh vod [Tekst] / S. V. Kalyuzhny'y // Kataliz v promyshlennosti. – 2004. – № 6. – С. 42-50.
11. Semenenko I.V. Oborudovanie i protsessy metanovogo sbrachivaniya organicheskikh otkhodov: monografiya / I.V. Semenenko, M.G. Zinchenko – Kharkov.: Pidruchnik NTU «KhPI», 2012. – 272 c.
12. Bugaenko I.F. Analiz proizvodstvennykh i stochnykh vod sakharnogo proizvodstva / I.F. Bugaenko – M.: ООО «Телер», 2000. – 64 с
13. Slavyanskij A.A. Laboratornyj praktikum po tekhnologii sakhara / A.A. Slavyanskij, G.A. Vovk, A.M. Gavrilov – M.: Izdatelskij kompleks MGUPP, 2003. – 104 c.
14. Tovazhnianskiy L.L. Kompiuterne modeliuвання u khimichnii tekhnologii / Tovazhnianskiy L.L., Babak T.H., Holubkina O.O., Ponomarenko Ye.D., Satarin A.V. – Kharkiv, NTU: «KhPI»; 2011. – 606 с.

Надійшла (received) 24.09.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зінченко Марія Георгіївна (Зинченко Мария Георгиевна, Zinchenko Mariya) кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор, кафедра хімічної техніки та промислової екології; м. Харків, Україна; ORCID: [http://orcid.org/\(0000-0001-7984-2881\)](http://orcid.org/(0000-0001-7984-2881));
e-mail: mazinchen999@gmail.com.

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

Букаченко Наталія Олексіївна (Букаченко Наталья Алексеевна, Bukatenko Nataliia) кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент, кафедра охорони праці і навколишнього середовища; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4115-1422>;
e-mail: bukanya75@gmail.com.

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

К. С. РУТКОВСЬКА, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, В. П. ГОМОЗОВ, О. І. РУСІНОВ

ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЗАСТОСУВАННЯ ГАЗОДИФУЗІЙНОГО КАТОДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ РОЗЧИНІВ ГІПОХЛОРИТІВ

Для удосконалення виробництва гіпохлориту натрію шляхом електролізу водного розчину хлориду натрію застосували газодифузійний електрод для реалізації деполяризації катодного процесу киснем повітря. У якості матеріалів для реалізації деполяризації катодного процесу на поруватому сітчастому струмопідводі були обрані: оксиди марганцю, оксиди кобальту, оксиди рутенію. Ці оксиди характеризуються низькою перенапругою в кисневій реакції. Оксиди обраних металів наносили на сітчастий струмопідвід методом термічного розкладу покривних розчинів. Газодифузійний електрод складався з футерованого титанового струмопідводу, диспергатора газу з поруватого графіту і зовнішнього сітчастого робочого елемента, на якому і відбувались катодні реакції. Одержання каталітично активного шару оксиднометалевих покриттів здійснювалось методом термічного розкладання покривних розчинів. Такий метод повністю відповідає вимогам, що пред'являються до малозношувальних оксиднометалевих електродів для електролізу водних розчинів хлориду натрію: можливість регулювання складу композиційного покриття в широкому діапазоні концентрацій компонентів. На вольт-амперних циклічних залежностях катодного процесу, для всіх досліджуваних матеріалів, спостерігаються визначені ділянки відновлення кисню та суміщеного відновлення кисню і виділення водню. Перша ділянка відновлення кисню спостерігається до рівноважних потенціалів водневої реакції (приблизно $-0,42$ В). Швидкість відновлення кисню є невелика і складає $3...5$ мА/см². Різниця в ході вольт-амперної залежності не спостерігається через високу швидкість розгортки потенціалу, яка не призводить до збіднення розчину за киснем у випадку роботи катоду без подачі повітря. На другій ділянці (при потенціалах, що є більш негативним за рівноважний потенціал водневої реакції) спостерігається значне зростання швидкості катодної реакції за рахунок виділення водню. Кисень, при цьому, відновлюється на граничній густині струму. На третій ділянці (більше за $-1,5$ В) швидкість катодного процесу практично повністю визначається швидкістю виділення водню. Вплив подачі повітря в газодифузійний катод спостерігається при порівнянні зворотного ходу циклічних вольт-амперних залежностей. На поверхні сталеві сітки спостерігається зростання струму зворотного ходу в діапазоні потенціалів $-1,0$ до 0 В. Що вказує на збільшення адсорбованих часток, що приймають участь в катодному процесі. Як було показано раніше, цей діапазон потенціалів відповідає 1-й і 2-й ділянкам одержаних залежностей на яких відбуваються переважно відновлення кисню. Тому, зростання струму зворотного ходу, при потенціалах позитивніших за $1,0$ В, можна пояснити впливом адсорбції кисню на поверхні газопроникнених сітчастих сталевих катодів при подачі повітря. Додавання гіпохлорит-іону практично не впливає на густину струму на першій і другій ділянках вольт-амперних залежностей. Спостерігається зниження катодної густини струму при потенціалах, що є більш негативними від рівноважного потенціалу водневої реакції. Це вказує на певне гальмування процесу виділення водню. На третій ділянці густина струму теж зменшується. Це вказує на те, що гіпохлорит-іони у кількості $0,08$ моль дм³ не приймають участь у катодному відновленні. Рекомендованою густиною струму, для досліджуваної конструкції газодифузійного катоду, є 15 мА/см² при температурі $291...293$ К. Катодне відновлення гіпохлорит-іонів, за цих умов, знижується на $55...60$ %.

Ключові слова: графітовий електрод, газодифузійний електрод, каталітичне покриття, активація, осадження, активні добавки.

Е. С. РУТКОВСКАЯ, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, В. П. ГОМОЗОВ, А. И. РУСИНОВ

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОДИФУЗИОННОГО КАТОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТОВ

Для усовершенствования производства гипохлорита натрия путем электролиза водного раствора хлорида натрия применяли газодиффузионный электрод для реализации деполяризации катодного процесса кислородом воздуха. В качестве материалов для реализации деполяризации катодного процесса на пористом сетчатом токоподводе были выбраны: оксиды марганца, оксиды кобальта, оксиды рутения. Эти оксиды характеризуются низким перенапряжением кислородной реакции. Оксиды выбранных металлов наносили на сетчатый токоподвод методом термического разложения покровных растворов. Газодиффузионный электрод состоял из футерованного титанового токоподвода, диспергатора газа из пористого графита и внешнего сетчатого рабочего элемента, на котором и происходили катодные реакции. Получение каталитически активного слоя оксиднометаллических покрытий осуществлялось методом термического разложения покровных растворов. Такой метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к оксиднометаллическим электродам, которые незначительно изнашиваются, для электролиза водных растворов хлорида натрия: возможность регулирования состава композиционного покрытия в широком диапазоне концентраций компонентов. На вольт-амперных циклических зависимостях катодного процесса, для всех исследуемых материалов, наблюдаются определенные участки восстановления кислорода и совмещенного восстановления кислорода и выделения водорода. Первый участок восстановления кислорода наблюдается до равновесных потенциалов водородной реакции (примерно $-0,42$ В). Скорость восстановления кислорода небольшая и составляет $3...5$ мА/см². Разницы в ходе вольт-амперной зависимости не наблюдается из-за высокой скорости развертки потенциала, которая не приводит к обеднению раствора кислородом в случае работы катода без подачи воздуха. На втором участке (при потенциалах, более отрицательных равновесных потенциалов водородной реакции) наблюдается значительный рост скорости катодной реакции за счет выделения водорода. Кислород, при этом, восстанавливается на предельной плотности тока. На третьем участке (более $-1,5$ В) скорость катодного процесса практически полностью определяется скоростью выделения водорода. Влияние подачи

© Рутковська К. С., Тульський Г. Г., Гомозов В.П., Русінов О.І., 2020

воздуха в газодиффузионный катод наблюдается при сравнении обратного хода циклических вольт-амперных зависимостей. На поверхности стальной сетки наблюдается рост тока обратного хода в диапазоне потенциалов $-1,0$ до 0 В. Что указывает на увеличение адсорбированных частиц, участвующих в катодном процессе. Как было показано ранее, этот диапазон потенциалов соответствует 1-й и 2-й участкам полученных зависимостей на которых происходят преимущественное восстановление кислорода. Поэтому, рост тока обратного хода, при потенциалах позитивнее $1,0$ В, можно объяснить влиянием адсорбции кислорода на поверхности газопроникуемых сетчатых стальных катодов при подаче воздуха. Добавление гипохлорит-иона практически не влияет на плотность тока на первом и втором участках вольт-амперных зависимостей. Наблюдается снижение катодной плотности тока при потенциалах, более негативных от равновесного потенциала водородной реакции. Это указывает на определенное торможение процесса выделения водорода. На третьем участке плотность тока тоже уменьшается. Это указывает на то, что гипохлорит-ионы в количестве $0,08$ моль·дм³ не принимают участие в катодном восстановлении. Рекомендованная плотностью тока, для исследуемой конструкции газодиффузионного катода, составляет 15 мА/см² при температуре $291...293$ К. Катодное восстановление гипохлорит-ионов, при этих условиях, снижается на $55...60$ %.

Ключевые слова: графитовый электрод, газодиффузионный электрод, каталитическое покрытие, активация, осаждение, активные добавки.

K. S. RUTKOVSKA, H. H. TULSKYI, V.P. GOMOZOV, A.I. RUSINOV

SUBSTANTIATION OF TECHNOLOGICAL INDICATORS OF APPLICATION OF A GAS-DIFFUSION CATHODE IN ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF HYPOCHLORITE SOLUTIONS

A gas diffusion electrode was used to implement depolarization of the cathodic process with atmospheric oxygen to improve the production of sodium hypochlorite by electrolysis of an aqueous solution of sodium chloride. As materials for the implementation of depolarization of the cathode process on a porous cathode from the grid, we selected: manganese oxides, cobalt oxides, ruthenium oxides. These oxides are characterized by low overvoltage of the oxygen reaction. Oxides of selected metals were applied to a mesh current lead by thermal decomposition of coating solutions. The gas diffusion electrode consisted of a lined titanium current lead, a dispersant of gas made of porous graphite, and an external mesh working element, on which cathodic reactions occurred. The preparation of a catalytically active layer of oxide-metal coatings was carried out by thermal decomposition of coating solutions. This method fully complies with the requirements for oxide-metal electrodes for the electrolysis of aqueous solutions of sodium chloride: the ability to control the composition of the composite coating in a wide range of component concentrations. On the current-voltage cyclic dependences of the cathodic process, for all the materials studied, certain areas of oxygen reduction and combined oxygen reduction and hydrogen evolution are observed. The first section of oxygen reduction is observed to the equilibrium potentials of the hydrogen reaction (approximately -0.42 V). The oxygen reduction rate is small and amounts to $3...5$ мА/см². There is no difference in the current-voltage dependence due to the high potential sweep speed, which does not lead to oxygen depletion in the case of cathode operation without air supply. In the second section (at potentials, more negative equilibrium potentials of the hydrogen reaction), a significant increase in the rate of the cathodic reaction due to hydrogen evolution is observed. Oxygen, in this case, is reduced at the limiting current density. In the third section (more than -1.5 V), the speed of the cathodic process is almost completely determined by the rate of hydrogen evolution. The effect of air supply to the gas diffusion cathode is observed when comparing the reverse stroke of cyclic current-voltage dependences. On the surface of the steel mesh, an increase in the reverse current is observed in the potential range -1.0 to 0 V. Which indicates an increase in adsorbed particles involved in the cathodic process. As shown earlier, this range of potentials corresponds to the 1st and 2nd sections of the obtained dependences in which the predominant oxygen reduction occurs. Therefore, an increase in the reverse current, with potentials more positive than 1.0 V, can be explained by the effect of oxygen adsorption on the surface of gas-permeable mesh steel cathodes when air is supplied. The addition of hypochlorite ion has practically no effect on the current density in the first and second sections of the current – voltage dependences. A decrease in the cathodic current density is observed at potentials more negative from the equilibrium potential of the hydrogen reaction. This indicates a certain inhibition of the process of hydrogen evolution. In the third section, the current density also decreases. This indicates that 0.08 mol·дм³ hypochlorite ions do not participate in cathodic reduction. Recommended current density for the studied design of the gas diffusion cathode is 15 мА/см² at a temperature of $291...293$ K. The cathodic recovery of hypochlorite ions, under these conditions, is reduced by $55...60$ %.

Keywords: graphite electrode, gas diffusion electrode, catalytic coating, activation, deposition, active additives.

Вступ. Сучасні тенденції розвитку науки і техніки зумовлюють потребу в отриманні і дослідженні матеріалів з новими характеристиками для удосконалення існуючих електрохімічних виробництв і створення нових електрохімічних технологій. До електродних матеріалів в електрохімічних виробництвах гіпохлориту натрію пред'являється специфічні вимоги, які визначають показники якості продукту. При електрохімічному виробництві гіпохлориту натрію важливим напрямом вдосконалення процесу і зниження собівартості продукції є зниження питомих витрат електроенергії, підвищення селективності електродних процесів, підвищення стабільності і терміну

експлуатації електродів. Найбільш перспективним шляхом удосконалення виробництва гіпохлориту натрію шляхом електролізу водного розчину хлориду натрію є застосування кисневої (повітряної) деполяризації катодного процесу. Такий спосіб електролізу дає можливість отримувати більш високі концентрації водних розчинів гіпохлориту натрію при значно нижчих потенціалах катода, що має привести до різкого зниження напруги на електролізері в цілому [1–4].

У якості перспективних матеріалів для реалізації катодного процесу на поруватому сітчастому струмовідводі, що відповідають запитам практики, на особливу увагу заслуговують: оксиди марганцю, оксиди

кобальту, оксиди рутенію [5–8]. Ці оксиди характеризуються низькою перенапругою в кисневій реакції.

Для дослідження кінетичних параметрів електрохімічного відновлення молекулярного кисню використовували газодифузійний електрод з однаково доступною поверхнею. Важливим моментом є рівномірний розподіл матеріалів активаторів по поверхні газодифузійного електрода. Найбільш рівномірний розподіл дозволяє отримати метод просочення газодифузійного електрода розчинами, що містять солі металів-активаторів, з подальшим їх розкладанням до відповідних оксидів.

Дослідження відновлення кисню на легованій сталі, з нанесеними оксидними каталітичними покриттями, дозволили визначити діапазони потенціалів та густин струму при яких перебігають: тільки відновлення кисню, відновлення кисню і виділення водню та переважне виділення водню [9–12]. На перших двох ділянках процеси перебігають з низькою швидкістю. Так, для діапазону відновлення кисню густина струму досягає 3 мА/см². На ділянці суміщеного відновлення кисню та виділення водню густина струму досягає 8 мА/см². Такі незначні значення густини струму потребують пошуку нових матеріалів, які дозволять підвищити швидкість катодного процесу [5].

У якості перспективних матеріалів для реалізації катодного процесу на поруватому сітчастому струмопідводі були обрані: оксиди марганцю, оксиди кобальту, оксиди рутенію. Ці оксиди характеризуються низькою перенапругою в кисневій реакції [1, 3–5].

Оксиди обраних металів наносили на сітчастий струмовідвід методом термічного розкладу покривних розчинів. Газодифузійний електрод складався з футерованого титанового струмовідводу, диспергатора газу з поруватого графіту і зовнішнього сітчастого робочого елемента, на якому і відбувались катодні реакції.

Метою дослідження було обґрунтування складу активного покриття газодифузійного катоду та робочих діапазонів катодної густини струму та катодних потенціалів при електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію з деполяризацією киснем повітря катодного процесу.

Методика. Одержання каталітично активного шару оксиднометалевих покриттів здійснювалось методом термічного розкладання покривних розчинів. Такий метод повністю відповідає вимогам, що пред'являються до малозношувальних оксиднометалевих електродів для електролізу водних розчинів хлориду натрію: можливість регулювання складу композиційного покриття в широкому діапазоні концентрацій компонентів.

Для поліпшення адгезії композиційного покриття сталеві основи проходили очищення від механічних забруднень, піддавалися електрохімічному знежиренню в розчині наступного складу (г·дм⁻³): NaOH – 30, Na₃PO₄ – 30, Na₂CO₃ – 30. Густина струму 5 А·дм⁻², температура 303 К, час обробки 3 хвилини. Травлення зразків відбувалося хімічно в розчині наступного складу (г·дм⁻³): HNO₃ – 100, KF – 50. Час обробки 15 хвилин [3].

На суху підготовлену поверхню зразка, за допомогою кисті, наносився покривний розчин так, щоб кількість покривного розчину, що наносилась, не приводило до утворення крапель і напливів. Склад розчинів представлені у таблиці.

Таблиця – Склад розчинів для нанесення активного оксиднометалевого покриття

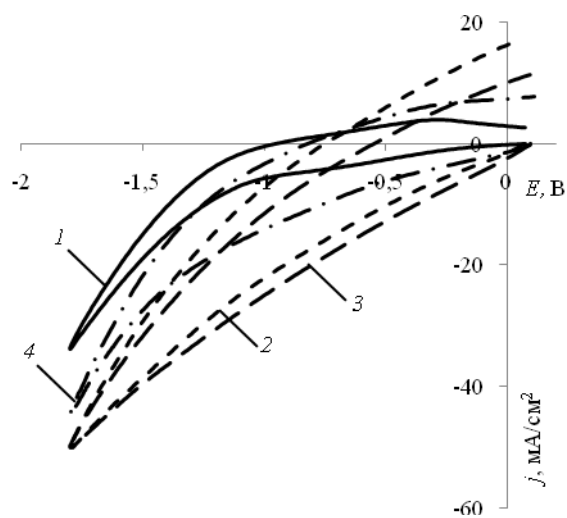
Покриття	Компоненти розчину	Зміст компонентів, (г·дм ⁻³)
RuO ₂	Ru(OH)Cl ₃	150
	HCl	36
	C ₃ H ₈ O	3
MnO ₂	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	300
	C ₃ H ₈ O	3
Co ₂ O ₃	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	300

Після нанесення покривного розчину зразки поміщалися в сушильну шафу і сушилися до повного видалення вологи при температурі 313...323 К. Потім зразки поміщалися в муфельну піч і піддавалися термічній обробці при температурі 593...673 К. Попередня сушка покривного розчину дозволяла уникнути розтріскування покриття при нагріванні зразка в муфельній печі вище температури кипіння покривного розчину. Після охолодження цикл обробки повторювали 3 рази.

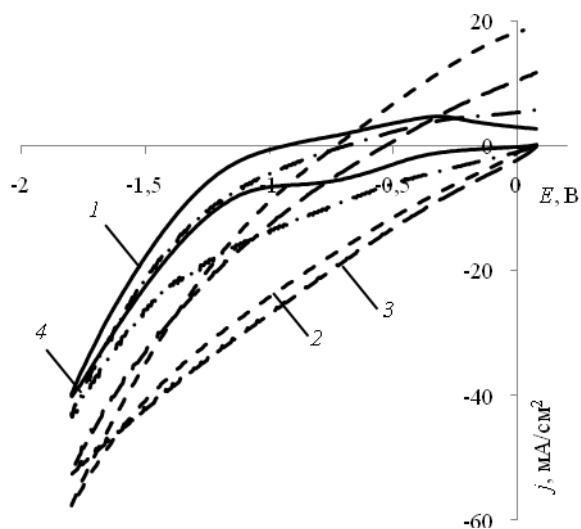
Результати дослідження. Вольтамперні циклічні залежності катодного процесу на одержаних оксиднометалевих покриттях катодів представлені на рис. 1 та рис. 2., швидкість розгортки потенціалу складала 100 мВ/с. Залежності представлені на рис. 2 одержані без подачі повітря (а) і в газодифузійному режимі (б) роботи поруватого катоду.

На цих залежностях, для всіх досліджувальних матеріалів, спостерігаються визначені ділянки відновлення кисню та суміщеного відновлення кисню і виділення водню. Перша ділянка відновлення кисню спостерігається до рівноважних потенціалів водневої реакції (приблизно –0,42 В). Швидкість відновлення кисню є невелика і складає 3...5 мА/см². Різниця в ході вольтамперної залежності на рис. 1 та рис. 2 не

спостерігається через високу швидкість розгортки потенціалу, яка не призводить до збіднення розчину за киснем у випадку роботи катоду без подачі повітря. На другій ділянці (при потенціалах, що є більш негативним за рівноважний потенціал водневої реакції) спостерігається значне зростання швидкості катодної реакції за рахунок виділення водню. Кисень, при цьому, відновлюється на граничній густині струму. На третій ділянці (більше за $-1,5$ В) швидкість катодного процесу практично повністю визначається швидкістю виділення водню.



a

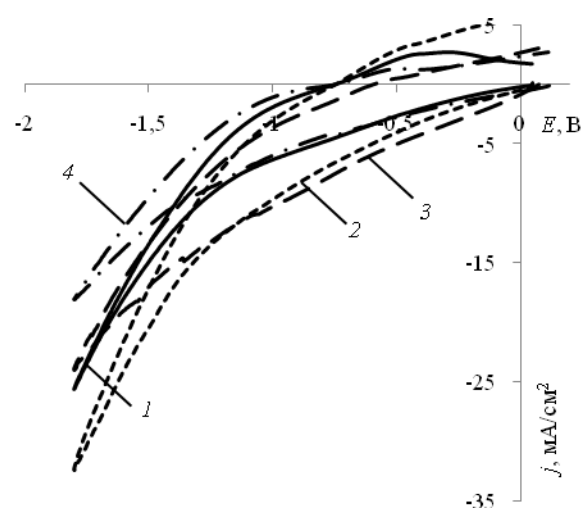


б

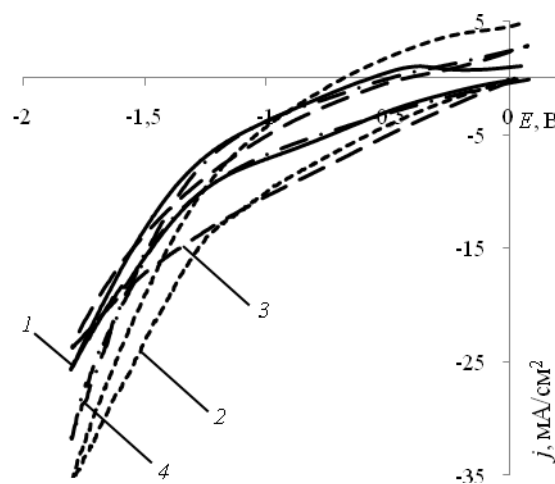
Рисунок 1 – Вольт-амперні залежності у 3 моль/дм³ NaCl без подачі повітря (а) та з подачею повітря (б): 1 – сталеві сітка; 2 – Co₂O₃, 3 – MnO₂, 4 – RuO₂. Швидкість розгортки – 100 мВ/с

Вплив подачі повітря в газодифузійний катод спостерігається при порівнянні зворотнього ходу циклічних вольт-амперних залежностей на рис. 1 та рис. 2. На поверхні сталеві сітки спостерігається зро-

стання струму зворотного ходу в діапазоні потенціалів $-1,0$ до 0 В. Це вказує на збільшення адсорбованих часток, що приймають участь в катодному процесі. Як було показано раніше, цей діапазон потенціалів відповідає 1-й і 2-й ділянкам одержаних залежностей на яких відбуваються переважно відновлення кисню. Тому, зростання струму зворотного ходу, при потенціалах позитивніших за $1,0$ В, можна пояснити впливом адсорбції кисню на поверхні газопроникних сітчатих сталевих катодів при подачі повітря. Для катодів з покриттям оксидами металів ефект від подачі повітря найбільш проявлений на Co₂O₃, MnO₂. На RuO₂ подача повітря не призвела до збільшення струму зворотного ходу.



a



б

Рисунок 2 – Вольт-амперні залежності у 3 моль/дм³ NaCl без подачі повітря (а) та з подачею повітря (б): 1 – сталеві сітка; 2 – Co₂O₃, 3 – MnO₂, 4 – RuO₂. Швидкість розгортки – 10 мВ/с

Всі три оксидні покриття показали можливість збільшення густини струму на всіх трьох досліджуваних ділянках вольтамперної залежності при роботі катоду без газодифузійного режиму. В порядку зростання катодної густини струму їх можна розташувати у наступний ряд: RuO_2 , Co_2O_3 , MnO_2 .

У випадку реалізації газодифузійного режиму хід залежностей значно не змінився.

Відсутність значного впливу від подачі повітря через поруватий катод пояснюється великою швидкістю розгортки потенціалу, при якій електроліт не встигав обіднитися за розчиненим киснем. Для визначення впливу концентрації кисню, розчиненого в електроліті, були одержані вольтамперні залежності зі швидкістю розгортки потенціалу 10 мВ/с. Вольтамперні циклічні залежності катодного процесу на одержаних оксидно-металевих покриттях катодів представлені на рис. 3.

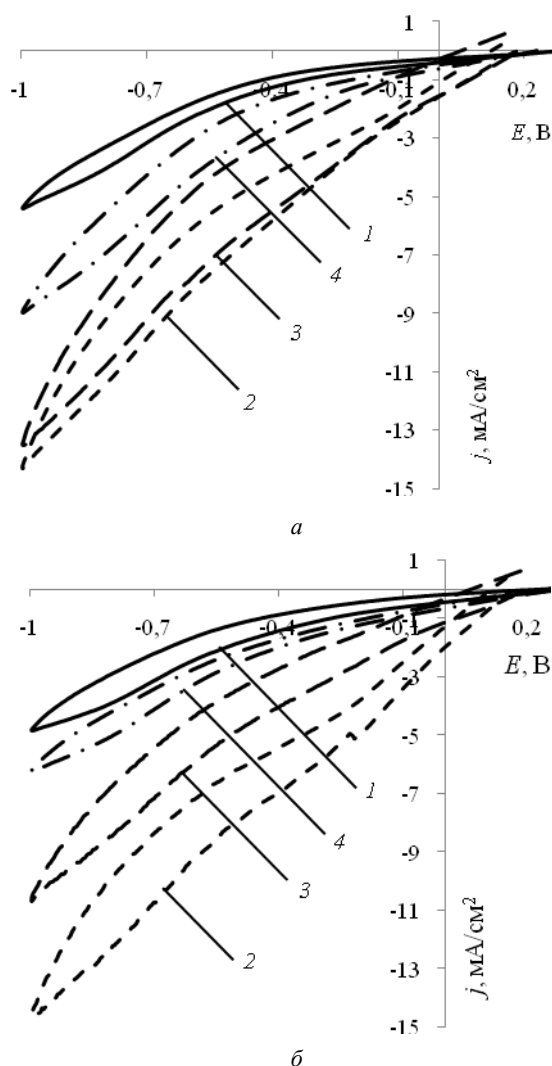


Рисунок 3 – Вольт-амперні залежності у 0,08 моль/дм³ NaClO без подачі повітря (а) та з подачею повітря (б):
1 – сталева сітка; 2 – Co_2O_3 , 3 – MnO_2 , 4 – RuO_2 .

Швидкість розгортки – 10 мВ/с

В умовах збіднення електроліту за розчиненим киснем значення густини струму в досліджуваному діапазоні потенціалів значно змінилися.

Реалізація газодифузійного режиму роботи поруватого катоду вплинула лише на третю ділянку вольтамперної залежності – переважне виділення водню. Катодний струм на цій ділянці був значно знижений. Розраховані парціальні вольтамперні залежності показали, що вихід за струмом водню на цій ділянці значно зменшується, а вихід за струмом відновлення кисню, відповідно, зростає.

Аналіз зворотного ходу вольтамперних залежностей вказує на зниження адсорбції водню при потенціалах зворотного ходу до -1 В, що вказує на збільшення виходу за струмом суміщеної реакції відновлення кисню.

Одержані результати вказують на розширення діапазону потенціалів в якому відновлення кисню перебігає з високим виходом за струмом.

Наступною стадією досліджень стало визначення впливу на швидкість сумішених реакцій катодного процесу при додаванні в хлоридний розчин гіпохлориту натрію у кількості 0,08 моль дм³ (рис. 5,6). Додавання гіпохлорит-іону практично не впливає на густину струму на першій і другій ділянках вольтамперних залежностей. Спостерігається зниження катодної густини струму при потенціалах, що є більш негативними від рівноважного потенціалу водневої реакції. Це вказує на певне гальмування процесу виділення водню.

На третій ділянці густина струму теж зменшується. Це вказує на те, що гіпохлорит-іони у кількості 0,08 моль дм³ не приймають участь у катодному відновленні. При використанні плоских електродів в цих діапазонах потенціалів вже відбувається катодне відновлення гіпохлорит-іонів з ВС 10–15 % [2]. Це вказує на позитивний результат застосування газодифузійного режиму роботи катоду в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію.

Висновки. Обґрунтовано склад активних покриттів газодифузійних електродів, які забезпечують максимальне зниження потенціалу електрода, його високу електропровідність і зносостійкість. За показниками струму обміну катодного процесу у 3 моль/дм³ NaCl каталітично активні покриття розташувалися в наступний ряд $\text{MnO}_2 > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{RuO}_2$. Для сітчастих катодів з покриттям оксидами металів ефект від подачі повітря найбільш проявлений на Co_2O_3 , MnO_2 . На RuO_2 подача повітря не призвела до збільшення струму зворотного ходу. У розчині гіпохлориту натрію найбільший граничний струм в реакції

відновлення кисню виявлено на оксидах кобальту Це вказує, що найбільшу каталітичну активність мають сітчасті електроди з каталітично активним покриттям Co_2O_3 .

Рекомендованою густиною струму, для досліджуваної конструкції газодифузійного катоду, є 15 mA/cm^2 при температурі $291\ldots 293 \text{ K}$. Катодне відновлення гіпохлорит-іонів, за цих умов, знижується на $55\ldots 60 \%$.

Список літератури

1. Kolyagin G. A., Kornienko G. V., Kornienko V. L. et al. Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in a gas-diffusion electrode based on mesoporous carbon. *Russ J Appl Chem.* 2017, vol. 90, pp. 1143–1147. DOI: 10.1134/S1070427217070187.
2. Рутковська К. С., Тульський Г. Г., Сінкевич І. В., Артеменко В. М. Застосування газодифузійного катоду в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* Харків: НТУ «ХПІ». 2018. № 39 (1271). С. 23–26.
3. Байрачний Б. И., Тульская А. Г., Байрачный В. Б. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода. *Журнал прикладной химии.* 2013. Т. 86, вып. 11. С. 1780–1785.
4. Тарасевич М. Р., Клейменов Б. В., Мазин П. В., Кузнецова Л. Н. оптимизация газодиффузионного катода для щелочного электролита. *электрохимическая энергетика.* 2008. Т. 8, № 3. С. 174–179.
5. Тарасевич М. Р., Давыдова Е. С. Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом (обзор). *Электрохимия.* 2016. Том 52, №3. С. 1–30. DOI: 10.7868/S0424857016030117.
6. Штефан В. В., Епіфанова А. С., Кобзев О. В., Метеньканич М. М. Вольтамперометрія осадження сплаву CO-MO . *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* Харків: НТУ «ХПІ». 2018. № 39 (1315). С. 80–83. doi: 10.20998/2079-0821.2018.39.16.
7. Бервицкая О. С., Полищук Ю. В. Композиционные покрытия никель углеродный материал. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph.* Kyiv: KNUTD. 2016, pp. 122–126.
8. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. Electrolytic deposition of highly hard coatings of a cobalt-molybdenum alloy // *Materials science.* 2017, vol. 53(1), pp. 47–54.
9. Atapin A. G., Nefedov V. G. Parameters of oxygen bubbles evolved during the electrolysis of solutions with different concentration of NaOH . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019, No. 5, pp. 14–21.
10. Nefedov V. G., Atapin A. G. Analysis of the conditions of the formation of gas bubble nuclei in the course of water electrolysis. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019, No. 4, pp. 120–126.
11. Нефедов В. Г., Бондарь Д. В. Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух-электролит. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2007, № 4. С. 121–126.
12. Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Res.* 2010, vol. 44, pp. 5345–5355.

References (transliterated)

1. Kolyagin G. A., Kornienko G. V., Kornienko V. L. et al. Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in a gas-diffusion electrode based on mesoporous carbon. *Russ J Appl Chem.* 2017, vol. 90, pp. 1143–1147. DOI: 10.1134/S1070427217070187.
2. Rutkovska K. S., Tulsy G. G., Sinkevich I. V., Artemenko V. M. Zastosuvannya gazodifuzijnogo katodu v elektrohimičnomu sintezi gipohloritu natriyu. [Application of a gas diffusion cathode in electrochemical synthesis of sodium hypochlorite] *Visnyk NTU "KhPI" Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya* [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2018, no 39 (1271), pp. 23–26.
3. Bairachnyi B. I., Tulskaia A. G., Bairachnyi V. B. Kompozicionnye gazodifuzionnye anody dlia realizatsii sulfatnokislotojnogo sposoba polucheniia vodoroda [Composite gas diffusion anodes for implementing the sulfate-acid method for producing hydrogen] *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2013, vol. 86, pp. 1780–1785.
4. Tarasevych M. R., Kleimenov B. V., Mazyn P. V., Kuznetsova L. N. Optymyzatsiya hazodyffuzyonnoho katoda dlia shchelochnoho elektrolita [Optimization of gas diffusion cathode for alkaline electrolyte] *Electrochemical energy*, 2008, vol. 8, no 3, pp. 174–179.
5. Tarasevych M. R., Davydova E. S. Neplatynovyie katodnye katalyzatory dlia toplivnykh elementov so shchelochnym elektrolitom (obzor) [Non-platinum cathodic catalysts for alkaline electrolyte fuel cells (review)] *Electrochemistry*, 2016, vol. 52, no 3, pp. 1–30. doi: 10.7868/S0424857016030117.
6. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Kobziev O. V., Metenkanykh M. M. Voltamperometriia Osadzheniia Splavu Co-Mo [Voltamperometry precipitation alloy Co-Mo] *Visnyk NTU "KhPI" Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya* [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2018, no 39 (1315), pp. 80–83. doi: 10.20998/2079-0821.2018.39.16.
7. Bervickaya O. S., Polishchuk Y. V. Kompozicionnye pokrytiya nikel' uglerodnyj material [Composite nickel coatings carbon material]. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph.* Kyiv: KNUTD. 2016, pp. 122–126.
8. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. Electrolytic deposition of highly hard coatings of a cobalt-molybdenum alloy // *Materials science.* 2017, vol. 53(1), pp. 47–54.
9. Atapin A. G., Nefedov V. G. Parameters of oxygen bubbles evolved during the electrolysis of solutions with different concentration of NaOH . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019, No. 5, pp. 14–21.
10. Nefedov V. G., Atapin A. G. Analysis of the conditions of the formation of gas bubble nuclei in the course of water electrolysis. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019, No. 4, pp. 120–126.
11. Nefedov V. G., Bondar D. V. Otsenka faktorov vliyaiushchykh na anomalyy elektroprovodnosti tonkykh sloev zhydkosti u poverkhnosti vozdukh-elektrolit [Assessment of factors affecting the anomalies in the electrical conductivity of thin layers of liquid at the air-electrolyte surface] *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2007, No. 4, pp. 121–126.
12. Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Res.* 2010, vol. 44, pp. 5345–5355.

Надійшло (received) 18.06.2020

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 2(4) 2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Рутковська Катерина Сергіївна (Рутковская Екатерина Сергеевна, Rutkovska Katerina) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0460-1906>; e-mail: rutkovskaya9@gmail.com.

Тульський Геннадій Георгійович (Тульский Геннадий Георгиевич, Tulskyi Hennadii) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2662-8333>; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Гомозов Валерій Павлович (Гомозов Валерий Павлович, Homozov Valerii) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії, м. Харків, Україна; <https://orcid.org/0000-0003-2014-0919>; e-mail: vp.gomozov@gmail.com

Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5617-4275>; e-mail: shktv192@gmail.com

В. В. СЕБКО, Є. В. ПИРОЖЕНКО, В. Г. ЗДОРЕНКО, Т. Б. НОВОЖИЛОВА, Д. І. НЕЧИПОРЕНКО

МЕТОДИ БАГАТОПАРАМЕТРОВОГО БЕЗКОНТАКТНОГО КОНТРОЛЮ ДЕТАЛЕЙ ОБЛАДНАННЯ ПИВОВАРНИХ АПАРАТІВ ТА ЗРАЗКІВ СТИЧНИХ ВОД

Проведеними дослідженнями сучасних питань техноекології в галузі пивоваріння встановлено необхідність прогнозування стану обладнання, якості напівфабрикатів продукції та готового продукту, створення алгоритмів виділення й оброблення інформації щодо показників якості, які відповідають міжнародним стандартам. Доведена необхідність розробки нових ефективних методів контролю обладнання пивоваріння, напівфабрикатів, готового продукту та стану зразків стічних вод. Завдяки цьому стане можливим одночасно визначати причини відхилення характеристик продукції від заданих показників якості та здійснювати заходи, виконуючі відповідне корегування. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що завдяки апаратним прийомом, пов'язаними з нагріванням зразка у процесі контролю та компенсацією впливу паразитного магнітного потоку, стає можливим сумісний контроль геометричних, електричних і температурних параметрів деталей обладнання пивоваріння. Це приводить до підвищення загальної вірогідності контролю параметрів. Зокрема встановлено, що таке зростання вірогідності відбувається за рахунок підвищення її інструментальної складової, унаслідок зменшення похибок вимірювань. Це дозволяє стверджувати, що визначення похибок сукупних вимірювань фізико-механічних параметрів деталей обладнання, надає змогу встановлювати раціональні режими роботи теплових багатопараметрових вихорострумових перетворювачів, підвищити вірогідність контролю деталей обладнання та суттєво підвищити якість управління технологічними процесами виготовлення продукції пивоваріння. Таким чином, є підстави стверджувати про перспективність подальших досліджень в створенні автоматизованих комп'ютерних систем контролю електричних та температурних характеристик напівфабрикатів продукції пивоваріння при реалізації нових інформативних методів.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання; техноекологія; технологічний процес пивоваріння; інформативні методи; вихорострумові пристрої.

В. В. СЕБКО, Е. В. ПИРОЖЕНКО, В. Г. ЗДОРЕНКО, Т. Б. НОВОЖИЛОВА, Д. И. НЕЧИПОРЕНКО

МЕТОДЫ МНОГОПАРАМЕТРОВОГО БЕЗКОНТАКТНОГО КОНТРОЛЯ ДЕТАЛЕЙ ОБОРУДОВАНИЯ ПИВОВАРЕННЫХ АППАРАТОВ И ОБРАЗЦОВ СТОЧНЫХ ВОД

Проведенными исследованиями современных вопросов техноэкологии в области пивоварения установлена необходимость прогнозирования состояния оборудования, качества полуфабрикатов продукции и готового продукта, создание алгоритмов выделения и обработки информации по показателям качества, которые соответствуют международным стандартам. Доказана необходимость разработки новых эффективных методов контроля оборудования пивоварения, полуфабрикатов, готового продукта и состояния образцов стоковых вод. Благодаря этому станет возможным одновременно определять причины отклонения характеристик продукции от заданных показателей качества и осуществлять меры по соответствующей корректировке. Экспериментальными исследованиями подтверждено, что, благодаря аппаратным приемам, связанных с нагревом образца в процессе контроля и компенсацией влияния паразитного магнитного потока, становится возможным совместный контроль геометрических, электрических и температурных параметров деталей оборудования пивоварения. Это приводит к повышению общей достоверности контроля параметров. В частности установлено, что такой рост вероятности происходит за счет повышения ее инструментальной составляющей, вследствие уменьшения погрешностей измерений. Это позволяет утверждать, что определение погрешностей совокупных измерений физико-механических параметров деталей оборудования, дает возможность устанавливать рациональные режимы работы тепловых многопараметровых вихреотокковых преобразователей, повысить достоверность контроля деталей оборудования и существенно повысить качество управления технологическими процессами изготовления продукции пивоварения. Таким образом, есть основания утверждать о перспективности дальнейших исследований в создании автоматизированных компьютерных систем контроля электрических и температурных характеристик полуфабрикатов продукции пивоварения при реализации новых информативных методов.

Ключевые слова: компьютерное моделирование; техноэкология; технологический процесс пивоварения; информативные методы; вихреотокковые устройства.

V. SEBKO, Y. PYROZHENKO, V. ZDORENKO, T. NOVOZHILOVA, D. NECHIPORENKO

METHODS OF NON-CONTACT PARAMETRIC CONTROL OF EQUIPMENT OF BREWING APPARATUS AND WASTE WATER SAMPLES

The studies of technoeology problems in the field of brewing established the need to predict the condition of equipment, the quality of semi-finished products, as well as the creation of algorithms for extracting and processing information on quality indicators. The necessity of developing new effective methods for monitoring brewing equipment, semi-finished products, finished products and the state of stock water samples has been proved.

© В. В. Себко, Є. В. Пироженко, В. Г. Здоренко, Т. Б. Новожилова, Д. І. Нечипоренко, 2020

Thanks to this, it will become possible to determine the reasons for the deviation of the product characteristics from the set quality indicators and to take measures for appropriate adjustment. Experimental studies have confirmed that, thanks to the allocation of important informative parameters, it becomes possible to increase the overall component of the reliability of control. This leads to an increase in the quality of the finished product. In particular, it was found that due to the hardware techniques associated with heating the sample during the control process and compensating for the influence of the parasitic magnetic flux, it becomes possible to carry out joint control of quantitative parameters that are related to the physicochemical properties of equipment parts, assemblies and designs of the beer column. The latter, in particular, relates to the implementation of joint control of the geometric, electrical and temperature parameters of parts of brewing equipment.

Thus, there is reason to argue about the prospects of further research in the creation of automated computer systems for monitoring the electrical and temperature characteristics of semi-finished brewing products when implementing new informative methods.

Keywords: computer simulation; technoeology; brewing process; informative methods; eddy current devices.

Вступ

На сьогодні, виникає необхідність проведення заходів щодо модернізації виробництва та вдосконалення системи керування на сучасній технологічній основі, шляхом комп'ютерного моделювання, а також за рахунок сучасних вимог до стандартів охорони оточуючого середовища та якості продукції [1–5]. Високий рівень споживання при виробництві продукції пивоваріння, обумовлює великий обсяг утворення стічних вод, які мають високу ступінь забрудненості і становлять небезпеку для навколишнього середовища. Всі ці завдання є найбільш актуальними для вітчизняної промисловості. В державах ЄС успішний розвиток галузі, традиційно пов'язано з напрямками комплексного використання сировини, створенням маловідходних технологічних процесів виробництва продукції пивоваріння [1, 2]. В сукупність питань, які потребують подальшого розвитку, входять завдання удосконалення процесів підготовки рослинної сировини, які забезпечують значне пом'якшення процесів та режимів варіння, зменшення втрат заброджених цукрів, оптимізації процесів ферментації, культивування дріжджів та безумовно найважливішими є питання, які пов'язано зі створенням надійного та ремонтнопридатного обладнання, експлуатаційні та технологічні характеристики якого надають можливість щодо створення екологічно-чистої продукції.

В умовах виробничих навантажень обладнання пивоваріння, особливо важливим є контроль геометричних, електричних та температурних параметрів деталей досить недешевого обладнання пивоваріння: циліндрів трієрів, з'єднувальних трубок, конічних ферментерів, трубчастих дефлегматорів, трубчастих змішувачів, чилерів для охолодження суслу, циліндроконічних танків, корпусів баків, редукторів дріжджового осаду та інших деталей та конструкцій обладнання циліндричної форми [1, 2].

Під час контролю якості напівфабрикатів продукції пивоваріння, готового продукту й ступеня забрудненості стічних вод, які надходять у міську каналізацію, є необхідним оцінювання електричних та температурних параметрів, які пов'язано з концент-

рацією та вмістом заброджених цукрів, білків, хмелевих кислот, складних ефірів [1–3]. Досліджувані параметри також містять інформацію щодо інших фізико-хімічних характеристик, які пов'язано з нормативними показниками відповідних міжнародних екологічних стандартів, тобто показниками пов'язаними з вимогами щодо запобігання забрудненню навколишнього природного середовища та методами контролю за станом навколишнього середовища, які застосовують у міжнародній практиці [3].

Таким чином, при вивченні сучасних питань техноекології в галузі пивоваріння, залишається актуальною загальна проблема прогнозування стану обладнання, якості напівфабрикатів та готового продукту, створення алгоритмів виділення й оброблення інформації щодо показників якості, які відповідають міжнародним стандартам. Слід визначити, що сучасна технологічна система відображається конкретною математичною моделлю зі застосуванням широкого спектру методів контролю кількісних параметрів об'єктів, на основі яких визначають характеристики технологічної системи та виявляють порушення технології.

Таким чином, за рахунок використання допоміжних інформативних методів, приладів та систем стає можливим одночасно визначати причини відхилення характеристик продукції від заданих показників якості та здійснювати заходи виконуючі відповідне корегування.

1. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В сучасній технічній літературі були розглянуті вихорострумові методи та пристрої на основі вихорострумових первинних перетворювачів для багатопараметрового контролю магнітних та немагнітних виробів циліндричної форми, а також зразків рідинних середовищ [6–9]. Слід визначити, що труднощі розробки теплових вихорострумових пристроїв були пов'язані також зі створенням складного математичного апарату, який би у достатній мірі надавав можливості обґрунтування залежностей геометричних,

електромагнітних і температурних параметрів зразків обладнання від компонентів сигналу теплового ВТП. При цьому застосування на виробництві контактних засобів термометрії пов'язано також з неточностями вимірювань температурних параметрів, тому що контактні засоби термометрії здатні вимірювати температуру тільки на поверхні зразка, а вихорострумові засоби надають змогу контролювати температуру у внутрішніх шарах зразку, на поверхні зразку та середню за перетином виробу температуру зразку [6]. В роботі [7], розроблено алгоритм сумісного визначення електричних і температурних параметрів проби харчового барвника за допомогою схеми автоматизованого вимірювального контролю електричних і температурних параметрів при реалізації двопараметрового електромагнітного методу [7]. Однак слід зазначити, що в даній роботі не наведено можливості здійсненні трипараметрового контролю. Це означає, що не визначені всі інформативні параметри, які найбільш у повному обсязі описують електрофізичні властивості об'єкта випробувань. З практичної точки зору це може викликати труднощі, що пов'язані з визначенням оптимальної кількості цих параметрів, адже досліджувані параметри містять інформацію щодо інших фізико-хімічних характеристик, які пов'язано з нормативними показниками відповідних міжнародних екологічних стандартів.

Для подолання цієї проблеми в роботі [8], наведено теоретичні залежності, які зв'язують електричні параметри контактного вихорострумового перетворювача з температурними та технологічними параметрами немагнітних хімічних розчинів. Показано, що завдяки встановленим аналітичним залежностям стає можливим розширення функціональних і технічних можливостей теплового контактного вихорострумового методу стосовно до вимірювального контролю параметрів розчинів кислот. Незважаючи на практичну значущість таких результатів, не розглянуто можливість безконтактного методу контролю, адже застосування на виробництві контактних засобів термометрії пов'язано, зазвичай, з неточностями вимірювань температурних параметрів. В роботі [9], показано, що підвищення точності вимірювань температури немагнітних плоских виробів відбувається за рахунок розроблених алгоритмів вимірювальних та розрахункових процедур, які містять операції з прирощеннями компонентів сигналів теплових електромагнітних перетворювачів. Однак слід зазначити, що в даній роботі не наведені шляхи встановлення оптимальних режимів роботи теплового трансформаторного електромагнітного перетворювача з плоскими

виробами, що контролюються. З практичної точки зору це може викликати зниження вірогідності контролю. Питання підвищення вірогідності контролю було розглянуто в роботі [10], в якій досліджується система імпульсного вихрового струму для виявлення несправностей за допомогою обертової котушки на сталевій трубі. Однак, незважаючи на суттєвий внесок цієї наукової праці, питання підвищення вірогідності контролю кількісних параметрів деталей, які пов'язано з інструментальною складовою цієї важливої характеристики, практично залишаються без суттєвої уваги. Дана обставина пов'язана з тим, що зниження інструментальної складової вірогідності контролю обумовлює збільшення похибок вимірювань кількісних параметрів зразків обладнання.

Однією з причин зниження інструментальної складової вірогідності контролю є недостатня чутливість датчика. Як зазначається в роботі [11], доцільність підвищення чутливості детектування зонда підтверджується покращенням вимірювальних параметрів. Ще одним варіантом підвищення точності, який був представлений в роботі [12], є оптимізація датчика імпульсного вихрового струму. Дослідженнями, що були проведені в роботі [13], встановлено, що для чутливості та точності вимірювань було запропонована методика використання імпульсно-модуляційної вихорострумової техніки. Однак слід зазначити, що в даних роботах не наведені теоретичні положення, пов'язаних з теорією оцінювання похибок сукупних вимірювань інформативних сигналів перетворювачів та фізико-механічних характеристик об'єктів дослідження. Вочевидь це пов'язано з тим, що є відсутній загальний підхід відносно оцінювання похибок сукупних вимірювань геометричних, електричних та температурних параметрів деталей обладнання харчових виробництв при реалізації багатопараметрових методів вихорострумового неруйнівного контролю. Тобто теоретичні основи визначення систематичних похибок вимірювання функцій багатьох змінних, які представляють собою залежності нормованих характеристик перетворювачів (ЕРС, фазових кутів зсуву, частот магнітного поля та інших компонентів сигналу) від важливих інформативних параметрів об'єкта контролю (зовнішніх та внутрішніх радіусів труб, довжини та ширини з'єднувальних елементів, температури деталей обладнання та з'єднувальних одиниць, тощо) – потребує подальшого розвитку.

Тому є підстави вважати, що недостатня визначеність теоретичних положень роботи вихорострумового пристрою та реалізація трипараметрового безконтактного методу контролю геометричних, електричних і

температурних параметрів, обумовлюють необхідність проведення досліджень в цьому напрямку.

2. Ціль та задачі дослідження

На теперішній час, відсутні теоретичні положення й методологія створення теплових вихорострумових багатопараметрових пристроїв та методів контролю кількісних характеристик деталей обладнання пивоваріння. На сьогодні, також не розглянуто можливості підвищення точності вимірювань температури зразка обладнання, проби напівфабрикату, готового продукту та зразків стоків стічних вод за рахунок реалізації багатопараметрових вихорострумових методів розроблених на основі вимірювальних та розрахункових процедур, які засновано на моделюванні температурних полів у середині зразка.

Не розроблено прості алгоритми контролю напівфабрикатів пивоваріння та готового продукту в залежності від застосування температурних пауз.

Проведені дослідження ставили за мету дослідження теоретичних положень роботи вихорострумового пристрою при реалізації безконтактного методу контролю деталей обладнання пивоваріння за допомогою комп'ютерного моделювання, а також дослідження можливостей застосування вихорострумового перетворювача для контролю електричних та температурних параметрів зразків напівфабрикатів продукції пивоваріння та стічних вод пивоварного виробництва.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні завдання:

- отримати основні співвідношення, які описують теоретичні положення роботи теплового вихорострумового трансформаторного перетворювача (ВТП) з деталями обладнання пивоваріння циліндричної форми;

- навести алгоритми моделювання процесу вимірювального контролю діаметра d , питомої електричної провідності σ (питомого електричного опору ρ) та температури t деталей обладнання пивоваріння;

- за допомогою апаратних прийомів, пов'язаних з нагріванням зразка у процесі контролю та компенсацією впливу паразитного магнітного потоку (який проходить у повітряному проміжку між зразком та чутливим елементом вихорострумового перетворювача), розробити алгоритми вимірювальних і розрахункових процедур щодо сумісного контролю геометричних, електричних і температурних параметрів деталей обладнання пивоваріння;

- дослідити теоретичні положення оцінювання похибок сукупних вимірювань геометричних, електричних і температурних параметрів зразка, при реалі-

зації теплового багатопараметрового вихорострумового методу;

- дослідити можливість застосування теорії роботи ВТП стосовно контролю електричних та температурних параметрів зразків стічних вод, які утворюються внаслідок виготовлення продукції пивоварної галузі.

3. Матеріали та методи дослідження багатопараметрових процесів управління

3.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті.

Дослідження проводили з використанням теплового ВТП з деталями обладнання пивоваріння циліндричної форми.

Експериментальні параметри зразка деталі обладнання циліндричної форми: діаметр $d = 10 \cdot 10^{-3}$ м, довжина $l = 0,40$ м, питомий електричний опір $\rho = 1,75 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, температурний коефіцієнт опору $\alpha = 4,3 \cdot 10^{-3}$ 1/К (матеріал мідь М1). Параметри ВТП були наступні: $f_1 = 60,0$ Гц, ЕРС теплового ВТП при відсутності зразка $E_0 = 75$ мВ, довжина намагнічувальної обмотки $l_H = 0,35$ м, діаметр намагнічувальної обмотки $d_H = 13 \cdot 10^{-3}$ м. Трипараметровий контроль здійснювався під час підтримання сталого значення частоти магнітного поля $f_1 = 60,0$ Гц, при малих значеннях узагальненого параметра $x \leq 1,2$ та при збільшенні параметра x (при $x \geq 4,8$), внаслідок зростання частоти теплового ВТП.

3.2. Метод трипараметрового контролю деталей обладнання пивоваріння

Слід визначити, що для підвищення загальної складової вірогідності контролю $D_{\text{заг.}}$, необхідно створення теоретичних положень роботи ВТП зі зразками деталей обладнання під час реалізації багатопараметрових вихорострумових методів. При цьому, підвищення методичної складової вірогідності контролю D_m обумовлено збільшенням кількості параметрів, які підлягають контролю. У свою чергу, підвищення інструментальної складової вірогідності контролю D_i , обумовлено зменшенням похибок вимірювань кількісних параметрів зразків обладнання (за рахунок зменшення похибки, обумовленою нагріванням зразка вихровими струмами, теплопровідністю структурних складових обладнання та оточуючого середовища, вхідною величиною потужності тепла, що надходить до зразка, величини струму, який нагріває обвитки перетворювача). Таким чином, все це має вплив на інструментальну складову вірогідності контролю геометричних, електричних та температурних параметрів

зразків деталей обладнання, що контролюються.

Нижче досліджено трипараметровий метод та реалізуючий його тепловий вихорострумний пристрій для сумісного інформативного контролю діаметра d , питомої електричної провідності σ (питомого електричного опору ρ) та температури t деталей обладнання пивоваріння. У роботах [6–9] введено параметр N , який характеризує собою різницеву нормовану вносиму ЕРС ВТП $E_{\text{внт}}$

$$E_{\text{внт}} = E_{\Sigma t} - E_0, \quad (1)$$

де E_0 і $E_{\Sigma t}$ – ЕРС теплового ВТП при відсутності зразка та сумарна ЕРС (індекс t свідчить, що досліджувана величина є температурозалежною).

При цьому фазовий кут зсуву $\varphi_{\text{вн}}$ параметра N для зразка обладнання циліндричної форми, визначають за допомогою співвідношень [6–13]:

$$N_t = \frac{E_{\text{внт}} d_n^2}{E_0 d^2}; \quad (2)$$

$$\arctg \varphi_{\text{внт}} = -\frac{1 - k_t \cos \varphi_t}{k_t \sin \varphi_t}, \quad (3)$$

де d_n – діаметр вимірювальної обвитки перетворювача, k_t – питома нормована характеристика, яка пов'язана з електричними та магнітними властивостями зразка.

Формула для визначення комплексного параметра N має вигляд [6–14]

$$N = \frac{2}{\frac{d}{2} \sqrt{2\pi \mu_0 f \sigma} \sqrt{j}} \frac{I_1(x\sqrt{j})}{I_0(x\sqrt{j})}, \quad (4)$$

де x – термозалежний узагальнений параметр; μ_0 – магнітна стала; f – частота змінного зондування магнітного поля; σ – питома електрична провідність зразка; I_1 та I_0 – модифіковані функції Беселя першого роду, першого та нульового порядків; j – комплексне число [6–13].

Далі за допомогою комп'ютерного моделювання, необхідно навести наближені вирази, які пов'язують температуру t з характеристиками N і φ на фіксованій частоті магнітного поля f_1 та у наближенні для низьких і високих значень узагальненого параметра x .

У випадку підтримання сталої частоти магнітного поля $f_1 = 60,0$ Гц, діаметр зразка d , який підлягає нагріванню у процесі контролю, визначають за функцією перетворення $N_t = f(\varphi_{\text{внт}})$:

$$d = d_n \sqrt{\frac{E_{\text{внт}}}{E_0 N_t}}. \quad (5)$$

Далі знаходять питому електропровідність σ_t за формулою

$$\sigma_t = \frac{x_t^2 E_0 N_t}{\mu_0 d_n^2 E_{\text{внт}} \pi f}. \quad (6)$$

З урахуванням залежності питомого електричного опору ρ_t від температури t , маємо

$$\frac{\rho_t}{\rho_1} - 1 = \frac{\alpha t}{1 + \alpha t_1} - \frac{\alpha t_1}{1 + \alpha t_1}, \quad (7)$$

де t_1 – початкова температура, $t_1 = 20^\circ\text{C}$.

Формула для визначення температури зразка t , що контролюється через питомий електричний опір ρ , має наступний вигляд

$$t = \left(\frac{\rho_t}{\rho_1} - 1 \right) \frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} + t_1, \quad (8)$$

де α – температурний коефіцієнт опору.

При цьому при високих значеннях узагальненого параметра x трипараметровий контроль здійснюється на поверхні зразка, при малих значеннях x контролюють значення середніх по перетину геометричних, електричних та температурних параметрів і на фіксованій частоті магнітного поля – отримують інформацію стосовно діаметра d , питомого електричного опору ρ та температури t з певної глибини проникнення Δ магнітного поля у зразок, що контролюється.

Формула визначення температури для низьких значень узагальненого параметра x ($x \leq 1,2$) має наступний вигляд

$$t = \left(\sqrt{\frac{1 - N_1}{1 - N}} - 1 \right) \left(\frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \right) + t_1, \quad (9)$$

де N_1 – відповідає значенню x_1 , при $t = t_1$.

Застосувавши залежність фазового кута зсуву поміж магнітним потоком Φ_0 та параметром N , маємо

$$t = \left(\frac{\text{tg} \varphi_1}{\text{tg} \varphi} - 1 \right) \left(\frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \right) + t_1, \quad (10)$$

де φ_1 – вимірюють при x_1 .

При збільшенні значень узагальненого параметра $x \geq 4,8$, отримаємо

$$t = \left(\frac{4N_1^2}{x^2} - 1 \right) \left(\frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \right) + t_1. \quad (11)$$

При збільшенні значень узагальненого параметра x , залежність температури зразка обладнання t від $\text{tg} \varphi$, має наступний вигляд

$$t = \frac{1 - \text{tg} \varphi}{1 - \text{tg} \varphi_1} \frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} + t_1. \quad (12)$$

4. Результати сумісного вимірювального контролю

На рис. 1, з урахуванням результатів робіт [6–13], наведена схема включення теплового ВТП для контролю геометричних, електричних і температур-

них параметрів деталей обладнання.

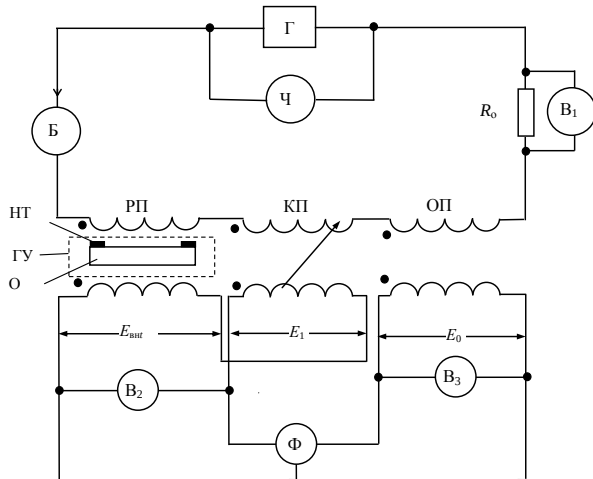


Рисунок 1 – Схема включення теплового ВТП зі зразком, що контролюється

У схему входить: робочий перетворювач – РП; генератор – Г; частотомір – Ч; баретер – Б; вольтметри – V_1 , V_2 і V_3 ; зразковий опір – R_0 ; фазометр – Ф; опорний вихорострумний перетворювач – ОП. Схема також містить компенсаційний вихорострумний перетворювач – КП, при цьому РП, КП і ОП мають однакове число витків, а також геометричні параметри первинних і вторинних обмоток (первинні обмотки РП, КП і ОП увімкнено послідовно – узгоджено, а вторинні РП і КП послідовно – зустрічно). КП призначено для компенсації паразитної ЕРС E_1 при відсутності в РП зразка обладнання [6]. Схема також передбачає нагрівач Н для імітації процесу нагрівання зразка в діапазоні від 20 до 160 °С. В якості контрольного методу для вимірювання температури було застосовано нікелеві терморезистори – НТ, які закріплено на поверхні зразка (на обох кінцях зразка та посередині).

Спочатку схема налаштовується наступним чином: під час відсутності в РП зразка сигнал, який реєструється вольтметром V_2 , дорівнює нулю, далі операція компенсації ефекту впливу повітряного проміжку здійснюється добиранням витків вторинної обмотки КП. При цьому, ЕРС E_0 реєструється вольтметром V_3 .

Таким чином, на виході вторинної обмотки котушки взаємодуктивності КП виникає ЕРС E_{20} , котра дорівнює ЕРС двох зустрічно увімкнутих обмоток РП та КП. При уміщенні в РП зразка з'являється різниця ЕРС $E_{\text{вн}}$, яку визначають за допомогою вольтметра V_2 . Фазовий кут зсуву $\varphi_{\text{вн}}$, вимірюють фазометром Ф. Тепловий ВТП виконує одночасно наступні функції: створює корисний магнітний потік Φ_{2t} в зразку обладнання, забезпечує реєстрацію ЕРС $E_{\text{вн}}$, а також забезпечує зміння температури зразка в процесі

контролю за допомогою нагрівача – Н, розташованого безпосередньо у ВТП. Таким чином, під час роботи схеми вимірюють залежну від температури різницю ЕРС $E_{\text{вн}}$ за допомогою вольтметра V_2 , після цього реєструють за допомогою Ф фазовий кут зсуву $\varphi_{\text{вн}}$ між ЕРС E_0 і $E_{\text{вн}}$. Намагнічувальний струм визначають за допомогою вольтметра V_1 .

У схемі на рис. 1, також передбачено стабілізатор струму Б для усунення джерела похибки вимірювання термозалежних параметрів ВТП $E_{\text{вн}}$ і $\varphi_{\text{вн}}$, внаслідок впливу температури зовнішнього середовища та нагріву зразка від ВТП, що в свою чергу, призводить до підвищення вірогідності контролю $D_{\text{заг.}}$, внаслідок збільшення її інструментальної складової D_i [13]:

$$D_{\text{заг.}} = D_i D_m. \quad (13)$$

Слід визначити, що компоненти сигналів, а також відносні нормовані характеристики теплового ВТП у даному випадку є температурозалежними, оскільки такий вимірювальний контроль передбачає нагрів зразка в процесі контролю (для імітації процесу нагрівання деталей в умовах експлуатації обладнання пивоваріння). Під час досліджень у якості контрольних методів було застосовано мікрометричний метод вимірювання діаметра d на основі застосування електронного цифрового мікрометра МКЦ, для визначення температури t – терморезистивний метод, який реалізується на базі трьох нікелевих терморезисторів НТ, для визначення питомого електричного опору ρ – електровимірювальний міст. В табл. 1, на основі комп'ютерного моделювання надано результати сумісного вимірювального контролю діаметра d , питомого електричного опору ρ та температури t мідного зразка в діапазоні температур від 20 до 160 °С та результати визначення термозалежних сигналів теплового ВТП. У табл. 1 також наведено значення діаметра d' , питомого електричного опору ρ' та температури t' досліджуваного мідного зразка, які було визначено контрольними методами та знайдені чисельні значення похибок вимірювань питомого електричного опору γ_ρ і температури γ_t .

Як видно з даних табл. 1, чисельні значення d і d' практично не змінюються зі зростанням значень температури, тому що температурний коефіцієнт лінійного розширення міді є достатньо малим (10^{-13} – 10^{-15} 1/К).

Таблиця 1 – Результати вимірювального контролю зразка деталі обладнання циліндричної форми

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_r \cdot 10^{-8}, \text{Ом}\cdot\text{м}$	$\Phi_{\text{вн}}, \text{град}$	d	N_t	$E_{\text{вн}}, \text{мВ}$	$d', \text{мм}$	$t', ^\circ\text{C}$	$\rho' \cdot 10^{-8}, \text{Ом}\cdot\text{м}$	$\gamma_t, \%$	$\gamma_p, \%$
15,60	1,721	36,01	10,003	0,62	23,31	10,001	16,00	1,729	-2,50	-0,46
40,42	1,851	34,32	10,005	0,61	22,85	10,001	40,00	1,858	1,05	-0,38
67,61	1,875	33,68	10,007	0,60	21,54	10,002	68,00	1,869	-0,57	-0,32
82,17	2,129	33,05	10,004	0,59	21,18	10,001	82,00	2,126	0,207	0,14
107,80	2,180	32,10	10,006	0,58	21,02	10,001	108,00	2,177	-0,19	0,14
129,05	2,400	31,80	10,004	0,57	20,81	10,002	128,98	2,397	0,05	0,13
146,89	2,538	31,01	10,004	0,56	20,34	10,003	147,00	2,540	-0,07	-0,08
159,97	2,678	30,60	10,005	0,55	20,18	10,001	160,00	2,680	-0,02	-0,07

5. Дослідження можливості застосування теорії роботи ВТП стосовно контролю електричних та температурних параметрів зразків стічних вод, які утворюються внаслідок виготовлення продукції пивоварної галузі

Виробничі стічні води на підприємствах пивоварної галузі слід віднести до класів концентрованих. Найбільш забрудненими стічними водами є води, які утворюються від миття збіжжя, відпрацьованого хмелю, а також від миття фільтрованої маси після фільтрації відпрацьованого сусла. Також стічні води утворюються внаслідок миття технологічного обладнання, миття котлів для варки сусла, зображувальних чанів, бочок та інших ємностей, унаслідок залпових викидів та проливання напівфабрикатів та пива [15, 16]. Слід визначити, що зразки стічних вод, слід віднести до слабких електролітів, які мають в загальному випадку лужний характер, проведені дослідження надають змогу стверджувати, що потрібно підтримувати досить високі значення частот при реалізації вихорострумових методів, $f = 35\text{--}40 \text{ МГц}$. При цьому для слабких електролітів узагальнений параметр x з ростом температури також збільшується, оскільки збільшу-

ється питома електрична провідність σ . Формули для визначення узагальненого магнітного параметра x , питомої електричної провідності σ та температури t , мають наступний вигляд

$$x = a\sqrt{2\pi\mu_0 fc \cdot \lambda / 1000m}, \quad (14)$$

де μ_0 – магнітна стала; c – концентрація домішок; λ – еквівалентна електрична провідність зразка рідини; m – молярна маса.

Далі електропровідність σ та температуру t зразка рідини визначають за формулами:

$$\sigma = \frac{x^2}{\mu_0 \alpha^2 2\pi f}; \quad (15)$$

$$t = \left(\frac{x_t^2}{x^2} - 1 \right) \left(\frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \right) + t_1. \quad (16)$$

В табл. 2 наведено результати вимірювань нормованих сигналів перетворювача та електричних і температурних параметрів зразка стічних вод.

Таблиця 2 – Результати визначення електричних та температурних параметрів зразка стічних вод

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_r \cdot 10^{-1}, \text{См}\cdot\text{м}$	$\Phi_2, \text{град}$	N_t	x
20	1,26	6,47	0,9893	0,96
22	1,46	6,65	0,9886	0,97
24	1,63	6,84	0,9872	0,99
26	1,84	6,91	0,9865	1,01
28	2,14	7,20	0,9853	1,02
30	2,48	7,45	0,9844	1,03
32	2,74	7,74	0,9831	1,05
34	2,96	8,01	0,9820	1,07

6. Обговорення отриманих результатів роботи вихорострумowego пристрою на базі реалізації трипараметрового безконтактного методу

Таким чином, технологічні процеси, які пов'язано з виготовленням продукції пивоваріння є багатофакторними процесами управління. Для керування такими технологічними процесами необхідна розробка багатоканальних систем, які забезпечують внесення впливів керуючих операцій на характеристики обладнання, напівфабрикату та готового продукту, а також можливість запобігання відхиленню параметрів технологічного процесу пивоваріння, шляхом комп'ютерного моделювання. При застосуванні контрольно-випробувальних комплексів та реалізації комп'ютерного моделювання виробничих процесів необхідно виділяти важливі інформативні параметри, які найбільш у повному обсязі описують електрофізичні властивості об'єкта випробувань. В якості таких параметрів при випробуваннях виробів та деталей обладнання пивоваріння під час моделювання екологічних ситуацій, пов'язаних з процесами урбанізації та руйнуванням природного середовища районів великих міст, ефективно повинні бути врахованими: питома електрична провідність σ і температура t об'єкту що контролюється. Саме ці параметри несуть інформацію про характеристики міцності, результати впливу різних обробок при виготовленні обладнання пивоваріння (механічних, термічних тощо), дефектах деталей установок пивоваріння та обладнання під час їхньої експлуатації, а також є інформативними при комплексному визначенні складу стічних вод. З табл. 1 випливає, що дані досліджуваного інформативного вихорострумowego методу, який реалізуються на основі комп'ютерного моделювання і дані відомих контрольних методів технічних вимірювань достатньо узгоджені поміж собою. При цьому, у загальній сукупності інформативних методів, методи вихорострумowego неруйнівного контролю, зарекомендували себе як надійний інструмент управління якістю під час виробництва та експлуатації деталей обладнання харчових виробництв. При цьому для слабких електролітів узагальнений параметр x з ростом температури також збільшується, оскільки збільшується питома електрична провідність σ . В табл. 2 наведено результати вимірювань нормованих сигналів перетворювача та електричних та температурних параметрів зразка стічних вод. Аналізуючи результати досліджень можна зробити висновок, що для слабких електролітів узагальнений параметр x з ростом температури також збільшується, оскільки збільшується питома електрична провідність σ .

Науковою новизною статті є дослідження теоретичних положень роботи вихорострумowego пристрою та реалізація безконтактного методу контролю деталей обладнання пивоваріння, які враховують режими здійснення сумісного трипараметрового контролю: при високих значеннях узагальненого параметра x (при цьому трипараметровий контроль здійснюється на поверхні зразка), при малих значеннях x (при цьому, контролюють значення середніх по перетину геометричних, електричних, температурних параметрів) і на фіксованій частоті магнітного поля (отримують інформацію стосовно діаметра d , питомого електричного опору ρ та температури t з певної глибини проникнення магнітного поля у зразок Δ). Досліджено можливість застосування теорії роботи ВТП стосовно контролю електричних та температурних параметрів зразків стічних вод, які утворюються внаслідок виготовлення продукції пивоварної галузі.

Практичним значенням роботи являється підвищення загальної вірогідності контролю $D_{\text{заг}}$ параметрів деталей обладнання пивоваріння за рахунок підвищення її інструментальної складової D_i , унаслідок зменшення похибок вимірювань за рахунок апаратних прийомів та на основі комп'ютерного моделювання трипараметрового контролю деталей обладнання пивоваріння.

Висновки

В статті було досліджено теоретичні положення роботи вихорострумowego пристрою та реалізація безконтактного методу контролю деталей обладнання пивоваріння, які враховують три режими роботи, що у свою чергу, сприяє підвищенню вірогідності контролю характеристик деталей обладнання пивоваріння. В результаті застосування інформативного методу та алгоритмів комп'ютерного моделювання контролю характеристик деталей обладнання в екологічно чистому виробництві продукції пивоваріння було отримано наступне:

1. Отримані основні співвідношення, які описують теоретичні положення роботи теплового ВТП з деталями обладнання пивоваріння циліндричної форми з метою підвищення загальної складової вірогідності контролю.

2. Наведено алгоритми моделювання процесу вимірювального контролю діаметра d , питомої електричної провідності σ (питомого електричного опору ρ) та температури t зразка. Саме ці параметри несуть інформацію про характеристики міцності, результати впливу різних обробок, дефектах деталей, а також включають до себе дані щодо якості напівфабрикату,

готового продукту та є інформативними при комплексному визначенні складу стічних вод.

3. За допомогою апаратурних прийомів по нагріванню зразка та по застосуванню компенсації впливу паразитного магнітного потоку (який проходить у повітряному проміжку поміж зразком та чутливим елементом вихорострумowego перетворювача), розроблено алгоритм вимірювальних і розрахункових процедур щодо сумісних вимірювань. Вимірювальний контроль геометричних, електричних і температурних параметрів деталей циліндричної форми обладнання пивоваріння здійснювався при сталому значенні частоти магнітного поля $f_1 = 70,0$ Гц, при малих значеннях узагальненого параметра $x \leq 1,2$ та при збільшенні параметра x ($x \geq 4,8$) внаслідок зростання частоти теплового ВТП. На основі комп'ютерного моделювання отримано результати сумісного вимірювального контролю діаметра d , питомого електричного опору ρ та температури t мідного зразка (в діапазоні температур від 20 до 160 °C). Крім того, були визначені термозалежні сигнали теплового ВТП зі зразком деталі обладнання, а також значення питомих нормованих величин, які пов'язують сигнали ВТП з фізико-механічними характеристиками зразків деталі обладнання, що контролюється.

4. Досліджено можливість застосування теорії роботи ВТП стосовно контролю електричних та температурних параметрів зразків стічних вод, які утворюються внаслідок виготовлення продукції пивоварної галузі. Отримано результати вимірювань нормованих сигналів вихорострумowego перетворювача та електричних та температурних параметрів зразка стічних вод.

Перспективи подальших досліджень полягають в створенні автоматизованих комп'ютерних систем контролю електричних та температурних характеристик напівфабрикатів продукції пивоваріння при реалізації нових інформативних методів на основі первинних теплових перетворювачів та підвищення якості готового продукту за рахунок впровадження додаткових режимів, які враховують температурні паузи в технологічному процесі.

Список літератури

1. ДСТУ ISO 14001:2015. Системи екологічного управління. (ISO 14001:2015, IDT). [Чинний від 2015-12-21]. Київ, 2016. 37 с. (Вимоги та настанови щодо застосування).
2. Масвський С.М., Серий К.М. Фізичні методи та засоби контролю середовищ, матеріалів та виробів. Львів. Видавництво Фізико-механічного інституту ім. Карпенка. 2011. 116 с.

3. Тетерко А.Я. Специфика формирования электромагнитного поля трещиной усталостного происхождения при вихретоковом контроле // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. 2016. № 3. С. 38–43.
4. Тетерко А.Я. Метод формування інформаційного сигналу та підвищення точності вихрострумowego контролю питомої електричної провідності матеріалу із виключенням впливу зазору // Відбір і обробка інформації. 2016. Вип. 43 (119). С. 5–11.
5. Володарський Є.Т., Кошева Л.О., Литвиненко О.М. Ефективність послідовних алгоритмів контролю. Вісник Хмельницького Національного університету. Сер. Технічні науки. 2007. Т.2. С. 130–133.
6. Безотосний В.Ф. Применение вихретокового баланса для контроля свойств материалов накладными преобразователями // Вісн. Нац. техн. ун-та «ХПІ». Харків: НТУ «ХПІ». 2014. №48. С. 56–59.
7. Безотосний В.Ф. Выбор рациональной частоты тока намагничивания токовихревых преобразователей при контроле материалов // Електротехніка і Електромеханіка. 2012. №1. С. 19 – 21.
8. Лисенко Ю.Ю. Імпульсний вихрострумовой контроль об'єктів циліндричної форми // Вісник НТУУ «КПІ». Серія приладобудування. Київ, 2013. Вип. 45. С. 69–75.
9. Тригуб І.І. Локалізація видовжених дефектів у випадку переміщення джерела первинного поля по поверхні металевого виробу // Відбір і обробка інформації. 2016. Вип. 43 (119). С. 21–25.
10. Ладанюк А.П., Архангельська К.С., Власенко Л.О. Теорія автоматичного керування технологічними об'єктами: навч. посіб. Київ: Національний університет харчових технологій, 2014. 274 с.
11. Порев В.А. Аналітичні екологічні прилади та системи: монографія / Порев В.А. та ін.; за ред. В.А. Порева. Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2009. 336 с.
12. Кісіль І.С., Боднар Р.Т., Кісіль Р.І. Контроль якості розчинів поверхнево-активних речовин для різних технологічних процесів нафто газовидобутку // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2007. № 3(24) ІФНТУНГ, 76019, Івано-Франківськ. С. 70–72.
13. Себко В.В., Здоренко В.Г. Метод неруйнівного контролю зразка водного розчину адипінової кислоти. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. 2016. №1. (94). С. 121–127.
14. Сидоренко Ю.В. Параметрична інтерполяційна функція Гауса. Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку: зб. матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції. Київ: НТУУ «КПІ». 2014. С. 67–73.
15. Васькурак У.Ю. Використання кавітаційних технологій для очищення стічних вод пивоварні // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2017. № 868. С. 267–273.
16. Ковальчук В.А., Ковальчук О.В., Самелюк В.І. Біотехнологія очистки стічних вод підприємств харчової промисловості // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. Київ: Техніка, 2010. Вип. 93. С. 182–187.

References (transliterated)

1. DSTU ISO 14001:2015. Systemy ekolohichnoho upravlinnia. (ISO 14001:2015, IDT). [Chynnyi vid 2015-12-21]. Kyiv, 2016. 37 s. (Vymohy ta nastanovy shchodo zastosuvannia).
2. Maievskiy S.M., Sieryi K.M. Fizychni metody ta zasoby kontroliu sere dovysch, materialiv ta vyrobiv. Lviv. Vydavnytstvo Fizyko-mekhanichnoho instytutu im. Karpenka. 2011. 116 s.

3. Teterko A.Ya. Specyfika formirovaniya elektromagnitnogo polya treshhinoj ustalostnogo proiskhozhdeniya pri vikhretokovom kontrole // Tekhnicheskaya diagnostika i nerazrushayushij kontrol. 2016. № 3. S. 38–43.
4. Teterko A.Ia. Metod formuvannya informatsiinoho syhnalu ta pidvyshchennia tochnosti vykhrostrumovoho kontroliu pytomoi elektrychnoi providnosti materialu iz vykliuchenniam vplyvu zazoru // Vidbir i obrobka informatsii. 2016. Vyp. 43 (119). S. 5–11.
5. Volodarskyi Ye.T., Kosheva L.O., Lytvynenko O.M. Efektyvnist poslidovnykh alhorytmiv kontroliu. Visnyk Khmelnytskoho Natsionalnogo universytetu. Ser. Tekhnichni nauky. 2007. T.2. S. 130–133.
6. Bezotosnyj V.F. Primenenie vikhretkovogo balansa dlya kontrolya svoystv materialov nakladny`mi preobrazovatelyami // Visn. Nats. tekhn. un-ta «KhPI». Kharkiv: NTU «KhPI». 2014. №48. S. 56–59.
7. Bezotosnyj V.F. Vy`bor raczional`noj chastoty` toka namagnichivaniya tokovikhrevy`kh preobrazovatelej pri kontrole materialov // Elektrotehnika i Elektromekhanika. 2012. №1. S.19 – 21.
8. Lysenko Yu.Iu. Impulsnyi vykhrostrumovy kontrol obiektiv tsylindrychnoi formy // Visnyk NTUU «KPI». Seriya pryladobuduvannya. Kyiv, 2013. Vyp. 45. S. 69–75.
9. Tryhub I.I. Lokalizatsiia vydovzhenykh defektiv u vypadku peremishchennia dzhherela pervynnoho polia po poverkhni metalevoho vyrobu // Vidbir i obrobka informatsii. 2016. Vyp. 43 (119). S. 21–25.
10. Ladaniuk A.P., Arkhanhelska K.S., Vlasenko L.O. Teoriia avtomatynoho keruvannya tekhnolohichnymy ob'ektamy: navch posib. Kyiv: Natsionalnyi universytet kharchovykh tekhnolohii, 2014. 274 s.
11. Poriev V.A. Analitichni ekolohichni prylady ta systemy: monohrafiia / Poriev V.A. ta in.; za red. V.A. Porieva. Vinnytsia: UNIVERSUM-Vinnytsia, 2009. 336 s.
12. Kisel I.S., Bodnar R.T., Kisel R.I. Kontrol yakosti rozchyniv poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn dlia riznykh tekhnolohichnykh protsesiv nafto hazovydobutku // Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovyshch. 2007. № 3(24) IFNTUNH, 76019, Ivano-Frankivsk. S. 70–72.
13. Sebko V.V., Zdorenko V.H. Metod neruivnogo kontroliu zrazka vodnogo rozchynu adypinovoii kysloty. Visnyk Kyivskoho natsionalnogo universytetu tekhnolohii ta dyzainu. 2016. №1. (94). S. 121–127.
14. Sydorenko Yu.V. Parametrychna interpolatsiina funktsiia Hausa. Kompiuterne modeliuvannya v khimii i tekhnolohiiakh ta systemakh staloho rozvytku: zb. materialiv IV Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii. Kyiv: NTUU «KPI». 2014. S. 67–73.
15. Vashkurak U.Iu. Vykorystannia kavitatsiinykh tekhnolohii dlia ochyshchennia stichnykh vod pyvovarni // Visnyk NU «Lvivska politehnika». Khimii, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannya. 2017. № 868. S. 267–273.
16. Kovalchuk V.A., Kovalchuk O.V., Sameliuk V.I. Biotekhnolohiia ochystky stichnykh vod pidpriemstv kharchovoi promyslovosti // Kommunalnoe khoziaistvo horodov: nauch.-tekhn. sb. Kyiv: Tekhnika, 2010. Vyp. 93. S. 182–187.

Надійшла (received) 26.09.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Себко Вадим Вадимович (Себко Вадим Вадимович, Sebko Vadim) – доктор технічних наук, професор Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-3561-6281; E-mail: vadim.sebko@gmail.com.

Пироженко Євгенія Володимирівна (Пироженко Евгения Владимировна, Pyrozhenko Yevgeny) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; Email: andreypierik@gmail.com.

Здоренко Валерій Георгійович (Здоренко Валерий георгиевич, Zdorenko Valeriy) – доктор технічних наук, професор Київський національний університет технологій та дизайну, завідувач кафедри «Комп'ютерно-інтегровані технології та вимірювальна техніка»; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0001-6508-4290; E-mail: alzd123@meta.ua.

Новожилова Тетяна Борисівна (Новожилова Татьяна Борисовна, Novozhilova Tatiana) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-2551-6954; E-mail: brina.tanya2@gmail.com.

Нечипоренко Дмитро Ігорович (Нечипоренко Дмитрий Игоревич, Nechiporenko Dmytro) – кандидат технічних наук, доцент Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5570-1061; E-mail: nechiporenkodi@gmail.com.

М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, Н. Б. МАРКОВА, І. І. СТЕПАНОВА, О. В. ГАЛАК, С. М. МЕНЬШОВ, О. В. МАТИКІН

МЕТАЛОКСИДНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕЗІНТЕГРАЦІЇ ТОКСИКАНТІВ

Досліджено процеси плазмово-електролітного формування гетерооксидних покриттів на сплавах титану для фотокаталітичної дезінтеграції природних і техногенних токсикантів. Синтез покриттів проводили з водних дифосфатних розчинів у гальваностатичному режимі. Для кількісного опису фотокаталітичних реакцій визначали константи швидкості реакції з лінеаризованих залежностей $\ln C_t/C_0$, де C_t – поточна концентрація азобарвника, C_0 – вихідна концентрація реактанта. Морфологію поверхні покриттів вивчали методом атомно-силової мікроскопії та візуалізували результати шляхом реконструкції рельєфу у вигляді 2D- і 3D-топографічних карт. Проаналізовано морфологічні особливості покриттів титан(IV) оксиду та гетерооксидних композитів, до складу яких входять оксиди цинку та/або міді. Показано, що ефективним чинником керування фотокаталітичною активністю покриттів залишається їх питома поверхня, тому визначення морфології гетерооксидних композитів, як і засоби керування цим параметром цільового продукту, є незмінною складовою системного дослідження таких систем при визначенні їх функціональних властивостей. Доведено, що порівняно із покриттями оксидом титану, для поверхневих шарів якого характерні тороподібні мезоструктури, гетерооксидні композиції мають більш розвинену поверхню, що збільшує їх каталітичну активність. Такий сам вплив на властивості покриттів чинить і наступна термообробка. Визначені в тотожних умовах константи швидкості модельної реакції фотокаталітичного розкладання азобарвника метилового жовтогогарячого застосовано для ранжування покриттів різного складу за їх функціональними властивостями. Так, для реакції на поверхні оксиду титану значення константи швидкості становить $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$, тоді як для гетерооксидного шару $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ зростає до $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Покритв $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ є найбільш каталітично активним, хоча система $\text{TiO}_2\text{-ZnO-CuO}$ також прискорює процес розкладання зі ступенем деструкції 25 % протягом 60 хв, але далі ефективність каталізатору знижується.

Ключові слова: плазмово-електролітне окиснення, сплави титану, фотокаталіз, гетерооксидні покриття, морфологія поверхні.

Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, Н. Б. МАРКОВА, И. И. СТЕПАНОВА, А. В. ГАЛАК, С. Н. МЕНЬШОВ, А. В. МАТЫКИН

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ТОКСИКАНТОВ

Исследованы процессы плазменно-электролитического формирования гетерооксидных покрытий на сплавах титана для фотокаталитической дезинтеграции природных и техногенных токсикантов. Синтез покрытий проводили из водных дифосфатных растворов в гальваностатическом режиме. Для количественного описания фотокаталитических реакций вычисляли константы скорости реакции из линейризованных зависимостей $\ln C_t/C_0$, где C_t – текущая концентрация азокрасителя, C_0 – исходная концентрация реактанта. Морфологию поверхности покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии и визуализовали результаты путем реконструкции рельефа в виде 2D- и 3D-топографических карт. Проанализованы морфологические особенности покрытий титан(IV) оксида и гетерооксидных композитов, в состав которых входят оксиды цинка и/или меди. Показано, что эффективным фактором управления фотокаталитической активностью покрытий остается их удельная поверхность, поэтому установление морфологии гетерооксидных композитов, как и способов управления этим параметром целевого продукта, является неизменной составляющей системного исследования таких материалов при установлении их функциональных свойств. Установлено, что в сравнении с покрытиями оксидом титана, для поверхностных слоев которого характерны торообразные мезоструктуры, гетерооксидные композиции имеют более развитую поверхность, что позитивно влияет на их каталитическую активность. Такое же воздействие на свойства покрытий оказывает и последующая термообработка. Определенные в аналогичных условиях константы скорости модельной реакции фотокаталитического разложения азокрасителя метилового оранжевого использованы для ранжирования покрытий различного состава по их функциональным свойствам. Так, для реакции на поверхности оксида титана значение константы скорости составляет $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, тогда как для гетерооксидного слоя $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ возрастает до $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Покрытие $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ является наиболее каталитически активным, хотя система $\text{TiO}_2\text{-ZnO-CuO}$ также ускоряет процесс разложения со степенью деструкции 25 % в течение 60 мин, далее эффективность катализатора снижается.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое окисление, сплавы титана, фотокатализ, гетерооксидные покрытия, морфология поверхности.

M. D. SAKHNENKO, M. V. VED', N. B. MARKOVA, I. I. STEPANOVA, O. V. HALAK, S. M. MENSCHOV, O. V. MATYKIN

METALOXIDE COMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC DISINTEGRATION OF TOXICANTS

The processes of plasma-electrolytic formation of heteroxide coatings on titanium alloys for the photocatalytic disintegration of natural and technogenic toxicants are studied. Synthesis of coatings was carried out from aqueous diphosphate solutions in the galvanostatic mode. For a quantitative description of photocatalytic reactions, reaction rate constants were calculated from the linearized dependences $\ln C_t/C_0$, where C_t is the current concentration of the azodye and C_0 is the initial concentration of the reactant. The surface morphology of the coatings was studied by atomic

© М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Н. Б. Маркова, І. І. Степанова, О. В. Галак та ін., 2020

force microscopy and visualized the results by reconstructing the relief in the form of 2D and 3D topographic maps. The morphological features of titanium (IV) oxide coatings and heteroxide composites containing zinc and / or copper oxides are analyzed. It has been shown that the specific surface remains an effective factor in controlling the photocatalytic activity of coatings; therefore, the establishment of the morphology of heteroxide composites, as well as methods for controlling this parameter of the target product, is an invariable component of a systematic study of such materials when establishing their functional properties. It is established that, in comparison with titanium oxide coatings, whose surface layers are characterized by toroidal mesostructures, heteroxide compositions have a more developed surface, which positively affects their functional properties. Subsequent heat treatment also has the same effect on coating properties. The rate constants of the photocatalytic decomposition of the methyl orange azodye, determined under similar conditions, were used to rank coatings of various compositions according to their functional properties. Thus, for the reaction on the surface of titanium oxide, the rate constant is $1.56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, while for the heteroxide layer $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ it increases to $5.8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The coating of $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ is the most catalytically active, although the $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CuO}$ system also accelerates the decomposition process with a degree of degradation of 25% for 60 minutes, further, the efficiency of the catalyst decreases.

Keywords: plasma-electrolytic oxidation, titanium alloys, photocatalysis, heteroxide coatings, surface morphology.

Вступ. Вирішення багатьох науково-технічних і екологічних проблем сьогодення може бути реалізовано із широким впровадженням високоефективних методів перетворення хімічних речовин – наносинтезу, нанокаталізу та ін. До ланцюга таких технологій повною мірою відносять і безреагентні методи знешкодження токсикантів природного і техногенного походження, яскравим проявом необхідності застосування яких є не тільки значні обсяги твердих відходів, а й суттєве забруднення повітряного і водного басейнів токсикантами різної природи. За таких умов у ряд нагальних постає проблема забезпечення функціонування об'єктів життєдіяльності та мобільних засобів військового і цивільного призначення, особливо в зонах проведення ООС, шляхом знешкодження техногенних забруднень, зумовлених витоком токсичних речовин із зруйнованих об'єктів інфраструктури, зниження токсичних викидів транспортних двигунів та ін. [1, 2]. Конче необхідним вбачається і застосування новітніх технологій для удосконалення фільтровентиляційних систем з метою облаштування стаціонарних і мобільних транспортних засобів [3].

Серед безреагентних методів чільне місце посідають методи гетерогенного каталізу, особливо – фотокаталізу. Фотокаталіз належить до процесів прискорення хімічних реакцій (окиснення або відновлення) активацією каталізатора, зазвичай оксиду металу, ультрафіолетовим або видимим випромінюванням. В поточний час фотокаталіз визначають як «зміну швидкості або збудження хімічних реакцій під дією світла за присутності речовин (фотокаталізаторів), які поглинають кванти світла і беруть участь у хімічних перетвореннях реагентів, багаторазово вступаючи з ними у проміжну взаємодію і регенеруючи свій хімічний склад після кожного циклу таких взаємодій» [4]. Останнім часом він стає доволі розповсюдженим методом для очищення води і повітря від органічних, а в деяких випадках і неорганічних сполук [5]. Як фотокаталізатори, насамперед, розглядають такі напівпровідникові матеріали, як TiO_2 , ZnO ,

CdS , Fe_2O_3 і WO_3 , у т.ч. модифіковані різними елементами як в об'ємі, так і на поверхні, та композити на їх основі [6]. Серед наведених фотокаталізаторів найбільш привабливим є титану (IV) оксид (TiO_2) завдяки хімічній інертності і нетоксичності, проте відомо, що складні двохкомпонентні оксидні системи виявляють значно вищу активність і селективність [7, 8].

Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатора включає утворення дірок у валентній зоні і електронів у зоні провідності за рахунок поглинання фотона енергії, яка більша або дорівнює ширині забороненої зони напівпровідника (для TiO_2 ширина забороненої зони дорівнює: для рутилу — 3,0 eV, для анатазу — 3,2 eV) [9]. При цьому дірки сприяють утворенню гідроксидних радикалів і окисненню органічних сполук, а електрони — утворенню супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окиснення [10]. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема, TiO_2) зумовлюється гідроксидними і супероксидними радикалами. Таким чином, для ефективного проведення фотокаталітичного процесу TiO_2 повинен мати високу питому площу поверхні та меншу ширину забороненої зони, оскільки довжина хвилі світла, яка необхідна для фотоактивації поверхні титану (IV) оксиду, має бути меншим за 390 нм. За таких умов створення затребуваного каталізатора на основі TiO_2 з підвищеною ефективністю є важливим науково-практичним завданням, вирішення якого передбачає визначення умов синтезу матеріалу з високорозвиненою поверхнею, зменшеною шириною забороненої зони та підвищеним ресурсом в умовах експлуатації [11]. Комплексне розв'язання такого завдання вбачається у розробці наукового підґрунтя керованого синтезу покривів гетерооксидними та/або легованими оксидами титану (IV) на поверхні металевих носіїв, з домінантою використання в ролі носія сплавів титану, зокрема і поруватих, із застосуванням електрохімічних технологій. Зрозуміло, що вельми ефективним чинником керування фотокаталітичною активністю покривів залишається їх питома

поверхня, тому визначення морфології гетерооксидних композитів, як і засоби керування цим параметром цільового продукту, є незмінною складовою системного дослідження таких систем при визначенні їх функціональних властивостей.

У гетерогенному фотокаталізі беззаперечно визнана важливість ролі координаційної ненасиченості поверхневих атомів (центрів). Існує безліч прикладів того, що нанесені системи значно активніші, ніж масивні оксиди. Саме таким чином можна забезпечити, по-перше, підвищення ресурсу нанесеного покриття фотокатализатора у порівнянні з дисперсним матеріалом, по-друге, керувати питомою поверхнею синтезованого матеріалу за рахунок змінення параметрів електролізу та, по-третє, здійснювати легування оксидних структур з утворенням гетерооксидних або композитних покриттів. Зауважимо, що властивості оксиду титану залежать від його структурно-морфологічних особливостей та хімічних різновидів. Як відомо, титан (IV) оксид існує в трьох модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт, серед яких як фотокатализатор традиційно використовується анатаз, що накладає деякі обмеження на процес синтезу або вимагає подальшої обробки одержаних матеріалів для переведення їх в необхідну модифікацію. Крім того, з метою зменшення ширини забороненої зони титану (IV) оксид модифікують. Модифікація досягається за рахунок допування металами, створення композитів на основі двох напівпровідників, оксидних нанесених систем тощо [8, 12–14]. Створення композитів (у т.ч. гетероструктур) на основі двох напівпровідників становить перспективний напрям для збільшення ефективності фотокаталітичного процесу завдяки кращому розподілу зарядів і розширенню діапазону діючого світла [15].

Методика експерименту. Покриття титан(IV) оксидом та гетерооксидні композиції (ГОК) синтезували плазово-електролітним окисдуванням на підкладках зі сплаву титану ВТ1-0 [16] з водних розчинів складу $K_4P_2O_7$ – 1,0 моль/дм³ із додаванням 0,5 моль/дм³ фази оксидів. ПЕО здійснювали постійним струмом густиною $i = 4,0$ А/дм² та напрузі формування $U = 150$ протягом 30 хв. Термообробку зразків з оксидним покритвом проводили при 500°C протягом 20 хв. Фотокаталітичні властивості покриттів тестували в модельній реакції окиснення азобарвника метилового жовтогогарячого (МЖБ). Дослідження проводили в термостатованому фотокаталітичному реакторі при температурі 25°C і безперервному перемішуванні, концентрація барвника становила $1,22 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (C_0). Розчин МЖБ (рН 6,3) з зануреними пластинами носіїв, на поверхню яких було нанесено

фотокаталітичні монооксидні TiO_2 , гетерооксидні $TiO_2 \cdot ZnO$ та $TiO_2 \cdot CuO$, а також багатокомпонентні оксидні $TiO_2 \cdot ZnO \cdot CuO$ покритви, опромінювали ртутною лампою DeLux EBT-01, що випромінювала м'який ультрафіолет А. Попередньо всі розчини з зануреними каталізаторами витримували в темряві для встановлення адсорбційної рівноваги протягом 60 хв. Вміст барвника МЖБ в реакторі визначали через рівні проміжки часу фотоколориметрично. Паралельно досліджували процес окиснення МЖБ без ультрафіолетового опромінювання та за відсутності фотокатализатора. Для кількісного опису фотокаталітичних реакцій визначали константи швидкості реакції з лінеаризованих залежностей $\ln C_t/C_0$, де C_t – поточна концентрація азобарвника, C_0 – вихідна концентрація реактанта. Морфологію поверхні покриттів вивчали методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою мікроскопа NT-206. Сканували за допомогою контактного зонда CSC-37 (латеральна і вертикальна роздільна здатність 2 і 0,2 nm відповідно; зонд – кантилівер В, радіус наконечника 10 nm). Візуалізували результати шляхом реконструкції рельєфу у вигляді 2D- і 3D-топографічних карт.

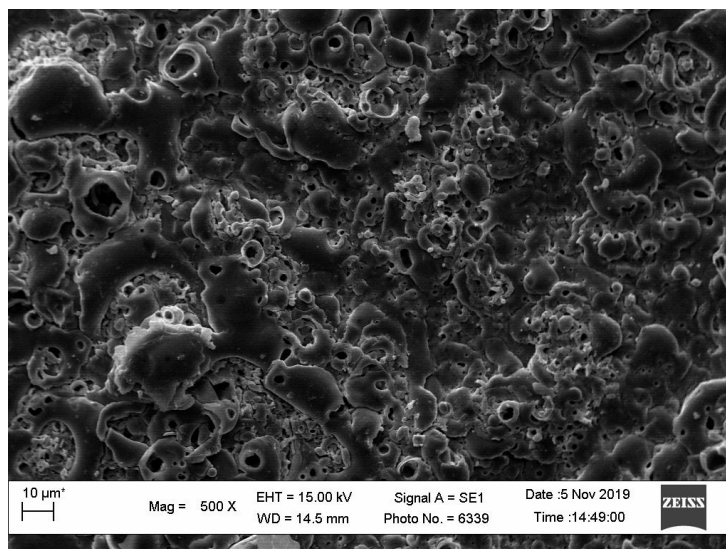
Результати та їх обговорення. Нанесені в режимі плазово-електролітного окисдування сплавів титану моно- та гетерооксидні покритви відзначаються міцним зчепленням з основою та характерною морфологією поверхні, зумовленою перебігом процесів окиснення з утворенням локальних каналів термічного та/або електричного руйнування оксидної плівки, в околі яких відбувається окиснення ювенільної поверхні титану, утворення газових пухирів, що відіграють роль поляризованих електродів, високотемпературне переплавлення електроліту з наступною кристалізацією розчинених компонентів і т.і. Саме такі умови формування покриття і обумовлюють його елементний склад та наявність тороподібних мезоструктур, приклад яких наведено на рис. 1

При детальному дослідженні морфології синтезованих покриттів було встановлено, що у порівнянні з вихідною структурою TiO_2 , (рис. 2, а) гетерооксидні покритви $TiO_2 \cdot ZnO$ (рис 2, б) мають більш розвинену поверхню, яка в подальшому зростає та набуває рівномірного розподілу глобулярних структур і мікропор при термообробці (рис. 2, в). Таким чином, слід відзначити, що термообробка гетерооксидних покриттів сприяє принаймні поліпшенню двох чинників фотокаталітичного процесу – по-перше, титану (IV) оксид переходить в більш активну форму – анатаз, та, по-друге, відбувається зростання істинної (питомої) поверхні покриття. Імовірно саме комбінація обох чин-

ників впливу очікувано сприятиме зростанню ефективності фотокаталітичних перетворень за участю ГОК.

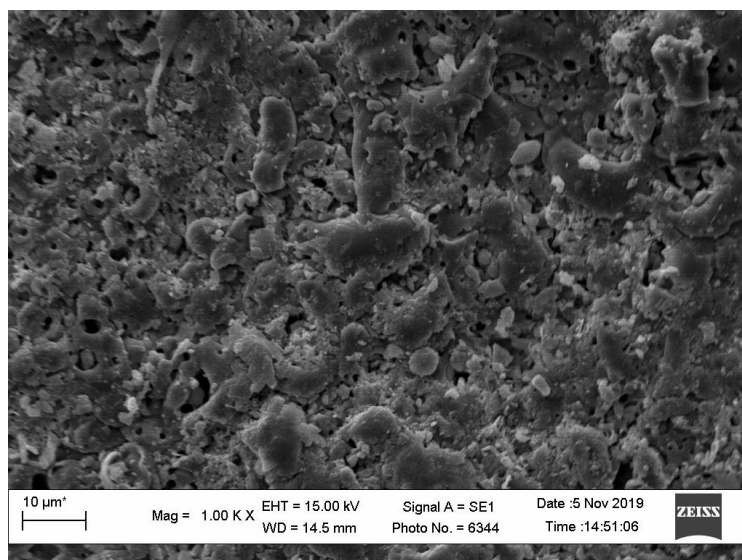
Хронограму змінення концентрації МЖБ, яка відбиває кінетику розкладання речовини, за присутності покриттів $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$, сформованих у режимі ПЕО, залежно від концентрації МЖБ у розчині та термообробки зразків надано на рис. 3. Як видно з рис. 3, ка-

талітична активність матеріалу дещо зростає внаслідок наступної термообробки під впливом проаналізованих вище чинників, а збільшення концентрації барвника навіть підвищує ступінь перетворення з 22,6 % за 60 хв при $c(\text{МЖБ}) = 1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ до 25,5 % при $c(\text{МЖБ}) = 1,22 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.



Ti – 31,7; O – 44,2; P – 18,8; Zn – 5,3 мас.%

а



Ti – 26,4; O – 42,1; P – 21,0; Cu – 9,7; Zn – 0,8 мас.%

б

Рисунок 1 – Морфологія поверхні та елементний склад покриттів $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$ (а) $\text{TiO}_2\cdot\text{CuO}\cdot\text{ZnO}$ (б), сформованих у режимі ПЕО на сплаві титану ВТ1-0

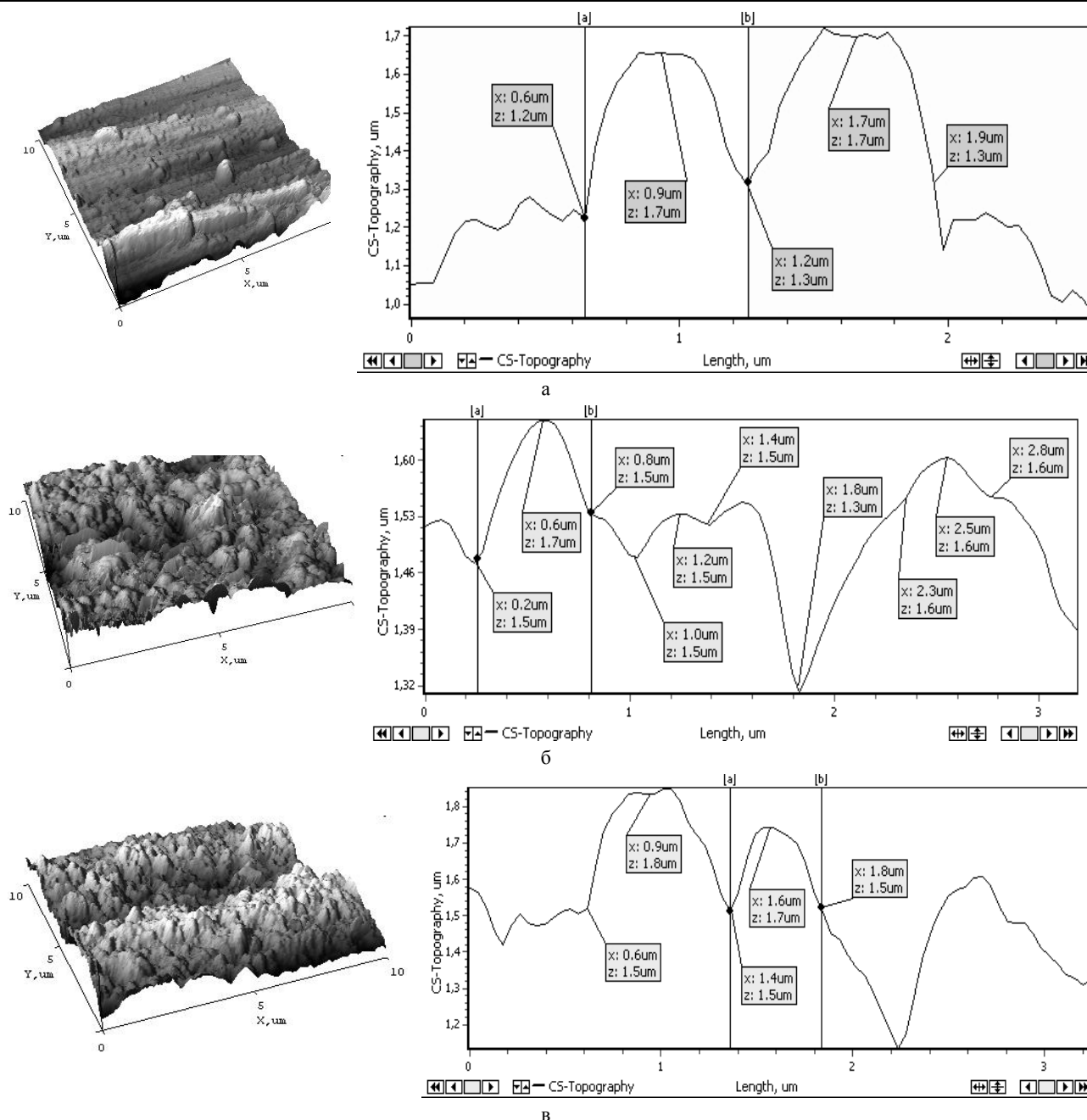


Рисунок 2 – 3D-карти та профіль поверхні оксидного покриття TiO_2 (а) і гетерооксидного покриття $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ до прожарювання (б) та після прожарювання (в). Площа сканування 10×10 мкм.

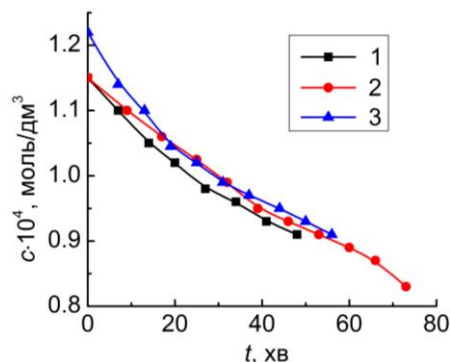
Було встановлено (рис. 4), що ГОК титан (IV) оксиду з оксидами цинку і міді виявляють вищу каталітичну активність порівняно із TiO_2 . Головною причиною зростання ефективності ГОК по відношенню до TiO_2 , є ефект синергізму, умови для реалізації якого закладені в технології ПЕО. Це дозволяє створювати вельми ефективні плівкові фотокаталітичні нейтралізатори.

Порівняння результатів дослідження фотодеструкції барвника МЖБ (концентрація $1,22 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) на різних матеріалах (рис.4) свідчить, що

змішаний оксидний шар $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ є найбільш каталітично активним, хоча система $\text{TiO}_2\text{-ZnO-CuO}$ також прискорює розкладання барвника зі ступенем деструкції 25 % протягом 60 хв, але після 1 год ефективність каталізатору знижується порівняно із $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

Дослідження механізму розкладання МЖБ за присутності синтезованих фотокаталітичних матеріалів шляхом лінеаризації кінетичних залежностей в координатах $\ln C_t/C_0 - t$ довели перший порядок реакції. Розраховані з означених лінеаризованих залежностей константи швидкості реакції k_f дозволяють про-

вести порівняльний аналіз впливу матеріалу фотокаталітичного покриття на процес деструкції МЖБ. Так, для реакції за присутності оксиду титану (рис.4) значення k_f становить $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$, тоді як за таких же умов експерименту для гетерооксидного шару $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ зростає до $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.



1 – без термообробки, 2 – термооброблений,
1, 2 – $c(\text{MO}) = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$;
3 – термооброблений, $c(\text{МЖБ}) = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

Рисунок 3 – Фотодеструкція МЖБ на ПЕО покриттях $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$

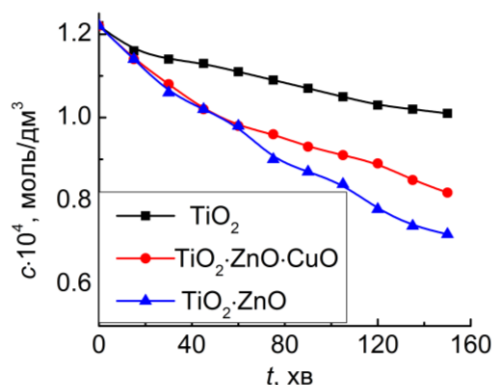


Рисунок 4 – Хронограми зміння концентрації МЖБ на каталізаторах різного складу

Цілком природним для вичерпної характеристики фотокаталітичного покриття вбачається визначення фактору синергізму для гетерооксидних композицій [17], проте коректною така процедура має бути лише за сталого вмісту оксидів, оскільки вміст оксидів титану і цинку в складі ГОК різняться в декілька разів (див. рис. 1), а відмінність вмісту TiO_2 і CuO ще більш значуща. Проте встановлено, що залежно від умов синтезу вміст індивідуальних сполук у складі гетерооксидного покриття можна змінювати в доволі широких межах, тому визначення такого чинника впливу на перебіг цільового процесу потребує додаткових досліджень, що є наступним етапом роботи.

Таким чином, застосуванням плазмово-електролітного синтезу можна формувати на сплавах титану гетерооксидні покриття з варіюваним вмістом компонентів для потреб фотокаталітичної дезинтеграції природних і техногенних токсикантів.

Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено доцільність формування гетерооксидних покриттів на сплавах титану для потреб фотокаталітичної дезинтеграції природних і техногенних токсикантів. Дослідженням морфологічних особливостей структури покриттів доведено, що у порівнянні з оксидом титану гетерооксидні покриття мають більш розвинену поверхню, що позитивно впливає на їх функціональні властивості. Визначені в тотожних умовах реалізації константи швидкості реакції фотокаталітичного розкладання азобарвника метилового жовтогогарячого застосовано для ранжування покриттів різного складу за їх функціональними властивостями.

Список літератури

1. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis / A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin // *Eastern-European Journal of Interprize Technologies*, 2017. – Vol. 5, № 10 (89). – P. 12-18
2. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety / M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, T.Y. Myrna // *Functional materials*, 2017. – Vol. 24, № 2. – P.303-310
3. Halak O., Menshov S. The use of photocatalytic technology for the disintegration of hazardous chemical substances / *International Scientific Conference Relevant Issues of the Development of Science in Central and Eastern European Countries: Conference Proceedings*, September 27th, 2019. Riga, Latvia: Baltija Publishing. –P.29-32.
4. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии* / Ред. К.И. Замираев, В.Н. Пармон. - Новосибирск: Наука, 1991. – С. 7–17
5. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes // *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014. – Vol. 23. – P. 419–426
6. Донцова Т.А., Бредихін І.В. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO_2 // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, 2013. – № 3. – С.111– 118.
7. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Майба М.В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монография. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2015. – 176 с.
8. Adriana Zaleska Doped- TiO_2 : A Review // *Recent Patents on Engineering*, 2008. – Vol. 2. – P. 157-164
9. Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications// *Topics in Catalysis*, 2005.- Vol. 34, №. 1-4. – P. 49–65.
10. Vinu R., Madras G. Environmental remediation by photocatalysis // *J. of the Indian Institute of Sci.*, 2010. - Vol. 90, №. 2. – P. 189–230.
11. Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality (Micro and Nano Technologies Series) / Edited by Julia Pérez Prieto, María González Béjar. – Elsevier,

2019 – 284 p.

12. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды // Химия и технология воды, 2007. – Т.29, № 2. – С.125-159.
13. Fang-Xing Xiao. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application // ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. – Vol. 4, №12. – P.7055-7063
14. Nickel- and Copper-Containing Oxide Films on Titanium / M. S. Vasil'eva, V. S. Rudnev, A. Yu. Ustinov et al // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009. – Vol. 54, No. 11. – P. 1708–1712
15. Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting // Catalysis Surveys from Asia, 2003. – Vol. 7, № 1. – P. 31–38.
16. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. Chapter 38: in the book Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). – Springer AG, 2017. – V. 195. – P.507–531.
17. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Bykanova V.V. Characterization and photocatalytic activity of Ti/TiO₂-ZrO₂ coatings for azo-dye degradation // Functional materials, 2014. – Vol. 21, № 4. – P. 492-497.
6. Dontsova T.A., Bredikhin I.V. Mechanism photokatalizu na poverkhni TiO₂ // Naukovi visti NTUU "KPI", 2013. – № 3. – P.111–118.
7. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Mayba M.V. Konversionnie i kompozitsionnie pokrytia na splavah titana : monografiia. – Kharkov : NTU «KhPI», 2015. – 176 p.
8. Adriana Zaleska Doped-TiO₂: A Review // Recent Patents on Engineering, 2008. – Vol. 2. – P. 157-164
9. Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications// Topics in Catalysis, 2005.- Vol. 34, №. 1-4. – P. 49–65.
10. Vinu R., Madras G. Environmental remediation by photocatalysis // J. of the Indian Institute of Sci., 2010. - Vol. 90, №. 2. – P. 189–230.
11. Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality (Micro and Nano Technologies Series) / Edited by Julia Pérez Prieto, María González Béjar. – Elsevier, 2019 – 284 p.
12. Soboleva N.M., Nosonovich A.A., Goncharuk V.V. Heterogennij fotokataliz v processah obrabotki vody // Khimia i tekhnologia vody, 2007. – Vol.29, № 2. – P.125-159.
13. Fang-Xing Xiao. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application // ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. – Vol. 4, №12. – P.7055-7063
14. Nickel- and Copper-Containing Oxide Films on Titanium / M. S. Vasil'eva, V. S. Rudnev, A. Yu. Ustinov et al // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009. – Vol. 54, No. 11. – P. 1708–1712.
15. Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting // Catalysis Surveys from Asia, 2003. – Vol. 7, № 1. – P. 31–38.
16. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. Chapter 38: in the book Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). – Springer AG, 2017. – V. 195. – P.507–531.
17. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Bykanova V.V. Characterization and photocatalytic activity of Ti/TiO₂-ZrO₂ coatings for azo-dye degradation // Functional materials, 2014. – Vol. 21, № 4. – P. 492-497

References (transliterated)

1. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis / A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017. –Vol. 5, № 10 (89). – P. 12-18
2. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety / M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, T.Y. Myrna // Functional materials, 2017. – Vol. 24, № 2. – P.303-310
3. Halak O., Menshov S. The use of photocatalytic technology for the disintegration of hazardous chemical substances / International Scientific Conference Relevant Issues of the Development of Science in Central and Eastern European Countries: Conference Proceedings, September 27th, 2019. Riga, Latvia: Baltija Publishing. –P.29-32.
4. Parmon V.N. Fotokataliz : Voprosy terminologii // Fotokataliticheskoe preobrazovanie solnechnoj energii / Red. K.I. Zamaraev, V.N. Parmon. – Novosibirsk: Nauka, 1991. – P. 7–17
5. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes // Egyptian Journal of Petroleum, 2014. – Vol. 23. – P. 419–426

Надійшла (received) 20.09.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola) – 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.

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna) – 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.

Маркова Наталя Борисівна (Маркова Наталья Борисовна, Markova Natalia) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (057) 707-68-27, e-mail: nmarkova58@ukr.net.

Степанова Ірина Ігорівна (Степанова Ирина Игоревна, Stepanova Irina) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707-68-20, e-mail: stepanova@kpi.kharkov.ua.

Галак Олександр Валентинович (Галак Александр Валентинович, Halak Aleksandr) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник кафедри Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: тел.: (057) 372-61-67, e-mail : galak79@gmail.com.

Меньшов Сергій Миколайович (Меньшов Сергей Николаевич, Menshov Sergey) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: тел.: (057) 372-61-67, e-mail : menshov2277@gmail.com.

Матикін Олексій Володимирович (Матыкин Алексей Владимирович, Matykin Aleksey) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: тел.: (057) 372-61-67, e-mail e-mail : lelik19798089@gmail.com.

С. О. ВОДОЛАЖЧЕНКО, С. Г. ДЕРІБО, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА, І. Х. ШАХІН

ОБҐРУНТУВАННЯ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ПЕРОКСИМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ

Пероксимолочна кислота (ПОМК) є сильним дезінфектантом з широким спектром антимікробної активності. Її широке застосування гальмується через відсутність електрохімічної технології синтезу ПОМК, що дозволить розробити локальні електрохімічні генератори для виробництва дезінфектантів на її основі. Для аналізу вольт амперних залежностей перебігу сумішених анодних процесів був застосований термодинамічний аналіз рівноважних потенціалів. Відомості про стандартний потенціал системи $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OON}$ відсутні, як в довідковій літературі, так і в фахових наукових виданнях. Показано, що електрохімічний синтез ПОМК є сумішеним з процесами виділення кисню та утворення пероксиду водню. Для гальмування перебігу побічних процесів застосована добавка до розчину молочної кислоти $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Адсорбція сульфат іонів призводить до витіснення певної частки молекул води за межі між фазної границі. Також відмічено збільшення майже в 2 рази анодної густини струму при потенціалах електрохімічного синтезу пероксисполук. Встановлено, що молекула молочної кислоти вбудовується в структуру приелектродного шару з спрямованою до поверхні аноду карбоксильною групою. Перегин вольт амперної залежності, при потенціалах більш позитивних за $1,70 \dots 1,75 \text{ В}$, вказує на перебіг сумішених процесів утворення пероксисполук, які перебігають зі значним гальмуванням кисневої реакції на Pt/PtO_2 аноді. Виділення кисню в цих умовах відбувається через утворення і розклад H_2O_2 . Різниця потенціалів прямого і зворотнього ходу вольт амперних залежностей вказує на значний вплив молочної кислоти на адсорбційні процеси на поверхні аноду. Одержані результати підтвердили обґрунтованість вибору Pt/PtO_2 аноду для електрохімічного синтезу ПОМК. Обґрунтовано склад електроліту для електрохімічного синтезу ПОМК: $2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ молочної кислоти, $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатної кислоти.

Ключові слова: молочна кислота, пероксимолочна кислота, дезінфектант, суміщені анодні процеси, електрохімічного синтез, пероксид водню.

С. А. ВОДОЛАЖЧЕНКО, С. Г. ДЕРІБО, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА, И. Х. ШАХИН

ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Пероксимолочная кислота (ПОМК) является сильным дезинфектантом с широким спектром антимикробной активности. Ее широкое применение тормозится из-за отсутствия электрохимической технологии синтеза ПОМК, что позволит разработать локальные электрохимические генераторы для производства дезинфектантов на ее основе. Сведения о стандартном потенциал системы $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OON}$ отсутствуют, как в справочной литературе, так и в профессиональных научных изданиях. Показано, что электрохимический синтез ПОМК будет совмещен с процессами выделения кислорода и образования пероксида водорода. Для торможения протекания побочных процессов применена добавка к раствору молочной кислоты $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Адсорбция сульфат ионов приводит к вытеснению определенной доли молекул воды за пределы между фазной границы. Также отмечено увеличение почти в 2 раза анодной плотности тока при потенциалах электрохимического синтеза пероксисполук. Установлено, что молекула молочной кислоты встраивается в структуру приелектродного слоя с направленной к поверхности анода карбоксильной группой. Перегиб вольт амперной зависимости, при потенциалах более положительных за $1,70 \dots 1,75 \text{ В}$, указывает на ход совмещенных процессов образования пероксисполук, протекающие со значительным торможением кислородной реакции на Pt/PtO_2 аноде. Выделение кислорода в этих условиях происходит из-за образования и распада H_2O_2 . Разность потенциалов прямого и обратного хода вольт амперных зависимостей указывает на значительное влияние молочной кислоты на адсорбционные процессы на поверхности анода. Полученные результаты подтвердили обоснованность выбора Pt/PtO_2 анода для электрохимического синтеза ПОМК. Обоснованно состав электролита для электрохимического синтеза ПОМК: $2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ молочной кислоты, $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ серной кислоты.

Ключевые слова: молочная кислота, пероксимолочная кислота, дезинфектант, совмещенные анодные процессы, электрохимического синтез, пероксид водорода.

S. A. VODOLAZHENKO, S. G. DERIBO, T. V. SHKOLNIKOVA, I. H. SHAHINE

SUBSTANTIATION OF THE ELECTROLYTE COMPOSITION IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PEROXYLIC ACID

Peroxy lactic acid (PLA) is a strong disinfectant with a wide spectrum of antimicrobial activity. Its widespread use is hampered by the lack of an electrochemical technology for PLA synthesis, which will make it possible to develop local electrochemical generators for the production of disinfectants. There is no information about the standard potential of the $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OON}$ system, both in

© Водолажченко С. О., Дерібо С. Г., Школьникова Т. В., Шахін І. Х., 2020

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 2(4) 2020

reference literature and professional scientific publications. It has been shown that the electrochemical synthesis of PLA will be combined with the processes of oxygen release and the formation of hydrogen peroxide. To inhibit side processes, an additive to a solution of lactic acid 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 was used. The adsorption of sulfate ions leads to the displacement of a certain proportion of water molecules outside the boundaries between the phase boundaries. An almost 2-fold increase in the anodic current density was also noted at the potentials of electrochemical synthesis of peroxide compounds. It has been found that a lactic acid molecule is integrated into the structure of the near-electrode layer with a carboxyl group directed towards the anode surface. The inflection of the current-voltage curve, at potentials more positive than 1.70...1.75 V, indicates the course of the combined processes of the formation of peroxide compounds, proceeding with a significant inhibition of the oxygen reaction at the Pt/PtO₂ anode. The release of oxygen under these conditions occurs due to the formation and destruction of H_2O_2 . The potential difference between the forward and reverse runs of the current-voltage curve indicates a significant effect of lactic acid on the adsorption processes on the anode surface. The results obtained confirmed the relevance of the choice of the Pt/PtO₂ anode for the electrochemical synthesis of PLA. The characteristics of the electrolyte for the electrochemical synthesis of PLA has been defined: 2 mol dm^{-3} of lactic acid, 0.5 mol dm^{-3} of sulfuric acid.

Keywords: lactic acid, peroxy lactic acid, disinfectant, combined anodic processes, electrochemical synthesis, hydrogen peroxide

Вступ. Пероксимолочна кислота (ПОМК) – сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб в медицині та харчовій промисловості; як пастеризатор на пивоварнях та винних заводах, як вибілювальний агент в целюлозно-паперовому та текстильному виробництві; в хімічній промисловості для синтезу епоксидних з'єднань і т.п. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПОМК пов'язана з обмеженим виробництвом та обмеженим терміном зберігання. На теперішній час ПОМК в промислових масштабах одержують хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої молочної кислоти (МК) з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатору [1, 2]. В якості кислотного каталізатору, як правило, використовують сульфатну кислоту.

Утворення ПОМК хімічним способом проходить зі значними втратами пероксиду водню, протягом 8...12 діб, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання. Застосування електрохімічних технологій одержання ПОМК, безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням [3–5]. Електрохімічний синтез дозволить виробляти ПОМК у кількості, необхідній для споживання.

Метою дослідження було встановлення природи речовин, які приймають участь у сумішених процесах на платиновому аноді, в широкому діапазоні концентрацій молочної кислоти, при високих анодних потенціалах.

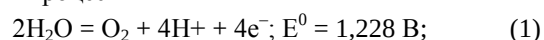
Методика. Електроліти готували з концентрованої молочної та сульфатної кислот марки «хч». Поляризаційні виміри проводили з використанням потенціостату Р-45Х в електрохімічній комірці при температурі 291...295 К. В якості аноду використовували гладку платину з робочою поверхнею $1,13 \text{ cm}^2$. Робоча поверхня платинового електрода відполірована, тильна та торцеві сторони – ізольовані полімерним

покриттям. Платиновий анод мав сформовану оксидну плівку на робочій поверхні. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховано відносно водневого електрода. Концентрацію напруженої ПОМК та пероксиду водню визначали методом йодометричного титрування [6].

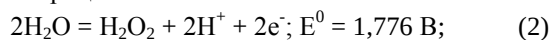
Результати експерименту та їх обговорення

При електролізі водних розчинів молочної кислоти на малозношуваному аноді протікають наступні суміщені процеси (за зростанням анодного потенціалу):

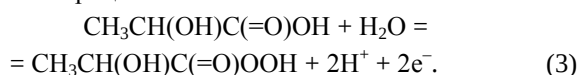
побічний процес



побічний процес



цільовий процес



Відомості про стандартний потенціал реакції (3) відсутні, як в довідковій літературі, так і в фахових наукових виданнях. Значна кількість досліджень присвячена електрохімічному синтезу пероксиоцтової кислоти (ПООК). Питання стандартного потенціалу для системи $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$ було узагальнено Zhang, Brown та Hu в роботі [7]. Наведений діапазон охоплює 1,06...1,96 В [1, 8–10]. З публікацій незрозуміло, як були розраховані ці наведені значення окислювально-відновних потенціалів. Відомо, що окислювально-відновні потенціали значно залежать від рН. При однакових значеннях рН такі потенціали повинні мати співставні значення. Відсутність відомостей про окислювально-відновні потенціали ПООК, ПОМК та інші пероксикарбонові кислоти не можливо проаналізувати хід вольт амперних залежностей при електрохімічному синтезі таких сполук.

Приймаючи до уваги, що за хімічним методом пероксикарбонові кислоти одержують дією концентрованого розчину пероксиду водню (35...50 %) на концентровані розчини відповідних карбонових кислот в присутності каталізатору ($10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$), окислювально-відновні потенціали пероксикарбонових кислот не можуть перевищувати окислювально-відновний потенціал концентрованого розчину пероксиду водню при $\text{pH} \approx 1,2$.

В роботі [11] наведені значення ентальпії дисоціації зв'язку O—O для HC(=O)OOH і $\text{CH}_3\text{C(=O)OOH}$, що склали $48 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К . Для H_2O_2 значення ентальпії дисоціації зв'язку O—O склало $50 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Наведені відомості вказують на близькість термодинамічних характеристик зв'язку O—O, як в пероксиді водню, так і в пероксидкарбонових кислотах. Однак ця близькість термодинамічних характеристик не дозволяє застосувати традиційний підхід до механізму пероксисполук для дослідження механізму утворення ПОМК.

Наведені стандартні потенціали процесів (2) і (3) близькі один до одного і значно перевищують стандартний потенціал кисневої реакції (1). Тому електрохімічний синтез ПОМК буде суміщений з процесами виділення кисню та утворення пероксиду водню. Відомо, що частина пероксиду водню, через низьку стабільність, при контакті з платиною буде розпадатися з утворенням кисню.

Для визначення параметрів електрохімічного синтезу цільового продукту необхідно було встановити умови керування суміщеними анодними процесами та запропонувати можливі механізми перебігу цих процесів при високих анодних потенціалах. Для досліджень використовували водні розчини МК в діапазоні концентрацій $0,5 \dots 9 \text{ моль} / \text{дм}^3$, що відповідає діапазону $\text{pH} = 1,4 \dots 2,7$.

Для досягнення високих анодних потенціалів для реалізації процесу (1) було обрано анодний матеріал з високою перенапрягою виділення кисню – платину. До того ж, кінетика анодного процесу на платині в кислих водних розчинах добре досліджена в широкому діапазоні pH та потенціалів [3, 4, 12]. При проведенні досліджень анодні потенціали обмежувалися $2,2 \dots 2,5 \text{ В}$ для запобігання перебігу реакцій Кольбе, Гофера–Места та процесів заміщення та приєднання [13, 14].

На рисунку 1 представлені анодні потенціодинамічні залежності отримані на платиновому електроді в водних розчинах $0,5 \dots 8,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ МК (рис. 1, а) та з додаванням $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (рис. 1, б). Плати-

новий анод вже має сформований шар оксидів і тому струм на формування оксидно платинового поверхневого шару не витрачається. Підйом густини струму для всього діапазону досліджуваних концентрацій молочної кислоти (рис. 2, а) починається в діапазоні потенціалів $1,40 \dots 1,50 \text{ В}$ (рис. 1, а). Тобто, поява струму, при досягненні цієї області потенціалів, відповідає виділенню кисню. До потенціалів $1,6 \dots 1,7 \text{ В}$ виділення кисню перебігає зі значною перенапрягою, що дозволяє досягнути потенціалів утворення пероксисполук.

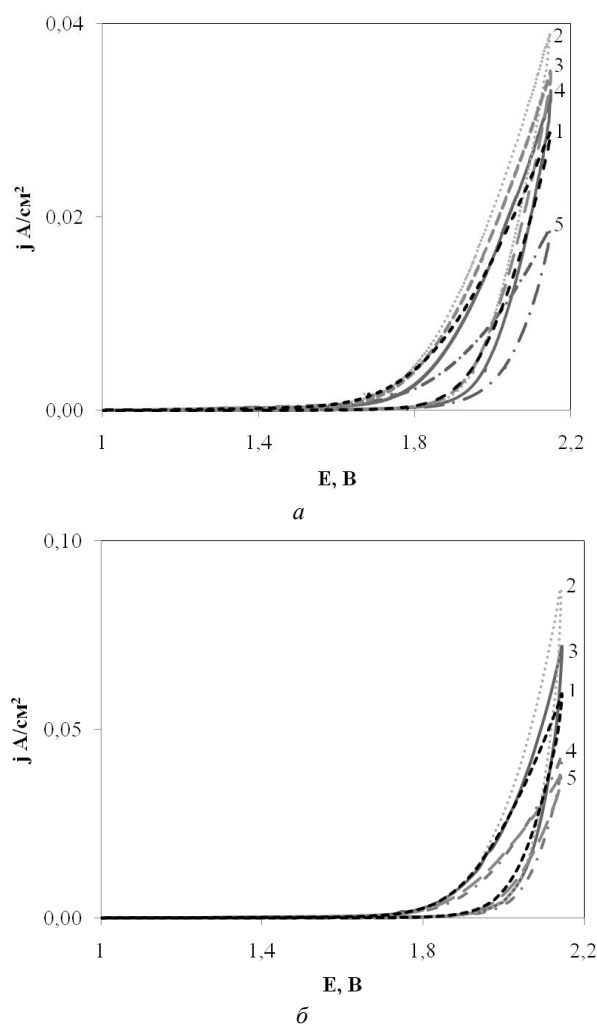


Рисунок 1 – Анодні поляризаційні залежності на платині в розчинах МК (а) та в розчинах МК з додаванням $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (б). Концентрація молочної кислоти $\text{моль} / \text{дм}^3$: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4

Перегин вольт амперної залежності, при потенціалах більш позитивних за $1,70 \dots 1,75 \text{ В}$ (рис. 1, а), вказує на перебіг суміщених процесів утворення пероксисполук, які перебігають зі значним гальмуванням кисневої реакції на Pt/PtO_2 аноді. Частину струму, яка витрачається на кожен з цих процесів, можна ви-

значити за результатами аналізу кількості кисню, який виділювався, та H_2O_2 і ПОМК, що утворилися. Різниця потенціалів прямого і зворотнього ходу вольт-амперних залежностей вказує на значний вплив МК на адсорбційні процеси на поверхні аноду. Одержані результати підтвердили обґрунтованість вибору Pt/PtO₂ аноду для електрохімічного синтезу ПОМК.

Однак, низькі значення густини струму вказують на недоцільність електрохімічного окислення водних розчинів МК без каталітичних домішок. Аналіз вольт-амперних залежностей 1, 4, 5 (рис. 1, а) вказує на значний вклад омичної складової у стрибку потенціалу на границі електрод-електроліт у розчинах МК з низькою ($0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) і високою ($6,0 \dots 8,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) концентраціями. Із збільшенням концентрації МК відбувається витіснення молекул води з границі розділу фаз і вода все менше приймає участь у перебігу анодного процесу. При низьких значеннях анодної густини струму (менше $0,01 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) не досягаються потенціали електрохімічного синтезу пероксисполук.

Для збільшення провідності водних розчинів молочної кислоти та гальмування суміщеної реакції виділення кисню була використана домішка $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатної кислоти. Сульфатна кислота застосовується при хімічному синтезі пероксикарбонічних кислот і не є шкідливою [15, 16]. Концентрація домішки $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатної кислоти була обґрунтована у роботах [17, 18].

Додавання до розчинів молочної кислоти $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатної кислоти змінює перебіг вольт-амперних залежностей анодного процесу (рис. 2, б). Початок підйому струму зміщується більш ніж на 300 мВ у позитивний бік, що можна пояснити переважною адсорбцією сульфат іонів на поверхні Pt/PtO₂ аноду. Адсорбція сульфат іонів призводить до витіснення певної частки молекул води за межі між фазної границі. Також відмічено збільшення майже в 2 рази анодної густини струму при потенціалах електрохімічного синтезу пероксисполук.

Для обґрунтування робочих концентрацій МК в електроліті побудовано залежність густини струму при потенціалі аноду 2,0 В від концентрації МК (рис. 2).

Такий хід залежності, та наявність максимуму, вказує на конкурентний вплив адсорбції молекул МК з молекулами розчинника, а саме води, на поверхні Pt/PtO₂ аноду.

Враховуючи що при високих анодних потенціалах (більше $2,2 \dots 2,3 \text{ В}$) можливий початок перебігу процесів, які описуються реакціями Кольбе і реакції Гофера-Места, вважаємо за недоцільне проводити

електроліз при таких потенціалах, та обрати, як доцільну для подальших досліджень концентрацію МК $2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Для обґрунтування механізму анодного процесу, при окисленні водних розчинів МК, необхідно визначити у якій формі МК приймає участь в анодному процесі. Та чи перебігає процес окиснення МК на пряму, чи через окислення інтермедіатом – пероксидом водню, що утворився в результаті перебігу анодного процесу.

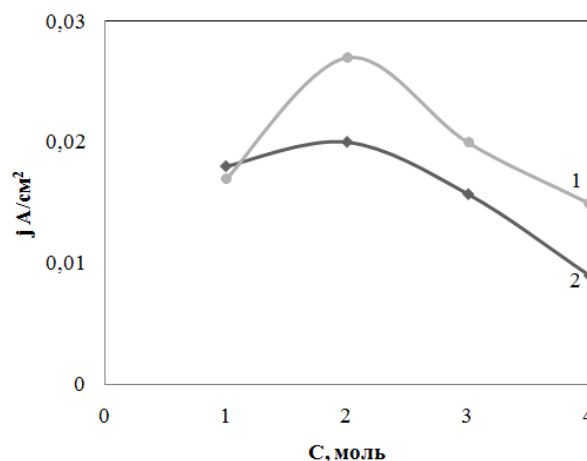


Рисунок 2 – Залежності анодної густини струму від концентрації МК при потенціалі аноду 2,0 В. 1 – з $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 2 – без додавання H_2SO_4

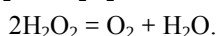
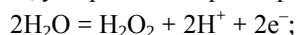
В таблиці наведені значення pH для досліджуваних розчинів МК та відповідні рівноважні потенціали кисневої та пероксикисневої реакцій для таких pH. Рівноважні потенціали наведено для концентрацій МК, ПОМК та H_2O_2 в $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Таблиця 1 – значення pH та рівноважні потенціали досліджуваної системи.

Склад електроліту, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$		pH електроліту	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$, В
МК	H_2SO_4			
0,5	–	2,08	1,105	1,653
1,0		1,93	1,114	1,662
2,0		1,78	1,123	1,671
3,0		1,69	1,128	1,676
4,0		1,63	1,132	1,680
0,5	0,5	0,30	1,210	1,758
1,0				
2,0				
3,0				
4,0				

Розраховані значення рівноважних потенціалів кисневої та пероксикисневої реакцій для досліджуваних розчинів дозволяють проаналізувати можливість перебігу сумішених реакцій при електролізі водних

розчинів МК. Так, для (рис. 1, а) спостерігається значне гальмування кисневої реакції. Зсув потенціалів появи струму, який відповідає виділенню кисню, складає 350...400 мВ через гальмуючу дію PtO_2 шару платиного аноду та високу адсорбцію МК. У розчинах МК (досліджуваних концентрацій) досягаються потенціали утворення пероксиду водню і ПОМК, але встановити вихід за струмом за цими реакціями на основі вольт амперних залежностей не є можливим. Додавання до водних розчинів МК сульфатної кислоти ще більше гальмує виділення кисню окисненням води. Підйом струму (рис. 2, б) спостерігається при потенціалах пероксид водневої реакції. Тому кисень, у таких електролітах, утворюється через пероксид водню:



Важливим питанням є визначення механізму окислення МК. Був розрахований розподіл кислотно-лужних форм МК в залежності від рН (рис. 3). Наведений розподіл (рис. 3), спів вставлений з діапазоном рН досліджуваних розчинів табл. 1, вказує на переважну участь молекул МК в анодному процесі.

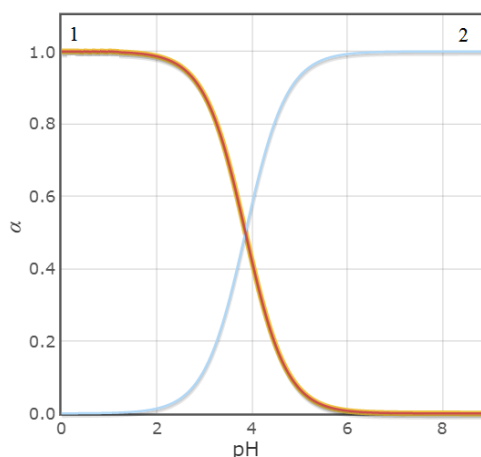


Рисунок 3 – Розподіл кислотно-лужних форм МК в залежності від рН.

1 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$, 2 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OOH}^-$

Для обраного для подальших досліджень складу електроліту: 2 моль·дм⁻³ МК, 0,5 моль·дм⁻³ H_2SO_4 іонна форма МК не існує. Молекула МК має дипольну структуру через негативний заряд карбоксильної групи. Завдяки цьому молекула МК вбудовується в структуру приелектродного шару з спрямованою до поверхні аноду карбоксильною групою. Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення стадій окиснення карбоксильної групи в молекулі МК.

Висновки. Завдяки адсорбції МК на поверхні

PtO_2 шару платиного аноду зсув потенціалів появи струму, який відповідає виділенню кисню, складає 350...400 мВ. Що дозволяє досягти потенціалів утворення пероксисполук. Додавання до розчинів МК сульфатної кислоти ще більше зсуває потенціал появи струму у позитивну область. Додавання сульфатної кислоти, до розчинів МК, у кількості 0,5 моль/дм³ дозволяє проводити виділення кисню через анодне утворення H_2O_2 . Показано, що молекула МК вбудовується в структуру приелектродного шару з спрямованою до поверхні аноду карбоксильною групою.

Обґрунтовано склад електроліту для електрохімічного синтезу ПОМК: 2 моль·дм⁻³ МК, 0,5 моль·дм⁻³ сульфатної кислоти. Анодний потенціал електрохімічного синтезу ПОМК лімітується значенням потенціалу реакції Кольбе для обраного електроліту.

Список літератури

1. Luukkonen T., Pehkonen S. O., 2017. Peracids in water treatment: a critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47 (1), pp.1–39.
2. Шабловский В. О. Новое дезинфицирующее средство на основе перекиси водорода и молочной кислоты / В. О. Шабловский, А. В. Тучковская, О. Г. Пап, О. В. Ивашина, Т. В. Ховзун, А. Э. Высоцкий // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – Минск, –2008– С 512 – 521.
3. Bilous T. A., Tulskaia A. G., Matrunchyk O. L. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv, KNUITD, 2017, pp. 230 – 234.
4. Тульский Г. Г. Кинетика совмещенных процессов на анодах с комбинированным окисдно-металлическим покрытием в растворах сульфатной кислоты / Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, О.М. Муратова, О.О. Смирнов // Украинский химический журнал. – Киев, – 2011. – Т. 77, – № 7–8. – С 38 – 41.
5. Білоус Т. А. Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, О. Л. Матрунчик // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 10 – 14.
6. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Основы аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, –1982. – С. 142-145.
7. Chiqian Zhang, Pamela J.B.Brown, Zhiqiang Hu Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid / / Science of The Total Environment. – 2018. – V 621, – № 4, – P. 948-959.
8. Bhasarkar, J.B., Chakma, S., Moholkar, V.S., 2015. Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 24, pp. 98–106.
9. Coyle, E.E., Ormsbee, L.E., Brion, G.M., 2014. Peracetic acid as an alternative disinfection technology for wet weather flows. *Water Environ. Res.* 86 (8), pp. 687–697.
10. Pechacek, N., Osorio, M., Caudill, J., Peterson, B., 2015. Evaluation of the toxicity data for peracetic acid in deriving occupational exposure limits: a minireview. *Toxicol. Lett.* 233 (1), 45 – 57.
11. Robert D. Bach, Philippe Y. Ayala, H. B. Schlegel A Reassessment of the Bond Dissociation Energies of Peroxides. An ab Initio Study / // Journal of the American Chemical Society 1996, – V 118, – № 50, – P 12758-12765.

12. Тульская А.Г. Механизм деполаризации анодного процесса в сульфатнокислотном цикле производства водорода / А.Г. Тульская // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64. – С. 162 – 167.
13. Дамаскин, Б. Б., Некрасов, Л. Н., Петрий, О. А., Подловченко, Б. И., Стенина, Е. В., and Федорович, Н. В. Электродные процессы в растворах органических соединений. Издательство Московского Университета Москва, 1985.
14. Ёсида, К. Электроокисление в органической химии. Роль катион-радикалов в синтезе. / К. Ёсида. – М.: Мир, 1987. – С 336
15. Воронов М. С. Совершенствование технологии получения на-дусусной кислоты при катализе ионообменными смолами в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода / М. С. Воронов, В. Н. Сапунов, А. А. Макаров, А. Д. Кулажская // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 3. – С. 370 – 380.
16. Dul'neva L. V., Moskvina A. V. *Kinetics of formation of peroxyacetic acid*. Russian Journal of General Chemistry, 2005, Vol. 75, No 7, pp. 1125 – 1130.
17. Білоус Т. А. Адсорбція оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп на платині при високих анодних потенціалах / Т.А. Білоус, Г.Г. Тульський, І.Х. Шахін, К.М. Кротінова // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2019. – № 1 (2019). – С. 3 – 7.
18. Bilous Tetiana, Tulskaia Alena, Ryshchenko Igor, Chahine Issam, Bairachnyi Volodymyr. (2020). Electrochemical Synthesis of Peroxyacetic Acid on Pt/PtO and PbO₂ Anodes. Chemistry and Chemical Technology. 14. 135-138. 10.23939/chct14.02.135.
- Zhang, Pamela J. B. Brown, Zhiqiang Hu Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid // Science of The Total Environment. - 2018. - V 621, - No. 4, - P. 948-959.
8. Bhasarkar, J.B., Chakma, S., Moholkar, V.S., 2015. Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound. Ultrason. Sonochem. 24, pp. 98-106.
9. Coyle, E.E., Ormsbee, L.E., Brion, G.M., 2014. Peracetic acid as an alternative disinfection technology for wet weather flows. Water Environ. Res. 86 (8), pp. 687-697.
10. Pechacek, N., Osorio, M., Caudill, J., Peterson, B., 2015. Evaluation of the toxicity data for peracetic acid in deriving occupational exposure limits: a minireview. Toxicol. Lett. 233 (1), 45 - 57.
11. Robert D. Bach, Philippe Y. Ayala, H. B. Schlegel A Reassessment of the Bond Dissociation Energies of Peroxides. An ab Initio Study // Journal of the American Chemical Society 1996, - V 118, - No. 50, - P 12758-12765.
12. Tulskaia A.G. The mechanism of depolarization of the anodic process in the sulfate acid cycle of hydrogen production. Tulskaia // Bulletin of NTU "KhPI". - 2013. - No. 64. - P. 162 - 167.
13. Damaskin, B. B., Nekrasov, L. N., Petriy, O. A., Podlovchenko, B. I., Stenina, E. V., and Fedorovich, N. V. Electrode processes in solutions of organic compounds ... Moscow University Press Moscow, 1985.
14. Yoshida, K. Electrooxidation in organic chemistry. The role of radical cations in synthesis. / K. Yoshida. - M.: Mir, 1987. – S 336
15. Voronov M. S. Improvement of the technology of obtaining peracetic acid by catalysis with ion-exchange resins in aqueous solutions of acetic acid and hydrogen peroxide / M. S. Voronov, V. N. Sapunov, A. A. Makarov, A. D. Kulazhskaya // Journal of Applied Chemistry. - 2016. - T. 89. - Issue. 3. - S. 370 - 380.
16. Dul'neva L. V., Moskvina A. V. Kinetics of formation of peroxyacetic acid. Russian Journal of General Chemistry, 2005, Vol. 75, no.7, pp. 1125 - 1130.
17. Bilous T. A. Adsorption of ozonic acid and promoters of peroxo-groups on platinum with high anode potentials / T.A. Bilous, G.G. Tul'skiy, I.Kh. Shahin, K.M. Krotinova // Bulletin of NTU "KhPI". - Series: Chemistry, chemistry technology and ecology. - Kh.: NTU "KhPI". - 2019. - No. 1 (2019). - S. 3 - 7.
18. Bilous Tetiana, Tulskaia Alena, Ryshchenko Igor, Chahine Issam, Bairachnyi Volodymyr. (2020). Electrochemical Synthesis of Peroxyacetic Acid on Pt / PtO and PbO₂ Anodes. Chemistry and Chemical Technology. 14. 135-138. 10.23939 / chct14.02.135.

References (transliterated)

Надійшла (received) 05.08.2020

Водолажченко Сергій Олександрович (Водолажченко Сергей Александрович, Serhii Alexandrovich Vodolazhenko) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9934-967X>; e-mail: sergiko113@gmail.com.

Светлана Германівна Дерібо (Светлана Германовна Дерибо, Deribo Svitlana Germanivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії, м. Харків, Україна; <https://orcid.org/0000-0002-1790-9857>; e-mail: sgd2408@gmail.com/

Школьнікова Тетяна Василівна (Школьнікова Татьяна Васильевна, Shkolnikova Tetiana Vasylivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; e-mail: shktv192@gmail.com.

Шахін Іссам Хуссейн (Шахин Иссам Хуссейн, Chahine Issam Hussein) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; e-mail: dr.issamchahine@hotmail.com.

Н. О. РУДЕНКО, Б. І. БАЙРАЧНИЙ

ЭФЕКТИВНОСТЬ ВОДНОЛУЖНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОРРОЗИОННОГО ТА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЮ

В роботі представлені особливості синтезу водню, що виділяється в результаті розчинення сплаву алюмінію АМг. Для більш повного визначення технологічних характеристик синтезу водню були проведені дослідження об'ємів водню, що виділяється в реакторі в результаті розчинення алюмінієвого сплаву АМг. Встановлений механізм розчинення сплаву з урахуванням впливу домішок в сплаві на процес анодного розчинення. Визначені умови прискорення анодного розчинення сплаву АМг в присутності іонів хлору за умов дії «негативного диференц ефекту». Розчинення сплаву АМг в лужно-хлоридному розчині має електрохімічну природу в основі якої реалізується електрохімічний механізм відновлення водню з послідовним процесом його дифузії в газову фазу. Хлоридні іони прискорюють активне розчинення алюмінію при густинах струму до 5 А/дм² замість 3 А/дм² при кімнатних температурах та шорсткості поверхні 3-5 класу (≈ 5 мкм). Найбільший вплив на швидкість розчинення сплаву має концентрація NaOH, температура розчинення та клас чистоти поверхні. Головним технологічним показником удосконалення електросинтезу водню є використання анодної деполяризації алюмінію, його негативних значень і як наслідок виділення водню на обох електродах. Ефект деполяризації досягається шляхом розчинення сплаву алюмінію замість реакції виділення кисню на аноді. Напруга на електролізері при цьому в 2 рази нижче в порівнянні з промисловим воднолужним електролізом. Це дає можливість економити до 50 % електроенергії. Відсутність виділення кисню робить даний процес більш безпечним.

Ключові слова: водень; деполяризація; сплав алюмінію; напруга електролізу; синтез.

Н. О. РУДЕНКО, Б. І. БАЙРАЧНИЙ

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВОДНОЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОРРОЗИОННОГО И АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

В работе представлены особенности синтеза водорода, выделяющегося в результате растворения сплава алюминия АМг. Для более полного определения технологических характеристик синтеза водорода были проведены исследования объемов водорода, выделяющегося в реакторе в результате растворения алюминиевого сплава АМг. Установлен механизм растворения сплава с учетом влияния примесей в сплаве на процесс анодного растворения. Определены условия ускорения анодного растворения сплава АМг в присутствии ионов хлора в условиях действия «негативного дифференц эффекта». Растворения сплава АМг в щелочно-хлоридном растворе имеет электрохимическую природу в основе которой реализуется электрохимический механизм восстановления водорода с последующим процессом его диффузии в газовую фазу. Хлоридные ионы ускоряют активное растворение алюминия при плотностях тока до 5 А дм² вместо 3 А/дм² при комнатных температурах и шероховатости поверхности 3-5 класса (≈ 5 мкм). Наибольшее влияние на скорость растворения сплава имеет концентрация NaOH, температура растворения и класс чистоты поверхности. Главным технологическим показателем усовершенствования электросинтеза водорода является использование анодной деполяризации алюминия, его отрицательных значений и как следствие выделения водорода на обоих электродах. Эффект деполяризации достигается путем растворения сплава алюминия вместо реакции выделения кислорода на аноде. Напряжение на электролизере при этом в 2 раза ниже по сравнению с промышленным воднощелочным электролизом. Это дает возможность экономить до 50% электроэнергии. Отсутствие выделения кислорода делает данный процесс более безопасным.

Ключевые слова: водород; деполяризация; сплав алюминия; напряжение электролиза; синтез.

N. O. RUDENKO, B. I. BAIRACHNIY

EFFICIENCY OF WATER-BASED ELECTROLYSIS DEPENDING ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF CORROSIVE AND ANODE DISSOLUTION OF ALUMINUM

The paper presents the features of the synthesis of hydrogen released as a result of dissolution of the aluminum alloy AMg. To more fully determine the technological characteristics of hydrogen synthesis, we studied the volumes of hydrogen released in the reactor as a result of dissolution of the aluminum alloy AMg. The mechanism of alloy dissolution is established taking into account the effect of impurities in the alloy on the anodic dissolution process. The conditions for accelerating the anodic dissolution of the AMg alloy in the presence of chlorine ions under the conditions of the "negative differential effect" are determined. The dissolution of the AMg alloy in an alkaline chloride solution has an electrochemical nature, which is based on the electrochemical mechanism of hydrogen reduction with the subsequent process of its diffusion into the gas phase. Chloride ions accelerate the active dissolution of aluminum at current densities of 5 A/dm² instead of 3 A/dm² at room temperature and surface roughness of class 3-5 (≈ 5 μ m). The greatest influence on the dissolution rate of the alloy has the concentration of NaOH, the dissolution temperature and the surface

© Н.О. Руденко, Б.І. Байрачний, 2020

cleanliness class. The main technological indicator of the improvement of hydrogen electrosynthesis is the use of anodic depolarization of aluminum, its negative values and, as a consequence, the evolution of hydrogen on both electrodes. The depolarization effect is achieved by dissolving the aluminum alloy instead of the oxygen evolution reaction at the anode. The voltage on the cell is 2 times lower compared to industrial alkaline water electrolysis. This makes it possible to save up to 50% of electricity. The absence of oxygen evolution makes this process safer.

Keywords: hydrogen; depolarization; aluminum alloy; electrolysis voltage; synthesis.

Вступ. В сучасних умовах синтез використання водню для промисловості розвивається швидкими темпами. Промислове виробництво водню являється невід'ємною частиною в галузі водневої енергетики, адже водень майже не зустрічається в природі в чистій формі та повинен вилучатись з інших сполук за допомогою різних хімічних методів.

Недостатня кількість енергоактивних джерел в даний час викликає необхідність пошуку нових, недорогих, доступних, екологічно чистих і безпечних енергоносіїв. В даний час водень розглядається як найбільш ефективний енергоносіє. Перевагою водню є наявність екологічно чистих способів його отримання і можливість прямого перетворення окислення водню в електричну і теплову енергію. Широко обговорюються проблеми накопичення і зберігання водню з метою застосування його в якості палива [1-3].

Для ряду країн (США, Канада, Росія) актуальним є алюмоводнева енергетика. Вміст алюмінію в земній поверхні дуже великий (8,8 % мас.), За поширеністю він займає перше місце серед металів і третє серед хімічних елементів. У нормальних умовах алюміній інертний, так як покритий тонкою оксидною плівкою. Застосування енергоустановок, що використовують як паливо водень, отриманий при взаємодії алюмінію та його сплавів з водою, дозволяє енергетично ефективно вирішити проблему утилізації вторинного алюмінію [4-6].

Висока вартість водню, незадовільні електродні матеріали, створення інфраструктури для його транспортування і розподілу стримують розвиток водневих енергоносіїв. Для зменшення енергетичних та матеріальних витрат запропоновані нові електродні матеріали з сплавів заліза та нікелю, які мають більш високу хімічну стійкість та каталітичну активність при проведенні та тривалій експлуатації електролізерів виробництва водню [7-9].

Використання анодів з сплавів алюмінію в алюмодеполяризаційних циклах (АДЦ) електросинтезу водню шляхом їх електрохімічної корозії та анодного розчинення дозволяє радикально вирішити вказані вище проблеми. Крім того, реалізація електросинтезу водню шляхом розчинення алюмінієвих сплавів в лужних розчинах не потребує складних конструктивних рішень електрохімічних реакторів, пов'язаних з використанням мембранних електролізерів тому, що при ви-

користанні АДЦ відсутні розділові пристрої електролізерів, а водень виділяється на аноді і катоді електрохімічного генератора. Конструктивні особливості генераторів АДЦ та синтез тепла з водню суттєво змінює й спрощує технологію його отримання і реалізації в технологічних процесах та виробництвах невеликої потужності. Водень при спаленні утворює тільки воду в системах виробництва теплової енергії [10-12].

Метою даної роботи є дослідження впливу основних технологічних параметрів на електрохімічне отримання водню, зокрема концентрації компонентів, природи електроліту, температури в досліджуваних розчинах, складу та стану поверхні сплаву алюмінію.

Методи досліджень. Для досліджень використовували лужно-хлоридний розчин. Електроліти готували з NaOH та NaCl. Реактиви використані марки ЧДА, а для промислово-дослідницьких випробувань марки «ч». В табл.1 наведено електродні матеріали та електроліти, які були використані в досліді.

Поляризаційні залежності отримували за допомогою потенціостату П 45-Х з подачею даних на комп'ютер. В якості катодних матеріалів використовувались вуглецеві сталі Сталь 20-Ni, Сталь 20-Ni-V, 12Х1МФ. З цих матеріалів виготовляли електроди у вигляді пластин або циліндричних кілець розмірами від 2–5 до 5–6 см, поверхнею від 10 до 60 см². Склад основних компонентів та домішок цих матеріалів наведено в табл.2. Анодні матеріали в свою чергу були використані зі сплаву алюмінію АМг, склад якого також приведений в табл. 2. Це найбільш доступний деформаційний сплав марки АМг. Його використовували у вигляді пластин шорсткістю ∇ 3 – 5 класу, з розмірами поверхневого рельєфу 5 – 3 мкм. Ці сплави використовують в машинобудуванні, побуті та будівельній індустрії.

Вимірювання електрорушійних сил та потенціалів в лужних електролітах проводили із застосуванням хлорид срібного та ніобій оксидного електродів, порівняння за допомогою високоомного цифрового вольтметра. Значення потенціалів перераховували на нормальну водневу шкалу. Електроліз проводили в гальваностатичному режимі, використовуючи джерело живлення типу Power Supply 15V-15A.

Результати експериментів та їх обговорення. Для більш повного визначення технологічних характеристик проведені дослідження об'ємів водню, що

виділяється в реакторі в результаті розчинення алюмінієвого сплаву АМг табл.3. Для визначення практичних об'ємів водню процес розчинення сплаву проводили в електролітах $2,5 \div 5$ моль/дм³ NaOH та NaCl $0,017 \div 0,17$ моль/дм³.

При температурах до 25 °С на електродах поверхнею 23 см² за 12,57 хв виділилося 42 см³ водню при розчиненні 0,035 г сплаву. За 1 хв відповідно об'єм водню має величину 3,36 см³. Теоретичні розрахунки об'єму водню, який виділяється за реакцією взаємодії алюмінію з NaOH свідчать, що при розчиненні 1г Al виділяється 1240 см³ H₂, а 0,035 г відповідно 43,5 см³ H₂. Враховуючи вплив домішок в реальному сплаві (АМг) на розчинення, практичний коефіцієнт розчинення алюмінію складає $K = 42/43,5 \cdot 100 \% = 96,5 \%$ Але він в дійсності зменшується за рахунок витрат водню від нещільної герметизації та блокування по-

верхні електрода нерозчинними сполуками реакцій їх взаємодії з NaOH.

Найбільший вплив на реакцію анодного розчинення мають густина струму та температура. На рис.1 показані залежності напруги електролізу від густини струму в розчині NaOH $2,5$ моль/дм³ NaCl $0,017$ моль/дм³ при температурі (20-25) °С. Ці залежності відтворюють дві електродні реакції – перша це при високій густині струму напруга на електролізері підвищується від величин $0,5 \div 0,6$ до 1,5 В така густина струму є критичною для проведення електролізу, а друга це менші густини струму (рис. 1, кр. 2, 3, 4) які дозволяють проводити електроліз в електроліті без пасивації поляризованого аноду. Аналогічні залежності зміни напруги електролізу від густини струму показані на (рис.2), де крива 1 є критичною, а криві 2, 3, 4 стаціонарними Уст для заданого режиму електролізу.

Таблиця 1 – Електродні матеріали та електроліти

№	Склад електроліту	Концентрація, С г/дм ³	pH	Матеріали		Використання
				катодні	анодні	
1	NaOH	100÷200	□16	Сталь 20-Ni, Сталь 20-Ni-V, 12Х1МФ	АМг, АМц	Мембранний електроліз
2	NaOH NaCl	100÷200 1÷10	15,5	Сталь 20-Ni, Сталь 20-Ni-V, 12Х1МФ	АМг, АМц	Безкисневий електросинтез H ₂

Таблиця 2 – Склад основних компонентів та домішок електродних матеріалів

№	Склад ел-го. матеріалу	Al, %	Домішки, %						
			C	Fe	Si	Mn	Mg	Cu	Ni, Mo, V, Cr
1	АМг	97	–	0,2	0,4	–	3-2	0,15	–
2	Сталь 20	–98	0,05-0,1	–	0,17-0,37	0,35-0,65	–	–	Cr-0,25, Ni-0,25, S/P 0,04/0,035
3	12Х1МФ	–	0,9-1,2	85	0,07-0,34	0,4-0,7	–	–	Cr-12,Mo-0,25-0,35, V -0,15-0,3
4	Сталь 20-Ni	–	–	–	–	–	–	–	Покриття Ni 99,7
5	Сталь 20-Ni-V	–	–	–	–	–	–	–	Покриття Ni 99,7; V- 0,3

Таблиця 3 – Залежність кількості водню від площі електроду

№ з.п.	Поверхня зразка S, см ²	Електроліт	Час розчинення τ хв,	Вага розчиненого ΔР, г	Об'єм отриманого H ₂ см ³	Питомі величини			
						V, см ³ /хв	Uкр., В	jкр, А/дм ²	jп, А/дм ²
1	23	NaOH 2,5M NaCl 0,17M	12,57	0,035	42	3,4	0,461	5	1
2	38,5	NaOH 2,5M NaCl 0,17M	7,72	0,035	42	5,44	0,472	5	1
3	55	NaOH 2,5M NaCl 0,17M	6,12	0,043	45,6	7,45	0,477	5	1

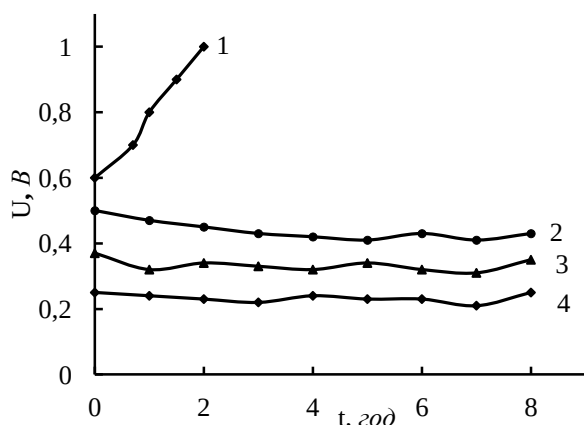


Рисунок 1 – Залежність напруги розчинення сплаву АМг в $\text{NaOH } 2,5 \text{ моль/дм}^3 + \text{NaCl } 0,017 \text{ моль/дм}^3$ від густини струму А/дм^2 : 1-5; 2-4; 3-3; 4-2

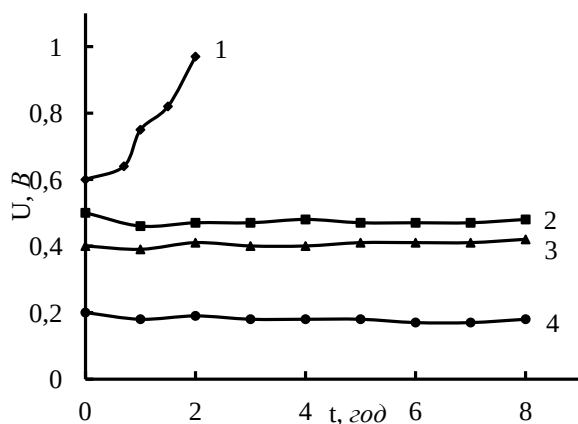


Рисунок 2 – Залежність напруги розчинення сплаву АМг в $\text{NaOH } 5 \text{ моль/дм}^3 + \text{NaCl } 0,17 \text{ моль/дм}^3$ від густини струму А/дм^2 : 1-7; 2-6; 3-5; 4-4

Для більш достовірного вивчення залежності виділення водню при розчиненні сплаву АМг в розчині $\text{NaOH } 2,5 \text{ моль/дм}^3 + \text{NaCl } 0,17 \text{ моль/дм}^3$ отримані залежності напруги на електролізері від кількості електрики або ємності які показані на (рис.3 та 4). З (рис.3) видно, що електроліз густиною струму 1 А/дм^2 забезпечує отримання $84 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ при витратах $0,2 \text{ А} \cdot \text{год}$. Напруга електролізу при такій густині струму складає $0,05 - 0,1 \text{ В}$ при збільшенні густини струму до 2 А/дм^2 ємність $0,3 \text{ А} \cdot \text{год}$ забезпечує отримання $126 \text{ см}^3 \text{ H}_2$, при цьому напруга електролізу на початку має величину $0,3 \text{ В}$ і поступово зменшується до $0,15 \text{ В}$. Збільшення напруги електролізу при підвищенні густини струму в 2 рази викликано зміною поверхні аноду.

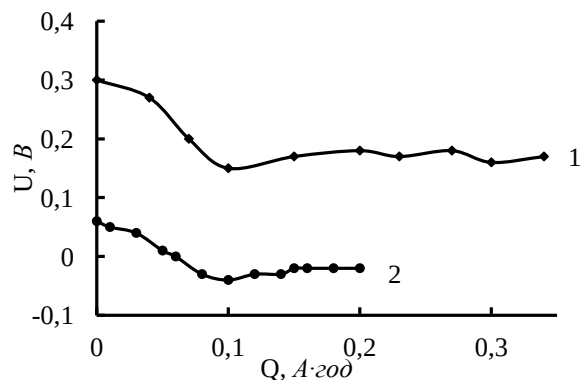


Рисунок 3 – Залежність напруги від отриманого водню (ϵ стала 42 см^3) та кількості електрики, від густини струму А/дм^2 : 1-2; 2-1.

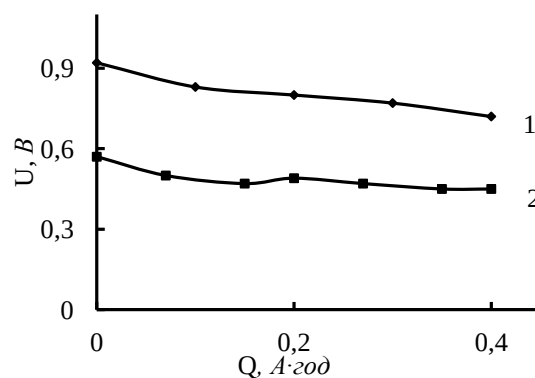


Рисунок 4 – Залежність напруги від отриманого водню (ϵ стала 42 см^3) та кількості електрики, від густини струму А/дм^2 : 1-6; 2-4

Причиною такого збільшення може бути зміна рельєфу поверхні та утворення продуктів реакції розчинення домішок сплаву. Слід відзначити, що в процесі розчинення напруга електролізу мало змінюється і розчинення протікає стабільно. При подальшому підвищенні густини струму до $4-6 \text{ А/дм}^2$ напруга на електролізері збільшується в три рази в порівнянні з 2 А/дм^2 . Алюмінієвий анод інтенсивно розчинюється і на електроді виділяється $168-262 \text{ см}^3 \text{ H}_2$. При збільшенні ємності, напруга поступово зменшується від $0,9$ до $0,7 \text{ В}$. Така залежність показує, що при розчиненні анод не переходить в пасивний стан, розчинення протікає стабільно, а такий режим забезпечує виділення водню при температурах електролізу ($20-25$) $^\circ\text{C}$ і густинах струму $4-6 \text{ А/дм}^2$. Приведені залежності мають прикладне значення, яке вказує на можливість тривалого електролізу та синтезу водню на алюмінієвих анодах.

Головними технологічними характеристиками безкисневого електросинтезу водню є заміна потенціалів алюмінієвих анодів під час електролізу, напруга на електролізері, величина якої зменшується на 1 – 1,3 В в порівнянні зі звичайним електролізом, на виділення заданого питомого об'єму водню по відношенню до поверхні аноду, її шорсткості, концентрації компонентів електроліту, температури, густини струму та швидкості його зміни в електрохімічному генераторі. Концентрація NaOH змінювалась від 1 до 5 моль/дм³, але головним чином використовувалась 1 моль/дм³.

Корозійна поведінка та анодне розчинення сплавів алюмінію в лужних розчинах з домішками активаторів має велике значення в теоретичних дослідженнях кінетичних характеристик та їх використанні в електрохімічному отриманні водню.

На основі експериментальних даних зміни потенціалів алюмінієвих сплавів в лужних розчинах визначені густини струму, при яких анодне розчинення сплаву АМг протікає при негативних потенціалах і супроводжується переходом алюмінію в розчин і відновленням водню за механізмом водневої деполаризації. За допомогою цих даних було визначено моделі процесів розчинення анодів та виділення водню в залежності від природи сплаву, концентрації електроліту, температури.

Висновки.

1. Досліджено вплив кінетичних параметрів розчинення сплаву алюмінію марки АМг на швидкість виділення водню при заданих величинах температур, терміну розчинення та стану поверхні сплаву.

2. Визначені основні параметри розчинення сплаву з отриманням безкисневого виділення водню за рахунок алюмодеполяризуючого циклу.

3. Встановлені основні закономірності зміни швидкості розчинення сплаву АМг та утворення водню в умовах його взаємодії з лужно-хлоридними розчинами та вплив на цей процес стану поверхні і продуктів реакцій.

Список літератури

1. Ilyukhina A. V., Ilyukhin A. S., Shkolnikov E. I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, pp. 16382–16387.
2. Anthony Newell, Ravindranathan Thampi K. Novel amorphous aluminum hydroxide catalysts for aluminum–water reactions to produce H₂ in demand. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, pp. 23446–23454.
3. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. Київ: Наукова думка, 2006. 773 с.

4. Шейдлин А. Е., Жук А. З. Концепция алюмоводородной энергетики. *Российский химический журнал*. 2006. Т. 1, № 6. С. 105–108.
5. Лукашук Т. С., Ларин В. И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия. *Вісник Харківського національного університету. Сер.: Хімія*. 2009. Вип. 17(40), № 870. С. 253–258.
6. Григорьева И. О., Дресвянников А. Ф., Масник О. Ю., Закиров Р. А. Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида аммония и гидроксида натрия. *Вестник Казанского технологического университета. Сер.: Химия*. 2011. № 6. С. 72–78.
7. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, pp. 5227–5232.
8. Porciunkula C. B., Marcilio N. R., Tessaro I. C., Gerchmann M. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brasilian Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 29, pp. 337–348.
9. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Иванов С. В. Загальна та неорганічна хімія: у 2-х ч. Ч. 2: підручник для студ. ВНЗ. Київ: Педагогічна преса, 2000. 783 с.
10. ДСТУ 2839–94. Сплави алюмінієві ливарні. Технічні умови. Київ: Держстандарт України, 1996. 55 с.
11. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 229, pp. 133–140.
12. Sheikhabahaei V., Baniyadi E., Natere G. F. Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, pp. 9181–9191.

References (transliterated)

1. Ilyukhina A. V., Ilyukhin A. S., Shkolnikov E. I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, pp. 16382–16387.
2. Anthony Newell, Ravindranathan Thampi K. Novel amorphous aluminum hydroxide catalysts for aluminum–water reactions to produce H₂ in demand. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, pp. 23446–23454.
3. Kozin L. F., Volkov S. V. *Sovremennaya energetika i ekologiya: problemy i perspektivy* [Modern energy and ecology: problems and prospects]. Kyiv, Naukova dumka Publ., 2006. 773 p.
4. Shejdlin A. E., Zhuk A. Z. Kontseptsiya alyumovodorodnoj energetiki [The concept of aluminum hydrogen energy]. *Rossiyskij khimicheskij zhurnal*. 2006, vol. 1, no. 6, pp. 105–108.
5. Lukashuk T. S., Larin V. I. *Korroziionnoe povedenie alyuminiya i ego spлавov v rastvorakh gidroksida natriya* [Corrosion behavior of aluminum and its alloys in sodium hydroxide solutions]. *Visnik Kharkivskogo natsional'nogo universitetu. Seriya: Khimiya*. 2009, vol. 17(40), no. 870, pp. 253–258.
6. Grigor'eva I. O., Dresvyannikov A. F., Masnik O. Yu., Zakirov R. A. *Ehlektrokhimicheskoe povedenie alyuminiya v rastvorakh gidroksida ammoniya i gidroksida natriya* [Electrochemical behavior of aluminum in ammonium hydroxide and sodium hydroxide solutions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2011, no. 6, pp. 72–78.

7. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, pp. 5227–5232.
8. Porciunkula C. B., Marcilio N. R., Tessaro I. C., Gerchmann M. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brasilian Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 29, pp. 337–348.
9. DSTU 2839–94. Splavi alyuminievi livarni. Tekhnichni umovi [State Standard 2893–94 Aluminum casting alloys. Specifications]. Kyiv: State Standard of Ukraine Publ., 1996. 55 p.
10. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 229, pp. 133–140.
11. Stepanenko O. M., Rejter L. G., Ledovs'kikh V. M., Ivanov S. V. *Zagal'na ta neorganichna khimiya: u 2-kh ch. CH. 2: pidruchnik dlya stud. VNZ [General and inorganic chemistry: in 2 p. Part 2: textbook for stud. High schools]*. Kyiv, Pedagogichna presa Publ., 2000. 783 p.
12. Sheikhabaei V., Baniyadi E., Natere G. F. Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, pp. 9181–9191.

Надійшла (received) 05.08.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Руденко Наталія Олександрівна (Руденко Наталия Александровна, Rudenko Nataliia Oleksandrivna) – аспірант кафедри технічної електрохімії Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, тел.: +38(050)92-08-528; e-mail: rudenko231@ukr.net

Байрачний Борис Іванович (Байрачный Борис Иванович, Bairachniy Boris Ivanovych) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри технічної електрохімії Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, тел.: (057) 707-63-95, e-mail: bbi@ukr.net.

**О. В. БУРАЧОК, Д. В. ПЕРШИН, С. В. МАТКІВСЬКИЙ, Є. С. БІКМАН, О. Р. КОНДРАТ,
В. Ю. ФІЛАТОВ**

ПЕРЕВІРКА ЯКОСТІ СТВОРЕННЯ PVT-МОДЕЛІ ГАЗОКОНДЕНСАТНОЇ ПЛАСТОВОЇ СИСТЕМИ ЗА ДОПОМОГОЮ КОНЦЕПЦІЇ ОДНОКОМІРКОВОЇ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ МОДЕЛІ

Проаналізовано проблеми створення якісних PVT-моделей (Pressure Volume Temperature, PVT) газоконденсатних пластових систем за умови обмеженої інформації. Класичним підходом до опису фазової поведінки пластових систем є створення рівняння стану на основі задання початкового компонентного складу пластової суміші із подальшим його налаштуванням шляхом регресійного коригування критичних параметрів (тисків і температур), коефіцієнтів бінарної взаємодії, фактора ацентричності компонентів залишкової «плюсової» фракції або псевдокомпонентів. Корегування здійснюється до моменту поки рівняння стану не відтворить результати лабораторних експериментів, серед яких для газоконденсатних систем та летючих нафт стандартними є розширення за сталого складу (Constant composition expansion, CCE), розгазування за сталого об'єму (Constant volume depletion, CVD) та експерименти на сепараторі. Однак, для більшості родовищ України, відкритих і розвіданих в минулому столітті, відсутня достовірна інформація щодо детального початкового компонентного складу, фазова поведінка досліджувалася лише з використанням нерівноважного методу диференціальної конденсації, що не дає змогу безпосередньо використовувати їх при створенні PVT-моделей. Попередньо, авторами запропоновано альтернативну методику для створення моделей флюїдів на основі даних фракційної дистиляції [1, 2]. В той же час, через значні невизначеності у вхідних даних, а саме а) перерозподіл видобутого конденсату між свердловинами; б) сумісна розробка декількох горизонтів з різними властивостями пластового газу та потенційного вмісту C_{5+} ; в) відсутності даних про зміну умов роботи сепараційного обладнання, що впливає на кількість відсепарованої рідкої вуглеводневої фази та її густину; г) технологічні втрати вуглеводнів в процесі адаптації історії розробки декількох моделей родовищ Дніпровсько-Донецької западини виникли складнощі щодо відтворення історії видобутку конденсату. Запропоновано та детально описано приклад застосування концепції перевірки якості створеної PVT-моделі на основі однокоміркової гідродинамічної моделі резервуара для одного з родовищ із потенційним вмістом вуглеводнів C_{5+} на рівні 86 г/м^3 . Ідея концепції базується на відтворенні матеріального балансу моделі газоконденсатного резервуара за умови контролю дебіту основної (газової) фази умовної свердловини, з використанням якої здійснюється його розробка, що дозволяє швидко визначити необхідні зміни у розрахункову газоконденсатну характеристику та налаштувати динаміку видобутку конденсату. Врахування цих змін дозволяє проводити адаптацію повнорозмірної чисельної моделі родовища набагато швидше і точніше.

Ключові слова: PVT-модель, газоконденсатна характеристика, рівняння стану, матеріальний баланс, потенційний вміст C_{5+} , гідродинамічна модель, псевдокомпоненти.

**А. В. БУРАЧОК, Д. В. ПЕРШИН, С. В. МАТКІВСКИЙ, Є. С. БИКМАН, А. Р. КОНДРАТ,
В. Ю. ФИЛАТОВ**

ПРОВЕРКА КАЧЕСТВА СОЗДАНИЯ PVT-МОДЕЛИ ГАЗОКОНДЕНСАТНОЙ ПЛАСТОВОЙ СИСТЕМЫ С ПОМОЩЬЮ ОДНОЯЧЕЕЧНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Проанализированы проблемы создания качественных PVT-моделей (Pressure Volume Temperature, PVT) газоконденсатных пластовых систем при условии ограниченной информации. Классическим подходом для описания фазового поведения пластовых систем является создание уравнения состояния на основе начального компонентного состава пластовой смеси с дальнейшей его настройкой путем регрессионной коррекции критических параметров (давлений и температур), коэффициентов бинарного взаимодействия, факторов ацентричности компонентов остаточной «плюсовой» фракции или псевдокомпонентов. Корректировка производится до момента пока уравнение состояния не воссоздаст результаты лабораторных экспериментов, среди которых для газоконденсатных систем и летучих нефтей стандартным является расширение при постоянном составе (Constant composition expansion, CCE), разгазирование при постоянном объеме (Constant volume depletion, CVD) и эксперименты в сепараторе. Однако, для большинства месторождений Украины, открытых и разведанных в прошлом столетии, отсутствует достоверная информация о детальном начальном компонентном составе, а фазовое поведение исследовалось лишь с помощью неравновесного метода дифференциальной конденсации, что не позволяет непосредственно использовать их для создания PVT-моделей. Ранее авторами была предложена альтернативная методика создания моделей флюидов на основе данных о фракционной дистиляции [1, 2]. В то же время из-за значительных неопределенностей во входящих данных, а именно а) перераспределение добытого конденсата по скважинам; б) совместная разработка нескольких горизонтов с различными свойствами пластового газа и потенциального содержания C_{5+} ; в) отсутствия данных об изменении условий работы сепарационного оборудования, что влияет на количество отсепарированной жидкой углеводородной фазы и ее плотность; г) технологические потери углеводородов, в процессе адаптации истории разработки нескольких моделей месторождений Днепровско-Донецкой впадины возникли трудности касательно воссоздания истории добычи конденсата. Предложено и детально описано пример использования концепции проверки качества созданной PVT-модели на основе одноячеечной гидродинамической модели резервуара для одного из месторождений с потенциальным содержанием углеводородов C_{5+} на уровне 86 г/м^3 .

© О. В. Бурачок, Д. В. Першин, С. В. Матківський, Є. С. Бікман, О. Р. Кондрат, В. Ю. Філатов, 2020

Идея концепции основывается на воссоздании материального баланса модели газоконденсатного резервуара при условии контроля дебита основной (газовой) фазы условной скважины, с использованием которой осуществляется его разработка, что позволяет быстро определить необходимые изменения в расчетную газоконденсатную характеристику и настроить добычу конденсата. Учет этих изменений позволяет проводить адаптацию полноразмерной численной модели месторождения намного быстрее и точнее.

Ключевые слова: PVT-модель, газоконденсатная характеристика, уравнение состояния, материальный баланс, потенциальное содержание C_{5+} , гидродинамическая модель, псевдокомпоненты.

**O.V. BURACHOK, D. V. PERSHYN, S. V. MATKIVSKYI, Y. S. BIKMAN, O. R. KONDRAT,
V. Y. FILATOV**

GAS-CONDENSATE FLUID PVT MODEL QUALITY CHECK BASED ON THE CONCEPT OF A SINGLE-CELL SIMULATION MODEL

The problems of gas-condensate PVT-models (Pressure Volume Temperature, PVT) creation under limited input information were analyzed. Traditional fluid phase behavior characterization approach relies on creation of the equation of state (EOS) based on initial composition of reservoir fluid and its future regression for critical parameters (pressure and temperature), binary interaction coefficients, acentric factors of residual “plus” fraction or pseudo-components. The adjustment is done until the moment when EOS is reproducing the results of laboratory experiments. Classic PVT experiments performed on gas-condensates and volatile oils are constant composition expansion (CCE), constant volume depletion (CVD) and separator tests. However, in the case of most Ukrainian fields, discovered and explored in the last century, not only the reliable detailed initial fluid composition is not available, but phase behavior was studied with non-equilibrium method of so-called differential condensation, that does not allow their direct application for PVT models creation. Previously, the authors [1, 2] presented an alternative method for fluid characterization based on the fractional distillation test. At the same time, due to significant uncertainty in input data, particularly a) condensate production allocation; b) commingled production from multiple reservoirs with different C_{5+} yield; c) non-recorded change of separator conditions that affects liquid extraction and its density; d) technological production losses, issues of reproducing the condensate production during history matching of several models of Dniپر-Donetsk Basin were faced. There was proposed and explained in detail an example of single-cell reservoir simulation model application concept for quality check of created PVT model for one of the fields with potential yield of 86 g/m³. The idea of the concept is based on the reproduction of material balance of gas-condensate reservoir through one conditional well controlled on a primary (gas) phase, that allows quick identification of changes into calculated gas-condensate yield curve, necessary for matching of condensate production. Implementation of these changes allows quick and precise full-field model calibration.

Keywords: PVT-model, gas-condensate characteristics, equation of state, material balance, C_{5+} potential yield, simulation model, pseudo-components.

Вступ та постановка проблеми. Родовища, які знаходяться на завершальній стадії розробки, в загальному характеризуються низьким рівнем геологічних невизначеностей. Це пов'язано із тривалістю збору геолого-промислової інформації та наявністю джерел і можливостей її збору, в основному за рахунок пошуково-розвідувального та експлуатаційного буріння (рис. 1). Важливе значення при побудові постійно діючої геолого-технологічної моделі мають дані про пластові флюїди, а особливо дані про газоконденсатні системи. Відсутність даних щодо початкових репрезентативних проб і їх детальних досліджень у бомбах PVT вносить значну невизначеність на всіх стадіях побудови геолого-технологічних моделей від підрахунку запасів об'ємним методом до відтворення історії прогнозування показників розробки.

Більшість родовищ Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) відкрито у 70х-80х роках минулого століття. Багато-шарові поклади кам'яновугільних та вехньо-пермських відкладів, в основному представлені дельтовидними, прибережними та мілководними морськими послідовностями, для яких осадовий матеріал транспортувався річками з північно-західного

напрямку із послідовним просуванням у глиб басейну [3-6]. Літологічно відклади представлено пісковиками, глинистими пісковиками та карбонатами.

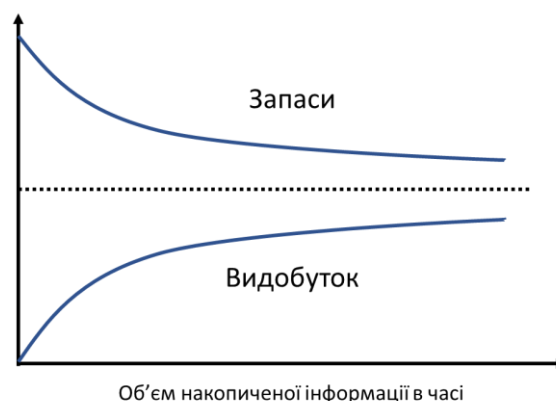


Рисунок 1 – Зменшення невизначеностей у запасах із об'ємом накопичених даних в процесі розробки

Невизначеності, пов'язані з даними про PVT властивості флюїдів, можна поділити на дві основні групи:

1) за безпосереднім описом фізико-хімічних PVT-властивостей та фазових перетворень;

2) збором, підготовкою, обліком та перерозподілом видобутої продукції.

Для створення достовірної та якісної PVT-моделі потрібне виконання певних умов:

- а) наявність початкових репрезентативних досліджень на газоконденсатність;
- б) детальний компонентний склад;
- в) повний комплекс лабораторних PVT-досліджень та експериментів.

На жаль, у більшості випадків жодна з трьох умов не виконується для більшості відкритих в Україні родовищ: або проба флюїду відібрана не в початковий період, а після тривалої експлуатації свердловин, коли пластовий тиск знизився нижче тиску початку конденсації, або компонентний склад відомий тільки до C_{5+} , або відсутність жодного з необхідних сучасних лабораторних досліджень.

Основні кроки та проблеми з відтворення та налаштування рівняння стану вуглеводневих сумішей, в тому числі, газоконденсатних систем, детально описано в монографії Вітсона [7, 8], а також досліджено в роботах Коутса [9], Педерсона [10] та Брусиловського [11-13]. Однак, в більшості випадків вони ґрунтуються на наявності необхідної вхідної інформації для побудови PVT-характеристик.

Зважаючи на вищезазначені та інші обмеження, авторами запропоновано спеціальну методику, згідно якої можливе відтворення фазової поведінки газоконденсатних систем за обмеженої кількості вхідних даних [1, 2]. У результаті відтворення історії розробки за допомогою гідродинамічного симулятора було відмічено, що при заданні контролю за динамікою основної фази (газу), динаміку видобутку конденсату не можливо відтворити в процесі адаптації моделей. У таких випадках виконувався детальний аналіз процесу фазових перетворень та видобутку, що обумовило наступні висновки:

а) перерозподіл видобутку конденсату по свердловинах у випадку, коли декілька покладів або навіть родовищ, газ яких подається в єдину систему збору та підготовки, здійснюється пропорційно дебіту газу без індивідуальних замірів на свердловинах;

б) одночасна експлуатація кількох покладів із різним потенційним вмістом не дозволяє диференціювати видобутки вуглеводнів кожного з них;

в) облік конденсату проводиться в масових одиницях (тонах), в той час як вхідні дані у симулятор подаються у об'ємних одиницях (m^3) і конвертуються з використанням одного значення густини; оскільки тиск і температура, за яких сепарується газ, змінюються в часі, що впливає на кількість отриманої рідкої фази, а також на її густину;

г) технологічні втрати не враховуються під час створення PVT-моделі та відтворення динаміки видобутку вуглеводнів.

Таким чином, запропоновано наступний крок у створенні PVT моделі, а саме перевірка її якості для кращого та швидкого відтворення динаміки видобутку конденсату.

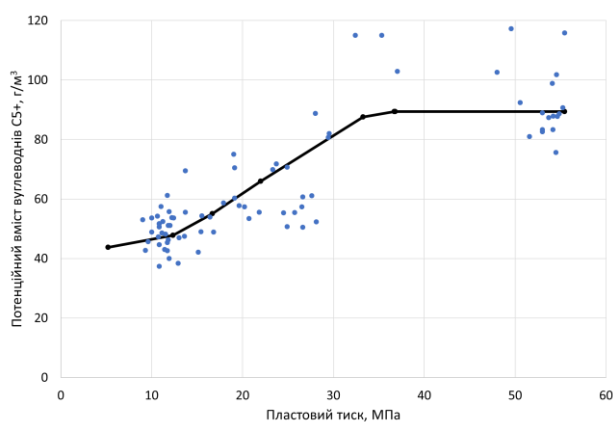
Запропонований підхід та приклад його застосування. У випадках, коли згідно гідродинамічної моделі за результатами розрахунку забезпечується видобуток основної газової фази, робочі вибієнні та статичні пластові тиски близькі до заміряних, а видобуток конденсату вищий або нижчий за заміряні значення, пропонується використовувати одно розмірну (однокоміркову) модель для перевірки якості PVT-моделі. Ідея ґрунтується на швидкому відтворенні матеріального балансу за рахунок оперативного внесення відповідних змін у PVT-модель. Як тільки однокоміркова модель відтворює поровий об'єм і початковий об'єм газу повнорозмірної моделі покладу необхідні зміни кривої потенційного вмісту вуглеводнів C_{5+} (R_v) легко ідентифікувати на основі порівняння динаміки видобутку конденсату та пластового тиску. Ці коригування PVT-моделі можна здійснити на основі невизначеностей щодо початкової PVT-характеристики та проблем, що описані вище.

Нижче наводимо приклад застосування підходу для одного з газоконденсатних родовищ із потенційним вмістом на рівні 86 г/м^3 , що складається з чотирьох вертикально-розташованих покладів в інтервалах глибин від 3500 до 5000 м у відкладах візею та турнею, які розробляються спільно шістьдесятьма свердловинами, більшість з яких має закінчення фільтром. Композиційну модель (табл. 1) створено з використанням методики, що детально описано в [1] та вивантажена ключовими словами моделі «чорної нафти» (рис. 2). Сині точки відповідають результатам поточних досліджень свердловин на газоконденсатність, а чорна лінія – апроксимація потенційного вмісту вуглеводнів C_{5+} моделлю «чорної нафти».

Перший важливий крок полягає у відтворенні однакових початкових об'ємів газу. Неоднорідна повнорозмірна модель із декількома типами порід і різних водонасиченостей повинна бути відтворена за допомогою одного значення, заданого в таблиці відносних фазових проникностей. Після відтворення динаміки видобутків вуглеводнів може бути проведений початковий розрахунок (рис. 3). Оскільки модель складається лише з однієї комірки із однією уявною свердловиною, тривалість розрахунку на період 40 років триває менше 20 секунд.

Таблиця 1 – Компонентний склад пластового флюїду

№	Компонент	Мольна частка, %	Вагова частка, %	Молярна маса
1	N ₂	0.719000	0.9495	28.013
2	CO ₂	4.925000	10.2180	44.010
3	C ₁	83.061000	62.8210	16.043
4	C ₂	6.666000	9.4498	30.070
5	C ₃	2.050000	4.2618	44.097
6	C ₄	0.736000	2.0168	58.124
7	C ₅	0.430000	1.4626	72.151
8	C ₆	0.310000	1.2276	84.000
9	C ₇₊	0.378160	1.8116	101.610
10	C ₉₊	0.276520	1.6451	126.190
11	C ₁₁₊	0.176010	1.2705	153.110
12	C ₁₃₊	0.114240	0.9783	181.650
13	C ₁₅₊	0.089417	0.9183	217.840
14	C ₁₉₊	0.042861	0.5388	266.660
15	C ₂₃₊	0.016102	0.2434	320.660
16	C ₂₇₊	0.007015	0.1257	380.090
17	C ₃₃₊	0.002091	0.0448	454.730
18	C ₃₉₊	0.000583	0.0155	562.160

Рисунок 2 – Потенційний вміст вуглеводнів C₅₊ в пластовому газі PVT-моделі «чорної нафти» до перевірки якості за допомогою однокоміркової гідродинамічної моделі

Результати вказують на те, що модель здатна відтворити заданий режим контролю дебіту газу. Обидві червоні лінії дебіту та накопиченого видобутку повністю відтворюють історію видобутку.

Профіль динаміки пластового тиску відповідає загальному тренду падіння по замірах у зупинених свердловинах, що є якісним підтвердженням відтворення матеріального балансу за рахунок видобутку вуглеводнів з однокоміркової моделі та коректно підбраного значення проникності.

Сконцентруємо увагу на основній фазі нашого дослідження – конденсаті. За результатами розрахунку однокоміркової моделі отримано значно вищий видобуток конденсату із найбільшою різницею за тисків біля 400 атм. Це вказує на те, що прийняте значення тиску початку конденсації на рівні 368 атм, на яке виконано налаштування рівняння стану є дещо заниженим. Також в цей період має місце ретроградна конденсація найважливіших компонентів вуглеводнів, що обумовлює зміщення кривої потенційного вмісту вуглеводнів C₅₊ вниз одразу ж з моменту початку конденсації (від тиску початку конденсації) – червоні лінії та стрілки на рис. 4.

Корегування PVT-моделі здійснено вручну шляхом зміни кривої насичення рідкою фазою у CVD-експерименті (червона крива, рис. 5) із наступним налаштуванням рівняння стану за рахунок змін значень критичного тиску та температури для перших шести псевдо-компонентів (C₇₊ – C₁₉₊).

Результати розрахунку для відкоригованої PVT-моделі наведено на рис. 6. Отримано адаптацію стосовно об'ємів видобутку конденсату із зменшенням різниці накопиченого видобутку на 16 %. Початкова крива накопиченого видобутку конденсату опустилась вниз, що, практично, дозволило відтворити фактичну її динаміку, позначено синіми стрілками, так само, як і дебіт конденсату тепер відповідає історичним замірам.

Висновки. У випадках, коли PVT-модель газоконденсатного покладу створено на основі обмеженої кількості вхідних даних або даних із невідповідною якістю, запропоновано спрощений підхід до перевірки достовірності якості такої моделі, який ґрунтується на використанні однокоміркової гідродинамічної моделі. Висока швидкість розрахунку (близько 20 секунд) дозволяє виконати багатоваріантні розрахунки шляхом внесення необхідних коректив у криву потенційного вмісту на основі порівняння динаміки розрахункових тисків та видобутку конденсату з метою відтворення динаміки зміни видобутку конденсату. Відтворення матеріального балансу на однокомірковій моделі дозволяє швидко відтворити його на повнорозмірній гідродинамічній моделі покладу. Наведено приклад застосування підходу для одного з газоконденсатних родовищ із потенційним вмістом вуглеводнів C₅₊ на рівні 86 г/м³. Цей підхід успішно використано для створення PVT-моделей декількох родовищ Дніпровсько-Донецької западини.

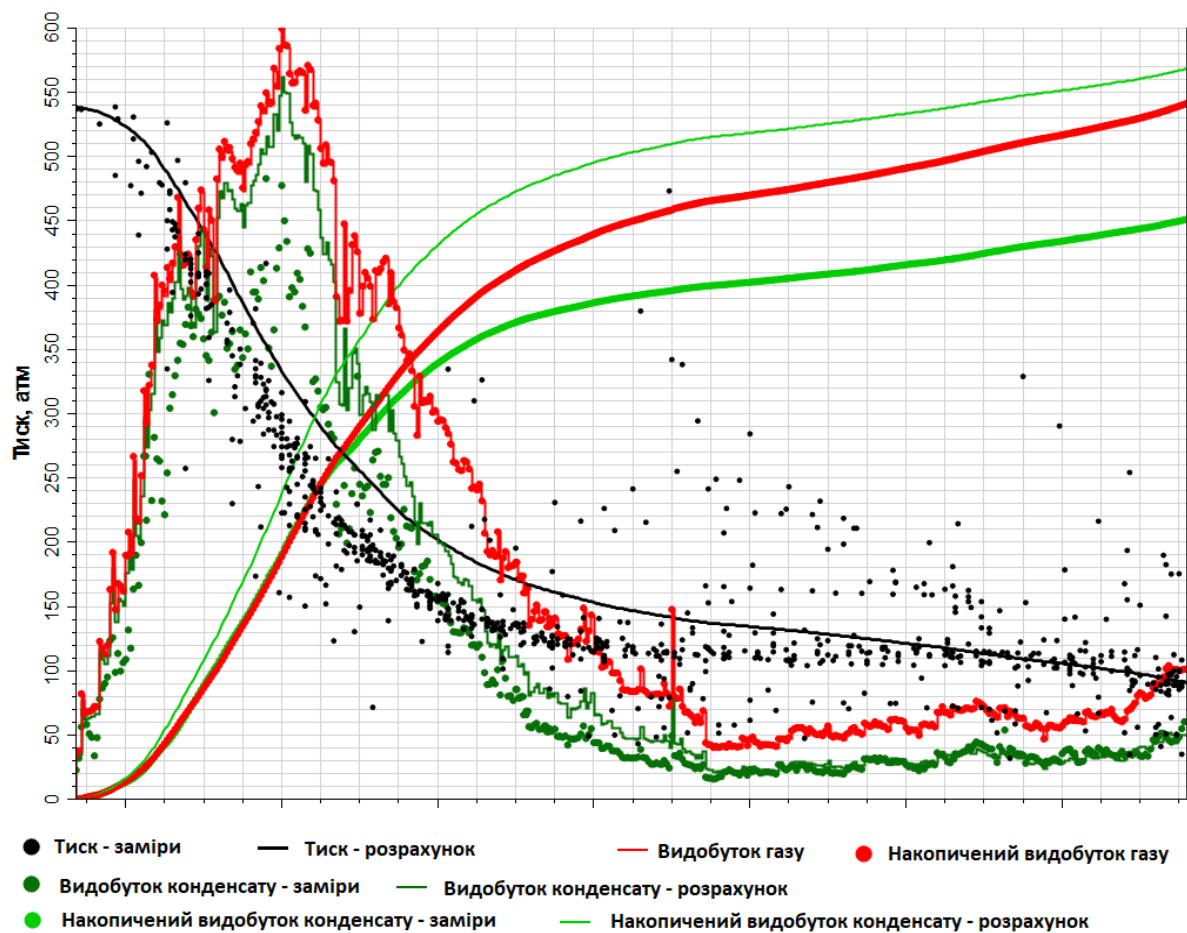


Рисунок 3 – Порівняння результатів моделювання для початкового розрахунку
 (точки – фактичні дані, лінії – результати гідродинамічного розрахунку)

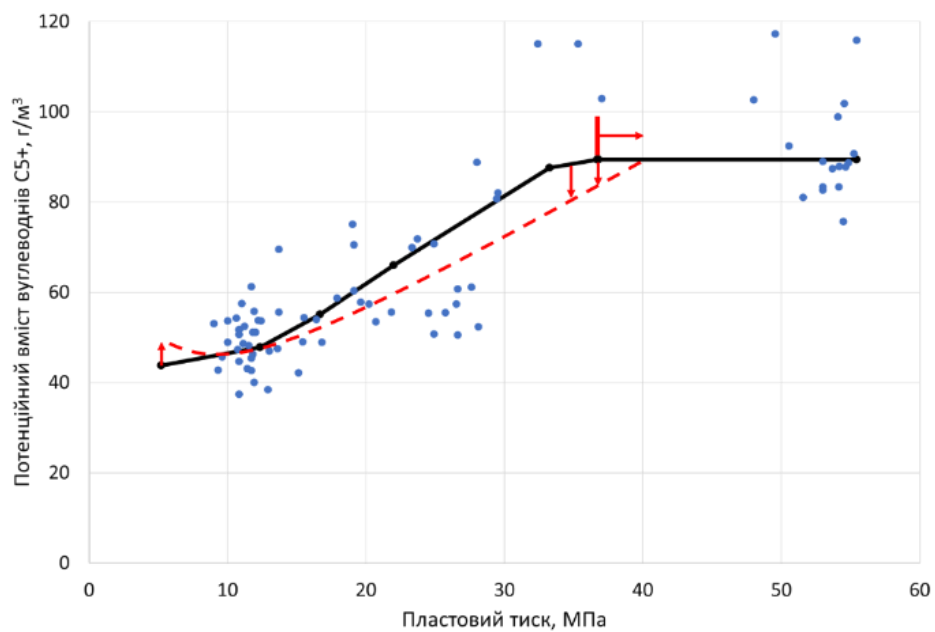


Рисунок 4 – Необхідні зміни для корегування PVT-моделі

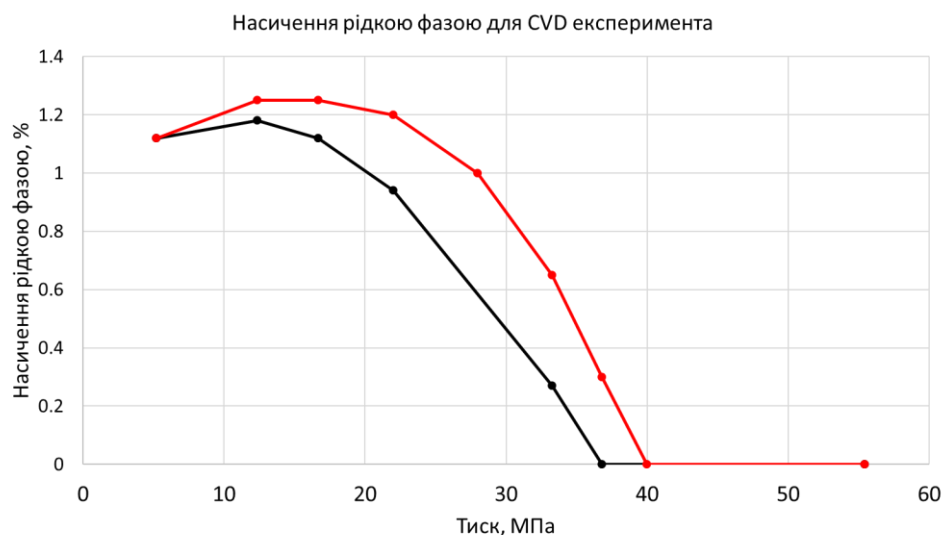


Рисунок 5 – Насичення рідкою фазою до (чорна лінія) та після (червона лінія) корегування PVT-моделі та налаштування рівняння стану

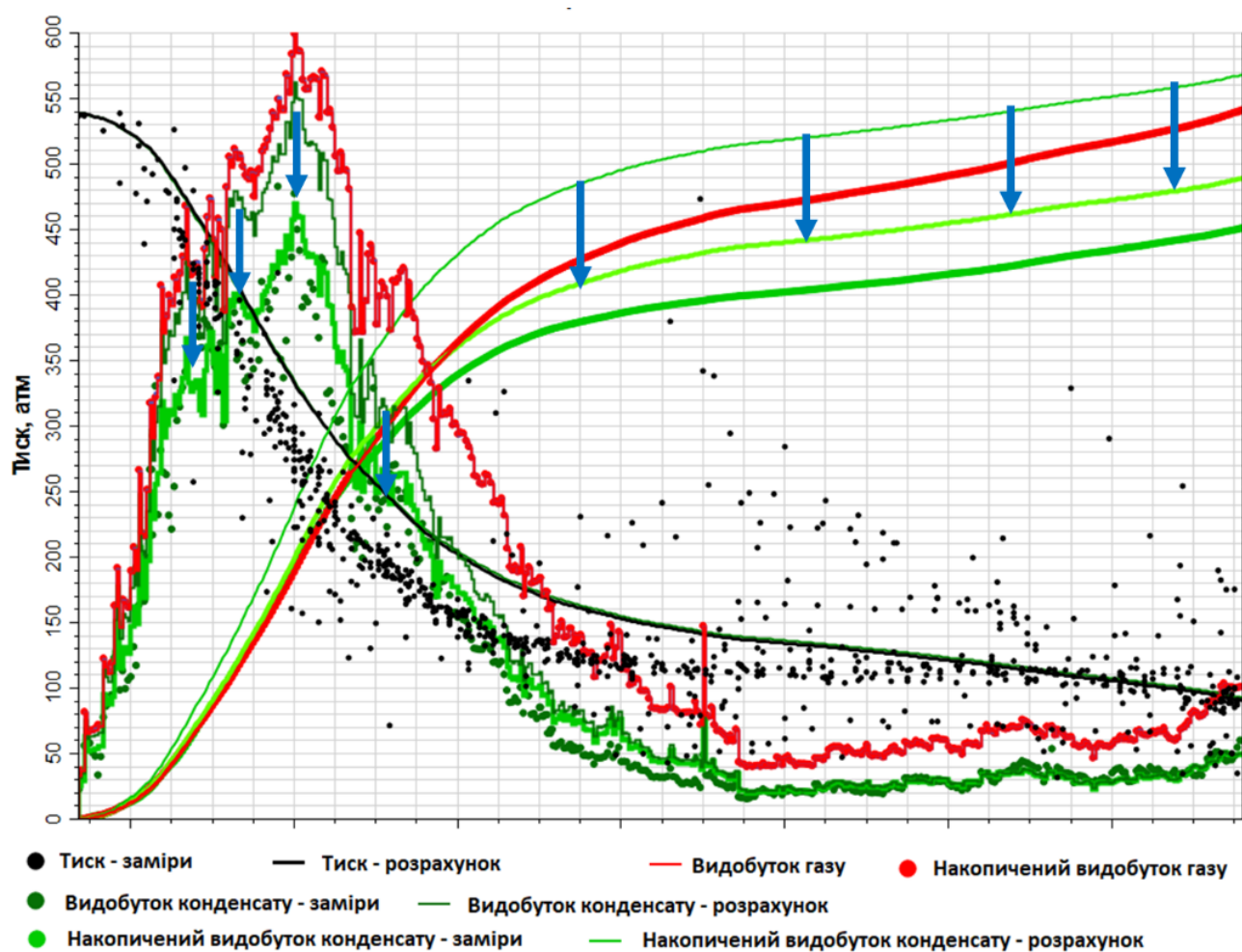


Рисунок 6 – Результати розрахунку однокоміркової моделі після корегування PVT моделі

Список літератури

1. Бурачок, О. В. Особливості відтворення рівняння стану газоконденсатних сумішей за умови обмеженої вхідної інформації / Першин Д. В., Матківський С. В., Бікман Є. С., Кондрат О. Р. // Ж-л "Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ". 2020. № 1(74), С. 82-88.
2. Burachok, O., Pershyn, D., Spyrou, C., Turkarslan, G., Nistor, M. L., Grytsai, D., Matkivskiy, S., Bikman, Ye., Kondrat, O. Gas-condensate PVT fluid modeling methodology based on limited data. *Accepted for the presentation at 82nd EAGE Conference and Exhibition 2020*. 8-11 December 2020, Amsterdam, The Netherlands.
3. Dvorjanin E.S. et al. Sedimentary cycles and paleogeography of the Dnieper Donets Basin during the late Viséan-Serpukhovian based on multiscale analysis of well logs. *Tectonophysics*. 1996. 268. pp. 169-187.
4. Kuszniir, N.J., Stovba, S.M., Stephenson, R.A., Poplavskii, K.N. The formation of the northwestern Dniepr-Donets Basin: 2-D forward and reverse syn-rift and post-rift modelling. *Tectonophysics*. 1996. 268, pp. 237-255.
5. Streltsova, I.O., Virshylo, I.V. The Burial history of Permian Sediments in the central part of the Dniro-Donets Basin. *Collection of Scientific Works of the IGS NAS of Ukraine*. 2018. Vol. 11, pp. 4-73.
6. Ulmishkek, G.F. Petroleum Geology and Resources of the Dnieper-Donets Basin, Ukraine and Russia. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 2001. – 2201-E.
7. Whitson C.H., Brule M.R. *Phase Behavior. SPE Monograph Series, Volume 20*. Richardson, Texas, 2000. 240 p.
8. Whitson C. H. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. *SPE Reservoir Engineering*. 1983. P. 683-694. (SPE 12233)
9. Coats K.H., Smart G.T. Application of a regressionbased EOS PVT program to laboratory data, «*Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering*». 1986. 1, pp. 277-299.
10. Pedersen K.S. et al. Characterization of gascondensate mixtures, in: Chorn L.G., Mansoori G.A. (edited by) *C7+ fraction characterization, New York, Taylor & Francis*. 1989. pp. 137-152.
11. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа // М.: Издательский дом «Грааль». 2002.– 579 с.
12. Брусиловский А.И. Методология и результаты применения кубических уравнений состояния для моделирования термодинамических свойств природных углеводородных флюидов / А.И. Брусиловский // *Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. статей в 2 ч.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – ч. 2. – с. 150-165. – (Вестник газовой науки).
13. Ющенко Т.С., Брусиловский А.И. Эффективный метод построения и адаптации PVT-моделей пластовых флюидов газоконденсатных месторождений и газовых шапок нефтегазоконденсатных залежей // *Нефтяное хозяйство*. – 2015. – №1. – С. 56-60.
- state creation in case of limited input data/ Pershyn D. V., Matkivskiy S. V., Бикман Ye. S., Kondrat O. R. // *Journal "Rozvidka ta rozrobka naftovykh i gazovykh rodovysch"*, 2020, № 1(74), pp. 82-88.
2. Burachok, O., Pershyn, D., Spyrou, C., Turkarslan, G., Nistor, M. L., Grytsai, D., Matkivskiy, S., Bikman, Ye., Kondrat, O. Gas-condensate PVT fluid modeling methodology based on limited data. *Accepted for the presentation at 82nd EAGE Conference and Exhibition 2020*. 8-11 December 2020, Amsterdam, The Netherlands.
3. Dvorjanin E.S. et al. Sedimentary cycles and paleogeography of the Dnieper Donets Basin during the late Viséan-Serpukhovian based on multiscale analysis of well logs. *Tectonophysics*. 1996. 268. pp. 169-187.
4. Kuszniir, N.J., Stovba, S.M., Stephenson, R.A., Poplavskii, K.N. The formation of the northwestern Dniepr-Donets Basin: 2-D forward and reverse syn-rift and post-rift modelling. *Tectonophysics*. 1996. 268, pp. 237-255.
5. Streltsova, I.O., Virshylo, I.V. The Burial history of Permian Sediments in the central part of the Dniro-Donets Basin. *Collection of Scientific Works of the IGS NAS of Ukraine*. 2018. Vol. 11, pp. 4-73.
6. Ulmishkek, G.F. Petroleum Geology and Resources of the Dnieper-Donets Basin, Ukraine and Russia. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 2001. – 2201-E.
7. Whitson C.H., Brule M.R. *Phase Behavior. SPE Monograph Series, Volume 20*. Richardson, Texas. 2000. 240 p.
8. Whitson C. H. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. *SPE Reservoir Engineering*. 1983. P. 683-694. (SPE 12233)
9. Coats K.H., Smart G.T. Application of a regressionbased EOS PVT program to laboratory data, «*Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering*». 1986. 1, pp. 277-299.
10. Pedersen K.S. et al. Characterization of gascondensate mixtures, in: Chorn L.G., Mansoori G.A. (edited by) *C7+ fraction characterization, New York, Taylor & Francis*. 1989. pp. 137-152.
11. Brusilovskiy A.I. *Fazovyie prevrashcheniya pri razrabotke mestorozhdeniy nefi i gaza* [Phase transitions during oil and gas fields development] // М.: Izdatel'skiy dom «Graal'», 2002.– 579 s.
12. Brusilovskiy A.I. Metodologiya i rezul'taty primeneniya kubicheskikh uravneniy sostoyaniya dlya modelirovaniya termodinamicheskikh svoystv prirodnykh uglevodorodnykh flyuidov [Methodology and results of cubic equation of state application for modeling of thermodynamic properties of hydrocarbon fluids] / A.I. Brusilovskiy // *Aktual'nyye voprosy issledovaniy plastovykh sistem mestorozhdeniy uglevodorodov: sb. nauch. statey v 2 ch.* [Topical issues of hydrocarbon reservoir systems research: Collection of research papers] – М.: Gazprom VNIIGAZ, 2011. – ch. 2. – s. 150-165. – (Vesti gazovoy nauki).
13. Yushchenko T.S., Brusilovskiy A.I. Effektivnyy metod postroyeniya i adaptatsii PVT-modeley plastovykh flyuidov gazokondensatnykh mestorozhdeniy i gazovykh shapok neftegazokondensatnykh zalezhey [Efficient method of gas-condensate and oil rim reservoir fluids PVT-models creation and matching] // *Neftyanoye khozyaystvo*. – 2015. – №1. – S. 56-60.

Reference (transliterated)

1. Burachok O. V. Osoblyvosti vidtvorennia rivniannia stanu gazokondensatnykh sumishey za umovy obmezhenoi vkhidnoi informatsii [Particularities of gas-condensate mixtures equation of

Надійшла (received) 07.08.2020

Бурачок Олександр Володимирович (Бурачок Александр Владимирович, Burachok Oleksandr Volodymyrovych) – аспірант Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна; Тел. +49 172 4407 827; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9935-3970>; e-mail: oburachok@gmail.com.

Першин Дмитро Володимирович (Першин Дмитрий Владимирович, Pershyn Dmytro Volodymyrovych) – старший науковий співробітник відділу створення постійно діючих геолого-технологічних моделей Українського науково-дослідного інституту природних газів філії Акціонерного товариства «Укргазвидобування», м. Харків, Україна; Тел. +38 (050) 302-79-68; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4342-4287>; e-mail: dmytro.pershyn@ndigas.com.ua.

Матківський Сергій Васильович (Матковский Сергей Васильевич, Matkivskyi Serhii Vasylovych) – начальник відділу проектування систем розробки родовищ Українського науково-дослідного інституту природних газів філії Акціонерного товариства «Укргазвидобування», м. Харків, Україна; Тел. +38 (096) 174-66-04; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4139-1381>; e-mail: matkivskyi.sergey@ndigas.com.ua.

Бікман Єфім Семенович (Бикман Ефим Семенович, Bikman Yefim Semenovych) – заступник директора з наукової роботи з розробки нафтогазових родовищ Українського науково-дослідного інституту природних газів філії Акціонерного товариства «Укргазвидобування», м. Харків, Україна; Тел. +38 (096) 174-66-04; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9781-7954>; e-mail: bikman.efim@ndigas.com.ua.

Кондрат Олександр Романович (Кондрат Александр Романович, Kondrat Oleksandr Romanovych) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри видобування нафти і газу Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна; Тел. +38 (0342) 24-21-95; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4406-3890>; e-mail: kondrat@nung.edu.ua.

Філатов В'ячеслав Юрійович (Филатов Вячеслав Юрьевич, Filatov Viacheslav Yuriiovich) – начальник департаменту аналізу та моделювання родовищ Акціонерного товариства «Укргазвидобування», м. Київ, Україна; Тел. +38 (067) 412-65-75; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5237-5002>; e-mail: viacheslav.filatov@ugv.com.ua.

**С. М. ЛОГВИНКОВ, О. Н. БОРИСЕНКО, Н. С. ЦАПКО, Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ,
В. Н. ШУМЕЙКО, Е. А. ГАПОНОВА**

РАСЧЁТНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СЛОЖНОСТИ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Исследование диаграмм состояния многокомпонентных физико-химических систем является наиболее наукоемкой задачей материаловедения. Без знаний о строении диаграмм состояния таких систем технологам невозможно прогнозировать фазовый состав материалов при их производстве и применении изделий из них, существенно усложняется проведение системного анализа результатов экспериментальных исследований по оптимизации свойств разрабатываемых материалов. В технологии огнеупоров определяющей стадией производства является твердофазное спекание, что обуславливает особую значимость информации о субсолидусном строении диаграмм состояния физико-химических систем, представленных набором компонентов в соответствии с планируемым фазовым составом материалов. Трехкомпонентные системы, простыми компонентами которых являются тугоплавкие оксиды, составляют физико-химическую основу большинства огнеупоров массового производства и их субсолидусное строение достаточно наглядно отображается в концентрационном треугольнике системы набором треугольников, вершинами которых являются точки составов соединений. Исследование посвящено установлению аналитической зависимости между количеством двойных и тройных соединений и числом всех возможных отрезков соединительных прямых между точками составов соединений, а также точек пересечения коннод между собой. При проведении исследований применялись общие принципы системного анализа, логические методы и терминология физико-химического анализа многокомпонентных систем, а также сведения по элементарной математике из разделов по числовым рядам, основам комбинаторики и алгебры. Соответствующие аналитические выражения дают возможность расчётного определения количественных классификационных признаков при таксономии многокомпонентных систем по степени сложности строения их субсолидусных областей, в частности, при сопоставлении сложности исследований трехкомпонентных оксидных систем и их типизации. Полученные формулы апробированы для расчетов на примерах конкретных оксидных систем. Результаты исследований позволяют получать важные количественные характеристики для оценки степени сложности субсолидусного строения трехкомпонентных систем.

Ключевые слова: трехкомпонентная система, субсолидусное строение, коннода, треугольник, точки составов, двойные соединения.

**С. М. ЛОГВИНКОВ, О. М. БОРИСЕНКО, Н. С. ЦАПКО, Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА,
В. М. ШУМЕЙКО, О. О. ГАПОНОВА**

РОЗРАХУНКОВА ОЦІНКА СТУПЕНЯ СКЛАДНОСТІ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ ТРИКОМПОНЕНТНИХ ФИЗИКО-ХІМІЧНИХ СИСТЕМ

Дослідження діаграм стану багатоконпонентних фізико-хімічних систем є найбільш наукомістким завданням матеріалознавства. Без знань про будову діаграм стану таких систем технологам неможливо прогнозувати фазовий склад матеріалів при їх виробництві і застосуванні виробів з них, істотно ускладнюється проведення системного аналізу результатів експериментальних досліджень щодо оптимізації властивостей розроблюваних матеріалів. В технології вогнетривів визначальною стадією виробництва є твердофазне спікання, що обумовлює особливу значущість інформації про субсолидусну будову діаграм стану фізико-хімічних систем, представлених набором компонентів відповідно до запланованого фазового складу матеріалів. Трикомпонентні системи, простими компонентами яких є тугоплавкі оксиди, складають фізико-хімічну основу більшості вогнетривів масового виробництва і їх субсолидусна будова досить наочно відображається в концентраційному трикутнику системи набором трикутників, вершинами яких є точки складів сполук. Дослідження присвячене встановленню аналитичної залежності між кількістю подвійних і потрійних сполук і числом усіх можливих відрізків з'єднувальних прямих між точками складів сполук, а також точок перетину коннод між собою. При проведенні досліджень застосовувалися загальні принципи системного аналізу, логічні методи і термінологія фізико-хімічного аналізу багатоконпонентних систем, а також відомості з елементарної математики з розділів по числовим рядам, основам комбінаторики і алгебри. Відповідні аналітичні вирази дають можливість розрахункового визначення кількісних класифікаційних ознак при таксономії багатоконпонентних систем за ступенем складності будови їх субсолидусних областей, зокрема, при зіставленні складності досліджень трикомпонентних оксидних систем і їх типізації. Отримані формули апробовані для розрахунків на прикладах конкретних оксидних систем. Результати досліджень дозволяють отримувати важливі кількісні характеристики для оцінки ступеня складності субсолидусної будови трикомпонентних систем.

Ключові слова: трехкомпонентная система, субсолидусное будова, коннода, трикутник, точки складів, подвійні сполуки.

**S. M. LOGVINKOV, O. N. BORISENKO, N. S. TSAPKO, G. N. SHABANOVA, A. N. KOROHODSKA,
V. N. SHUMEJKO, O. O. GAPONOVA**

CALCULATED EVALUATION OF THE DEGREE OF SUBSOLIDUS STRUCTURE COMPLEXITY OF THE PHYSICO-CHEMICAL THREE-COMPONENT SYSTEMS

The study of state diagrams of multicomponent physicochemical systems is the most science-intensive task of materials science. Without knowledge about the structure of the state diagrams of such systems, it is impossible for technologists to predict the phase composition of materials during their production and use of products from them; the systematic analysis of the results of experimental studies to optimize the properties of the materials being developed becomes much more complicated. In refractory technology, the defining stage of production is solid-phase sintering, which makes

© С. М. Логвинков, О. Н. Борисенко, Н. С. Цапко, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, и др., 2020

the information on the subsolidus structure of state diagrams of physicochemical systems represented by a set of components in accordance with the planned phase composition of materials particularly important. Three-component systems, the simple components of which are refractory oxides, constitute the physicochemical basis of most mass-produced refractories and their subsolidus structure is quite clearly displayed in the concentration triangle of the system by a set of triangles, the vertices of which are the points of the composition of the compounds. The study is devoted to the establishment of an analytical relationship between the number of double and triple compounds and the number of all possible segments of connecting lines between the points of the composition of the connections, as well as the points of intersection of the compounds between themselves. During the research, the general principles of systems analysis, logical methods and terminology of physicochemical analysis of multicomponent systems, as well as information on elementary mathematics from the sections on numerical series, the basics of combinatorics and algebra were used. The corresponding analytical expressions make it possible to calculate the quantitative classification characteristics in the taxonomy of multicomponent systems by the degree of complexity of the structure of their subsolidus regions, in particular, when comparing the complexity of studies of three-component oxide systems and their typification. The formulas obtained were tested for calculations using examples of specific oxide systems. The research results allow one to obtain important quantitative characteristics for assessing the degree of complexity of the subsolidus structure of three-component systems.

Keywords: three-component system, subsolidus structure, connode, triangle, composition points, double compounds.

Введение. Исследование диаграмм состояния многокомпонентных физико-химических систем является наиболее наукоемкой задачей материаловедения. Без знаний о строении диаграмм состояния таких систем технологам невозможно прогнозировать фазовый состав материалов при их производстве и применении изделий из них, существенно усложняется проведение системного анализа результатов экспериментальных исследований по оптимизации свойств разрабатываемых материалов. В технологии огнеупоров определяющей стадией производства является твердофазное спекание, что обуславливает особую значимость информации о субсолидусном строении диаграмм состояния физико-химических систем, представленных набором компонентов в соответствии с планируемым фазовым составом материалов.

Исходные положения, методики и анализ систем с двойными соединениями в двух подсистемах. Трехкомпонентные системы, простыми компонентами которых являются тугоплавкие оксиды, составляют физико-химическую основу большинства огнеупоров массового производства и их субсолидусное строение достаточно наглядно отображается в концентрационном треугольнике системы набором треугольников, вершинами которых являются точки составов соединений. По сути, исследование субсолидусного строения трехкомпонентных систем предполагает выделение из многообразия возможных треугольников, построенных на точках составов самих компонентов, двойных и тройных соединений, лишь единственной комбинации треугольников, называемых элементарными. В элементарных треугольниках вершины отвечают точкам составов определенных соединений, которые в комбинациях по два и по три не реагируют химически между собой в конкретном диапазоне температур или употребляют термин «сосуществуют».

Процедура определения элементарных треугольников носит название триангуляция концентрационного треугольника физико-химической системы. Эта процедура чрезвычайно сложна при экспериментальном изучении всех сосуществующих комбинаций соединений по два и по три в температурном диапазоне до плавления соответствующих композиций, то есть в субсолидусной области. Для уменьшения трудоёмкости триангуляции прибегают к ее термодинамическому прогнозированию с помощью расчёта и анализа изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры для всех вариантов твердофазных реакций обмена между соединениями системы. Количество экспериментов при этом значительно ограничивается и они выполняются, в основном, с позиций контроля обеспечения запланированного фазового состава композиций, что особенно ценно при исследовании ранее не изученных систем или при ревизии устаревших данных. Общее количество элементарных треугольников в субсолидусной области диаграмм состояния ограничено количеством двойных и тройных соединений в системе и легко рассчитывается по правилу Курнакова Н.С. [1]. Вместе с тем, аналитические зависимости для расчёта количества всех возможных вариантов твердофазных реакций, для определения сторон (комбинаций соединений по два) и самих элементарных треугольников (комбинации соединений по три), – не известны. В настоящее время исследователи составляют модельные уравнения твердофазных реакций обмена последовательным перебором всех сочетаний точек составов соединений в комбинациях по два и по три в зависимости от возможных типов твердофазных реакций «2-2» или «2-3»:



где A, B, C, D, F – условные составы исходных ком-

понентов, двойных и тройных соединений физико-химической системы.

Способ перебора несложно реализовать, когда в системе отсутствуют тройные соединения, а двойные соединения отмечаются в одной или двух подсистемах (на одной или двух сторонах концентрационного треугольника, соответственно). В противном случае процедура значительно усложняется, возможно дублирование или даже утрата некоторых сочетаний в результате значительного роста их количества при увеличении количества соединений в системе.

Установление аналитической зависимости между количеством двойных и тройных соединений и числом всех возможных отрезков соединительных прямых между точками составов соединений (для упрощения будем называть их коннодами, хотя название справедливо лишь для элементарных треугольников), а также точек пересечения коннод между собой (отвечают количеству твердофазных реакций, которые следует смоделировать и подвергнуть термодинамическому анализу), – является актуальной задачей физико-химического анализа многокомпонентных систем. Решение этой наукоемкой задачи облегчает операции прогнозирования и контроля точности определения субсолидусного строения диаграмм состояния. Кроме того, соответствующее аналитическое выражение даст возможность расчётного определения количественных классификационных признаков при таксономии многокомпонентных систем по степени сложности строения их субсолидусных областей, в частности, при сопоставлении сложности исследований трехкомпонентных оксидных систем и их типизации. Именно на решение обозначенной задачи направлена цель настоящего исследования.

При проведении исследований применялись общие принципы системного анализа [2], логические методы и терминология физико-химического анализа многокомпонентных систем [1, 3, 4], а также сведения по элементарной математике из разделов по числовым рядам, основам комбинаторики и алгебры [5, 6]. Сведения по конкретным диаграммам состояния для апробации полученных результатов взяты из монографий [3, 4, 7-12]. Для сокращения будем точки составов двойных соединений называть просто точками.

Поиск решения поставленной задачи начнём с рассмотрения наиболее простых вариантов трехкомпонентных систем, постепенно повышая их сложность вплоть до наиболее возможной. Пусть в трехкомпонентной системе присутствуют двойные соединения лишь в одной из трёх подсистем, что соответствует геометрическому образу – равносторонний треугольник с точками на одной из сторон. Три-

ангуляция в этом случае безальтернативна и реализуется коннодами из противоположной вершины к точкам на стороне концентрационного треугольника. При этом число коннод (k) будет равно числу двойных соединений (d), а точки пересечения коннод между собой (P) отсутствуют. Отсутствие точек пересечения коннод обозначает, что ни одной твердофазной реакции обмена между соединениями системы смоделировать невозможно.

Рассмотрим трехкомпонентные системы с наличием двойных соединений в двух подсистемах и отметим очевидные (рис. 1) закономерности:

1. При любом количестве двойных соединений одна коннода образуется автоматически между точками наиболее близкими к вершине противоположной подсистемы, в которой двойные соединения отсутствуют. Эта коннода не даёт точек пересечений.

Максимальное количество коннод и точек их пересечения образуется в вариантах, когда двойные соединения наиболее равномерно распределены в каждой из двух подсистем.

2. В образовании возможных коннод участвуют две из трёх вершин системы и все точки составов двойных соединений.

3. Суммарное количество возможных коннод, исходящих из вершин системы, равно количеству двойных соединений. Оставшаяся часть возможных коннод может быть определена через число сочетаний точек в комбинациях по две с вычетом «вырожденных» сочетаний, то есть нереализуемых из-за расположения на одной прямой (на каждой из двух сторон системы, где присутствуют составы двойных соединений). Для вычисления «вырожденных» сочетаний учтём, что равномерное распределение точек по двум подсистемам предусматривает два варианта в зависимости от чётности при нечётности значения d . Меньшее (V_1) и большее (V_2) число точек при равномерном (с допустимой разницей в 1 единицу) их распределении в двух подсистемах определяются выражениями:

$$V_1 = \frac{d}{2} - \frac{1}{4} + \frac{(-1)^d}{4}, \quad (3)$$

$$V_2 = d - V_1 = \frac{d}{2} + \frac{1}{4} - \frac{(-1)^d}{4}. \quad (4)$$

При строго определённых значениях V_1 и V_2 количество возможных коннод определяется формулой:

$$k = d + \frac{d!}{2!(d-2)!} - \left(\frac{V_1!}{2!(V_1-2)!} + \frac{V_2!}{2!(V_2-2)!} \right). \quad (5)$$

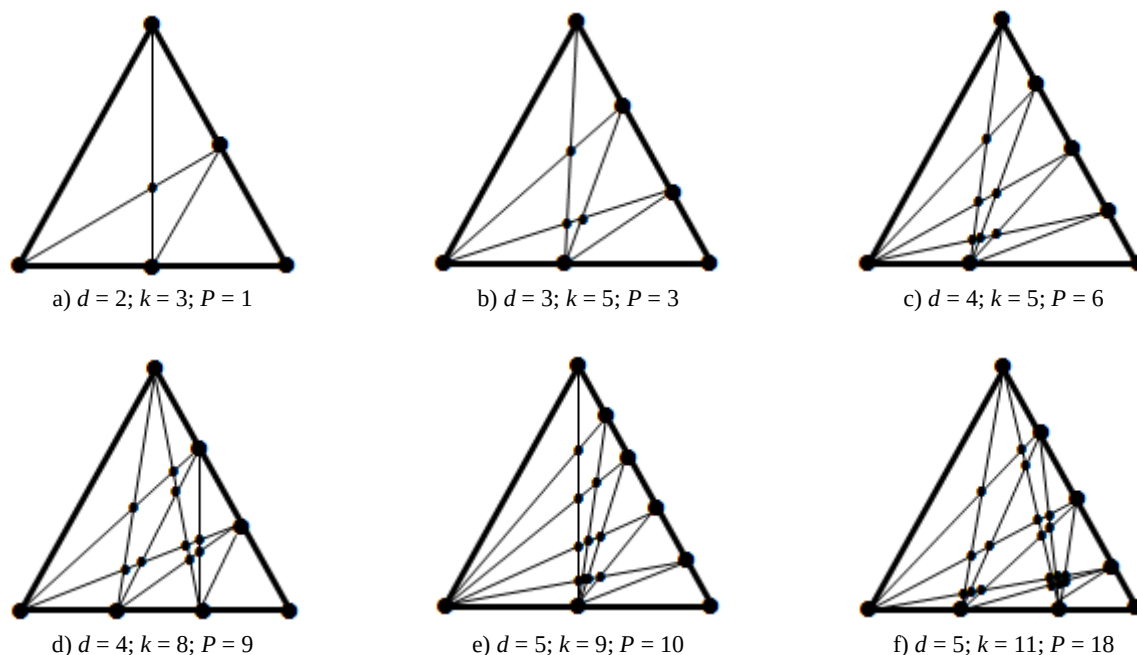


Рисунок 1 – Варианты трехкомпонентных систем с двойными соединениями в двух подсистемах

Для небольших значений d можно убедиться в правильности формулы (5) по рис. 1, а для больших значений d и упрощения громоздких выражений для записи факториалов можно использовать приближенную формулу Стирлинга [5], точность которой возрастает с увеличением значения d . Однако можно вывести гораздо более удобную для практических расчетов формулу. При этом следует заметить, что каждая точка на одной из сторон концентрационного треугольника может образовать конноду с каждой из точек на другой стороне, то есть количество коннод будет отвечать произведению $V_1 \cdot V_2$, а формула (5) примет простой вид:

$$k = d + V_1 \cdot V_2. \quad (6)$$

К формуле (6) можно прийти и из других рассуждений, если причислить точки вершин к числу точек составов двойных соединений на соответствующих сторонах концентрационного треугольника и учесть совпадение одной из образующихся коннод со стороной концентрационного треугольника:

$$k = (V_1 + 1) \cdot (V_2 + 1) - 1 = V_1 + V_2 + V_1 \cdot V_2 = d + V_1 \cdot V_2 \quad (7)$$

Для определения количества возможных пересечений между коннодами заметим, что они образуются как пересечения диагоналей четырехугольников, в которых две вершины являются точками на одной сто-

роне концентрационного треугольника, а две другие – точками на противоположной стороне. Поэтому количество точек пересечения коннод можно рассчитывать как число парных комбинаций коннод, образующихся в результате двойных перестановок точек (включаются соответствующие вершины) на каждой из двух сторон концентрационного треугольника:

$$P = \frac{(V_1 + 1)!}{2!(V_1 + 1 - 2)!} \cdot \frac{(V_2 + 1)!}{2!(V_2 + 1 - 2)!} = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot (V_1 + 1) \cdot (V_2 + 1)}{4}. \quad (8)$$

Справедливость формулы для расчета количества пересечений коннод (соответствуют числу твердофазных реакций обмена) несложно проверить по приведенным на рис. 1 вариантам систем.

Анализ систем с наличием двойных соединений во всех подсистемах. Системы с наличием двойных соединений во всех подсистемах являются усложненным вариантом по сравнению с рассмотренными ранее. Очевидно, что точки составов двойных соединений могут располагаться на сторонах концентрационного треугольника неравномерно. Однако уже было установлено, что максимальное количество точек пересечения коннод наблюдается при наиболее равномерном варианте распределения точек по сторонам концентрационного треугольника. В случае, когда задано только общее количество двойных соеди-

нений (d) и не известно их распределение по подсистемам, могут наблюдаться три варианта в зависимости от остатка при делении d на три. Алгоритм распределения точек в подсистемах должен предусматривать первоначальное деление числа на 3 с определением минимального целого числа наиболее близкого к значению $d/3$ и остатка. Затем остаток (он может быть представлен 1 или 2) следует поделить на две части ранее указанным способом (см. формулы (3), (4)). Для больших чисел методы деления на три с остатком разработаны [6], что позволяет находить количество соединений в каждой подсистеме при наиболее равномерном их распределении и больших значениях d . Для реальных физико-химических систем количество двойных соединений в каждой подсистеме известно (для отличия от предыдущего варианта диаграмм обозначим их n_1 , n_2 и n_3).

В системах с небольшим числом двойных соединений в каждой из подсистем количество коннод и точек пересечения несложно подсчитать (рис. 2).

Для вывода формулы для расчета количества точек пересечения коннод в системах, где двойные соединения распределены по всем подсистемам будем рассматривать равномерное распределение точек $n_1 = n_2 = n_3 = 2$ в условной системе (рис. 3).

Сплошным отмечены конноды между точками подсистем n_1 и n_2 , которые с учетом точек вершин дают количество пересечений (сплошные точки):

$$P_1 = \frac{(n_1 + 1)!}{2!(n_1 + 1 - 2)!} \cdot \frac{(n_2 + 1)!}{2!(n_2 + 1 - 2)!} = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + 1) \cdot (n_2 + 1)}{4}. \quad (11)$$

Индекс при P отображает, что это лишь часть общего количества точек пересечения во всей системе. Не сложно подсчитать по (11) и проверить на рис. 3 значение P_1 для рассматриваемой системы: $P_1 = 9$.

Пунктирными линиями обозначены конноды между точками подсистем n_1 и n_3 (две таких конноды – к вершине C – совпадают с ранее обозначенными сплошными линиями). Количество пересечений между пунктирными коннодами (на рис. 3 обозначены пустыми точками):

$$P_2 = \frac{(n_1 + 1)!}{2! \cdot n_1 + 1 - 2!} \cdot \frac{n_3 + 1!}{2! \cdot n_3 + 1 - 2!} = \frac{n_1 \cdot n_3 \cdot (n_1 + 1) \cdot (n_3 + 1)}{4}. \quad (12)$$

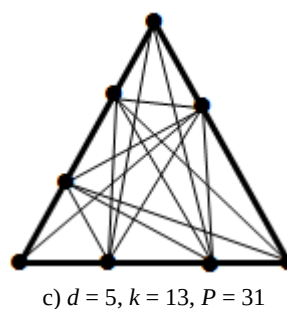
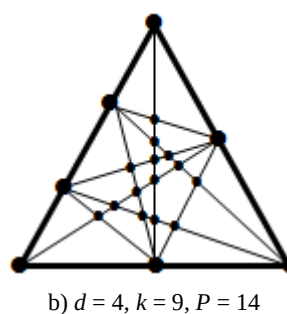
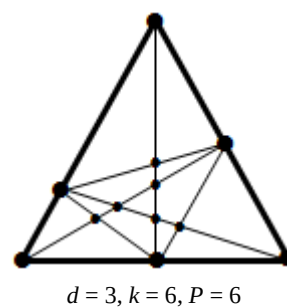


Рисунок 2 – Варианты систем с небольшим количеством соединений в каждой подсистеме

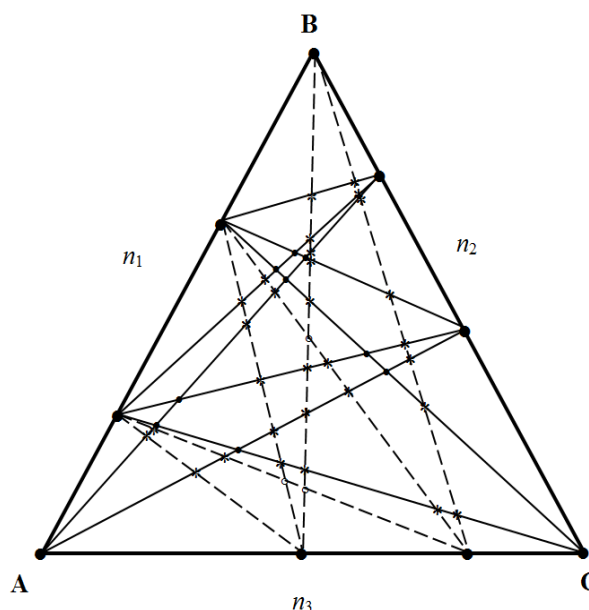


Рисунок 3 – Анализируемая система А – В – С (отображена лишь часть коннод)

Расчётное значение для P_2 по (12) совпадает с количеством пустых точек на рис. 3: $P_2 = 3$.

Кроме P_1 и P_2 следует учесть и количество точек пересечения сплошных и пунктирных коннод (на рис. 3 отмечены звездочками). Для этого заметим, что конноды из вершины В на точки подсистемы n_3 пересекают все сплошные конноды, число которых будет $n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2$, соответственно, количество точек пересечения составит:

$$P_3 = n_3 \cdot (n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2). \quad (13)$$

В рассматриваемом примере (рис. 3) и расчетное значение по (13) совпадают: $P_3 = 16$.

Теперь обратим внимание, что две пунктирные конноды из верхней точки подсистемы n_1 пересекают уже не все сплошные конноды, так как две сплошные конноды из этой же точки на точки подсистемы n_2 и вершину С оказываются выше расположенными (рис. 3). Поэтому пересекаются на $(n_2 + 1)$ меньшее число коннод и образуется следующее количество точек пересечения:

$$P_4 = n_3 \cdot [n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2 - (n_2 + 1)] = n_3 \cdot (n_1 + n_1 \cdot n_2 - 1). \quad (14)$$

Несложно проверить тождественность: расчетное значение $P_4 = 10$ и фактическое (рис. 3).

Аналогична ситуация и с нижней точкой подсистемы n_1 , но пересечений пунктирных и сплошных коннод наблюдается еще на $(n_2 + 1)$ меньше, так как сплошные конноды из этой точки на точки подсистемы n_2 и вершину С также оказываются более высоко расположенными и не пересекаются (рис. 3). Соответственно, образуется следующее количество точек пересечения:

$$P_5 = n_3 \cdot [n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2 - 2(n_2 + 1)]. \quad (15)$$

Количество соответствующих точек пересечения коннод на рис. 3 и расчетное по (15) – совпадает: $P_5 = 4$.

При произвольном значении n_1 слагаемых, подобных P_4 и P_5 , будет n_1 штук и определяться они будут из аналогичных выражений ((14), (15)), в которых множители при отрицательном члене будут первыми натуральными числами от 1, 2 ... до n_1 , то есть представлять простую арифметическую прогрессию. Сумма такой прогрессии определяется формулой: $0,5 \cdot n_1 \cdot (n_1 + 1)$, с учетом которой общее количество точек пересечения, определяемых при суммировании $P_4, P_5 \dots P_{n_1}$ ($P_{\Sigma 1}$):

$$P_{\Sigma 1} = n_1 \cdot n_3 \cdot (n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2) - n_3 \cdot 0,5 \cdot n_1 \cdot (n_1 + 1) \cdot (n_2 + 1). \quad (16)$$

В рассматриваемом примере только два слагаемых: $P_4 = 10$, $P_5 = 4$, то есть в сумме 14, что соответствует рассчитанному по (16) значению: $P_{\Sigma 1} = 14$.

Теперь можно аналитически рассчитать количество точек пересечения на рис. 3 (S_1), как сумму P_1, P_2, P_3 и $P_{\Sigma 1}$:

$$S_1 = 0,25 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + 1) \cdot (n_2 + 1) + 0,25 \cdot n_1 \cdot n_3 \cdot (n_1 + 1) \cdot (n_3 + 1) + n_3 \cdot (n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2) + n_1 \cdot n_3 \cdot (n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2) - 0,5 \cdot n_1 \cdot n_3 \cdot (n_1 + 1) \cdot (n_2 + 1) \quad (17)$$

Для варианта равномерного распределения двойных соединений по подсистемам ($n_1 = n_2 = n_3 = n$) громоздкое уравнение для S_1 упрощается:

$$S_1 = n^2 \cdot (n^2 + 2,5 \cdot n + 1,5). \quad (18)$$

Справедливость формул (17), (18) для рассматриваемого варианта системы проверить не сложно: $S_1 = 42$.

Отметим, что S_1 не включает точек пересечения коннод, которые не нанесены на рис. 3, – между точками подсистем n_2 и n_3 . Эти конноды могут пересекаться между собой и с уже нанесенными на рис. 3 сплошными и пунктирными коннодами. Между собой эти условные (отсутствующие на рис. 3) конноды дают следующее количество точек пересечений:

$$P_6 = \frac{n_2!}{2!} \cdot \frac{n_3!}{n_3 - 2!} = \frac{n_2 \cdot n_3 \cdot (n_2 - 1) \cdot (n_3 - 1)}{4}. \quad (19)$$

Не сложно проверить, что в рассматриваемом примере $P_6 = 1$.

Условные конноды из верхней точки подсистемы n_3 будут пересекать все сплошные конноды, за исключением трех, выходящих из этой точки на точки подсистемы n_1 и вершину А (рис. 3). С учетом того, что количество коннод из анализируемой точки будет равно числу точек в подсистеме n_3 , количество пересечений определяется:

$$P_7 = n_3 \cdot [n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2 - (n_1 + 1)]. \quad (20)$$

В рассматриваемом случае (рис. 3) значение $P_7 = 10$, что отвечает расчету по формуле (20).

Условные конноды из нижней точки подсистемы

n_2 (рис. 3) также дадут пересечения со сплошными коннодами. Но ещё на $(n_1 + 1)$ меньшее количество:

$$P_8 = n_3 \cdot [n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2 - 2(n_1 + 1)]. \quad (21)$$

Тожественность расчетного значения $P_8 = 4$, что несложно проверить при соответствующей достройке рис. 3.

Снова обратим внимание, что при произвольном значении n_2 коэффициенты перед отрицательными членами в выражениях типа (20), (21) будут первыми натуральными числами от 1, 2 ... до n_2 . Применяя формулу суммы членов арифметической прогрессии можно получить выражение для суммы $P_7, P_8 \dots P_{n_2}$ ($P_{\Sigma 2}$):

$$P_{\Sigma 2} = n_2 \cdot n_3 \cdot (n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2) - 0,5 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot (n_1 + 1)(n_2 + 1). \quad (22)$$

Тожественность вычисленного значения $P_{\Sigma 2} = 14$ и соответствующей суммы P_7 и P_8 в рассматриваемом примере соблюдается.

Теперь следует учесть точки пересечения условных и пунктирных коннод (рис. 3). Всего коннод между точками подсистем n_1 и n_3 может быть $n_1 + n_3 + n_1 \cdot n_3$, но конноды от вершины C (их n_1 штук) уже учтены и они отображены сплошными коннодами. Кроме того, пунктирные конноды из точки подсистемы n_3 , расположенной ближе к вершине A , на точки подсистемы n_1 отказываются «отсеченными» от участия в пересечениях с рассматриваемыми коннодами между точками подсистем n_2 и n_3 . Всего таких «отсеченных» коннод $(n_1 + 1)$ штуки их также следует исключить из числа коннод, которые могут быть пересечены (k_n):

$$k_n = (n_1 + n_3 + n_1 \cdot n_3) - n_1 - (n_1 + 1) = n_3 - n_1 + n_1 \cdot n_3 - 1. \quad (23)$$

В рассматриваемом случае значение $k_n = 3$.

Обратим внимание, что не все из условных коннод будут пересекать отмеченные выше (23) конноды. Так, из верхней точки подсистемы n_2 будет исходить n_3 штук коннод, но идущая на точку ближе расположенную к вершине A , – не будет пересекать пунктирных коннод (рис. 3). Аналогичная ситуация и для нижней точки подсистемы n_2 . Фактически, следует исключить одно соединение подсистемы n_3 при подсчёте пересекающихся коннод: $n_2 \cdot (n_3 - 1) = 2$. При пересечении такого количества коннод с пунктирными коннодами, число которых определяет формула (23), будет образовываться следующее количество точек пересечения:

$$P_9 = [(n_3 - n_1 + n_1 \cdot n_3 - n_1 - (n_1 + 1)) \cdot n_2 \cdot (n_3 - 1)]. \quad (24)$$

Не сложно убедиться в тождественности рассчитанного по (24) значения $P_9 = 6$ фактическому числу точек при достроении рис. 3.

Суммарное количество точек пересечения условных коннод с имеющимися на рис. 3 (S_2) определяется сложением $P_6, P_{\Sigma 2}$ и P_9 :

$$S_2 = 0,25 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot (n_2 - 1) \cdot (n_3 - 1) + n_2 \cdot n_3 \cdot (n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2) - 0,5 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot (n_1 + 1)(n_2 + 1) + [(n_3 - n_1 + n_1 \cdot n_3) - n_1 - (n_1 + 1)] \cdot n_2 \cdot (n_3 - 1) \quad (25)$$

В рассматриваемом примере (рис. 3) при достроении коннод между точками подсистем n_2 и n_3 будет насчитываться 21 дополнительная точка пересечения, что отвечает расчетному значению ($n_1 = n_2 = n_3 = n$) $S_2 = 21$.

Выражение для S_2 можно преобразовать:

$$S_2 = 0,25 \cdot n_2 \cdot (4n_1 \cdot n_3^2 + n_2 \cdot n_3^2 + 2n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 + 3n_3^2 + n_2 \cdot n_3 - 6n_1 \cdot n_3 - 9n_3 + 4n_1 + 4) \quad (26)$$

При равномерном распределении соединений по подсистемам, как в рассматриваемом случае: $n_1 = n_2 = n_3 = n$, выражение для вычисления S_2 упрощается:

$$S_2 = 0,25 \cdot n \cdot (7n^3 - 2n^2 - 5n + 4). \quad (27)$$

Общее количество (P) пересечений коннод в трехкомпонентной системе с двойными соединениями во всех подсистемах определяется суммой S_1 и S_2 :

$$P = 0,25 \cdot n_1^2 \cdot n_2^2 + 0,25 \cdot n_1^2 \cdot n_3^2 + 0,25 \cdot n_2^2 \cdot n_3^2 + 0,25 \cdot n_1^2 \cdot n_2 + 0,25 \cdot n_1 \cdot n_2^2 + 0,25 \cdot n_1^2 \cdot n_3 + 0,25 \cdot n_1 \cdot n_3^2 + 0,75 \cdot n_2 \cdot n_3^2 + 0,25 \cdot n_2^2 \cdot n_3 + 1,25 \cdot n_1 \cdot n_2 + 0,25 \cdot n_1 \cdot n_3 - 1,25 \cdot n_2 \cdot n_3 + 0,5 \cdot n_1^2 \cdot n_2 \cdot n_3 + n_1 \cdot n_2 \cdot n_3^2 + 0,5 \cdot n_1 \cdot n_2^2 \cdot n_3 + n_2. \quad (28)$$

Решения (28) всегда целочисленны, а сама формула не чувствительна относительно перемены набора значений n_1, n_2 и n_3 , то есть решение остается неизменным при произвольной нумерации сторон концентрационного треугольника исследуемых систем. Последнее утверждение легко проверить, например, при наличии в подсистемах одного, двух и трех двойных соединений нет разницы в нумерации подсистем: 1.) $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 3$; 2.) $n_1 = 1, n_2 = 3, n_3 = 2$, и т.п.). При любой нумерации расчетное значение одинаково $P = 54$.

Выражение (28) громоздкое, но востребовано для точного определения количества пересечения коннод в системах со значительной неравномерностью распределения двойных соединений по подсистемам. Для равномерного распределения ($n_1 = n_2 = n_3 = n$) выражение (28) упрощается:

$$P = 2,75 \cdot n^4 + 2 \cdot n^3 + 0,25 \cdot n^2 + n = 0,25 \cdot n^2 \cdot (11n^2 + 1) + n \cdot (n^2 + 1). \quad (29)$$

Выражение (29) является степенной функцией 4-й степени и быстро возрастает, в частности: при $n = 2$, $P = 63$; при $n = 3$, $P = 282$; при $n = 4$, $P = 840$; при $n = 5$, $P = 1980$; при $n = 6$, $P = 4011$. Соответственно, для полного анализа субсолидусного строения трехкомпонентных систем всего с тремя двойными соединениями в каждой подсистеме потребуется смоделировать 282 твердофазных реакции обмена, а при увеличении значения n в два раза потребуется смоделировать уже 4011 реакций. Безусловно, что количество моделируемых твердофазных реакций отображает лишь определенную долю трудозатрат исследователя, но все же косвенно позволяет оценивать сложность субсолидусного строения трехкомпонентных физико-химических систем.

Анализ систем с наличием двойных и тройных соединений, апробация найденных решений. Из результатов рассмотрения систем только с двойными соединениями во всех подсистемах следует, что наличие в системе еще и тройных соединений вызовет существенное усложнение как вывода расчетной формулы, так и ее громоздкость. Точки составов тройных соединений в трехкомпонентных системах локализуются не на сторонах, а непосредственно в области концентрационного треугольника. Для вывода точной расчетной формулы можно рассматривать точки составов тройных соединений в качестве определенной проекции составов более многомерных, четырехкомпонентных систем. При этом необходимо определять следы проекций и в трех других подсистемах такой системы, а уже по этим проекциям (на гранях концентрационного тетраэдра) анализировать количества образуемых коннод и точек их пересечения. Процедура вывода расчетных формул представлялась достаточно трудоемкой и принят упрощенный вариант. Предлагается изменить топологию расположения точек составов всех соединений и вместо треугольника рассматривать окружность, точнее выпуклый m -угольник (m – сумма простых компонентов системы (их 3), двойных и тройных соединений. При таком подходе следует рассматривать пересечение не

коннод, а уже хорд окружности или диагоналей m -угольника. Количество пересечений в данном случае с очевидностью будет больше, чем при топологии треугольника. Однако некоторое увеличение количества точек пересечения остается в рамках решаемой задачи исследования – количество реальных пересечений не должно превышать вычисленного значения.

У выпуклого m -угольника есть ряд замечательных свойств, не зависящих от значения m . В частности, при его разбиении диагоналями, не пересекающимися внутри него, то есть при триангуляции, образуется следующее количество элементарных треугольников:

$$t = m - 2. \quad (30)$$

При этом для триангуляции требуется число диагоналей (l):

$$l = m - 3. \quad (31)$$

Такая триангуляция может быть реализована количеством способов (Z), определяемых выражением [5]:

$$Z = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2m-5)}{(m-1)!} \cdot 2^{m-2}. \quad (32)$$

В случае больших значений m можно применять формулу Стирлинга с учетом чего приближенное значение Z определяется выражением:

$$Z = \frac{2^{m(m-1)}}{(m-1) \cdot [\pi(m-2)]^{0.5}}. \quad (33)$$

Количество пересечений хорд/диагоналей определяется сочетанием из m элементов по четыре (точки концов двух пересекающихся хорд/диагоналей):

$$P = \frac{m!}{4! \cdot m-4!} = \frac{m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdot (m-3)}{24}. \quad (34)$$

Выражение (34) является степенной функцией четвертой степени, быстро возрастающей при увеличении значения m , в частности:

– при $m = 10$ (3 – простых, 6 – двойных и одно тройное соединение) $P = 210$;

– при $m = 11$ (3 – простых, 6 – двойных и 2 тройных соединения) $P = 330$.

Предложенный вариант расчета (34) позволяет оценить и сравнительную кратность усложнения суб-

солидусного строения системы с наличием тройных соединений по отношению к аналогичной, но только с двойными соединениями.

Апробируем полученные формулы для расчетов на примерах конкретных оксидных систем. Пусть требуется сопоставить степень сложности субсолидусного строения систем: I. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и II. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$. По данным [3, 4, 9, 10] в этих системах в субсолидусной области стабильны по шесть двойных соединений, тройных оксидов – нет, в подсистеме $\text{CaO} - \text{MgO}$ двойные соединения не образуются. В первой подсистеме одно из шести двойных соединений находится в подсистеме $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, а пять оставшихся – в подсистеме $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Во второй системе все шесть соединений поровну распределены по подсистемам $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ и $\text{MgO} - \text{TiO}_2$.

Согласно формуле (8) при исследовании субсолидусного строения этих оксидных систем потребуется составить, уравнивать, посчитать значения изменений энергии Гиббса в зависимости от температуры, проанализировать и проверить следующее количество модельных твердофазных реакций (P_I и P_{II} , соответственно):

$$P_I = \frac{1 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 2}{4} = 15, \quad P_{II} = \frac{3 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 4}{4} = 48.$$

Из сравнения значений P_I и P_{II} очевидно, что степень сложности субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ более чем в 2 раза выше. При этом, максимальная сложность ($P_{\max}$) систем с 6 двойными соединениями при равномерном их распределении по всем трем подсистемам, то есть при $n = 2$ для формулы (29):

$$P_{\max} = 0,25 \cdot 4 \cdot 45 + 2 \cdot 5 = 55.$$

Соответственно, сложность субсолидусного строения первой из рассматриваемых подсистем – 27,3 %, а второй – 65,5 % относительно максимально возможной сложности.

Рассмотрим более трудный пример оценки степени сложности двух алюмосиликатных систем с участием оксидов щелочноземельных металлов (MgO и BaO): I. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и II. $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. На первый взгляд системы являются «родственными». Однако согласно [4, 7, 8, 11, 12] в субсолидусной области первой – стабильны 4 двойных и 2 тройных соединения (двойные соединения распределены так: 1 – в подсистеме $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, 1 – в подсистеме $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и 2 – в подсистеме $\text{MgO} - \text{SiO}_2$), а во второй – стабильны 14 двойных и 3 тройных соединения

(двойные соединения распределены так: 1 – в подсистеме $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, 8 – в подсистеме $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ и 5 – в подсистеме $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$). Сначала применим формулу (28), условно принимая, что тройных соединений в системах нет: $P_I = 14$, $P_{II} = 1037$. Как видим, различие в сложности даже в упрощенном случае в 74 раза! При этом максимальные сложности подобных систем можно определить по формуле (29), приняв равномерное распределение двойных соединений по подсистемам (для первой $n = 4/3 \approx 2$, округление до целого в сторону большего числа; для второй: $n = 14/3 \approx 5$):

$$P_{\max I} = 63, \quad P_{\max II} = 1980.$$

Поэтому сложность рассматриваемых систем (без учета наличия тройных соединений) составляет 22,2 % и 52,4 % относительно максимально возможной.

Теперь учтем и наличие тройных соединений и будем применять формулу (30), в которой значение $m_I = 3 + 4 + 2 = 9$, $m_{II} = 3 + 14 + 3 = 20$:

$$P_I = 126, \quad P_{II} = 4845.$$

Фактическое различие P_I и P_{II} показывает, что сложность субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в 38 раз выше, чем системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Безусловно, можно было сделать качественный вывод о большей сложности той или иной из систем путем простого сравнения количества двойных и тройных соединений в этих системах. Однако, в практике исследований субсолидусного строения трехкомпонентных систем встречаются случаи когда невозможно сделать однозначный вывод. В частности, при наличии в одной системе 15 двойных равномерно распределенных по подсистемам соединений и отсутствии тройных соединений, а в другой – 9 равномерно распределенных по подсистемам двойных соединений и одного тройного соединения. В этой ситуации не обойтись без количественной оценки степени сложности субсолидусного строения для адекватного их сопоставления.

Заключение. В заключение отметим, что результаты исследований позволяют получать важные количественные характеристики для оценки степени сложности субсолидусного строения трехкомпонентных систем. Вместе с тем, анализ и установление субсолидусного строения многокомпонентных систем является творческим процессом и не сводится только к количеству моделируемых твердофазных реакций обмена. Для выполнения такого ряда исследований требуется высокая квалификация исполнителя, широ-

кий научний кругозор для мінімізації трудоміжких операцій, чому будуть сприяти і результати нинішньої роботи.

Список литературы

1. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов / [Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П.] – К.: УМКВМОУ, 1992. – 172 с.
2. Логвинков С.М. Основы технологических систем / С.М. Логвинков, О.М. Борисенко. – Харьков: ХНЕУ ім. С. Сузнеця, 2015. – 308 с.
3. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
4. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / С.М. Логвинков – Харьков: ХНЭУ, 2013. – 248 с.
5. Яглом А.М. Неэлементарные задачи в элементарном изложении / А.М. Яглом, И.М. Яглом // Задачи по комбинаторике и теории вероятностей. Задачи из разных областей математики. – М.: Гос. изд. технико-теоретич. лит., 1954. – 543 с.
6. Осипов Н.Н. Теория чисел / Н.Н. Осипов. – Красноярск: СФУ Институт космических и информационных технологий, 2008. – 117 с.
7. Кальцийбариевые оксидные системы и вяжущие материалы на основе их композиций / [Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Миргород О.В. и др.] // Монография. – Харьков: ТОВ «Планета – Принт», 2014. – 273 с.
8. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.
9. Jung I., Decterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃, and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. J. Phys. Equil. and Diff. Vol. 25, Pp. 329-345 (2004).
10. Rouf M.A., Cooper A.H., Bell A.B. A Study of Phase Equilibria in the System CaO-MgO-TiO₂. Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol 68, Pp. 263-267 (1969).
11. Mao H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 89 (1), Pp. 298-308 (2006).
12. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds // Richard C. Ropp. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 1187 p.

References (transliterated)

1. Berezhnoy A. S., Pitak Ya. N., Ponomarenko A. D., Sobol' N. P. Fiziko-khimicheskiye sistemy tugoplavkikh, nemetallicheskih i silikatnykh materialov [Physical and chemical systems of refractory,

nonmetallic and silicate materials]. Kiyev: UMK VO Publ., 1992, 172 p.

2. Logvinkov S. M., Borysenko O. M. Osnovy tehnologichnyh system [Basics of technological systems]. Harkiv: HNEU named after S. Kuznets Publ., 2015, 308 p.
3. Berezhnoy A. S. Mnogokomponentnye sistemy okislov [The multi-component oxide systems]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1970, 544 p.
4. Logvinkov S. M. Tverdogaznye reakcii obmena v tehnologii keramiki [Solid-phase exchange reaction in ceramic technology]. Kharkov, HNJeU named after S. Kuznets Publ., 2013, 248 p.
5. Jaglom A. M., Jaglom I. M. Nejelementarnye zadachi v jelementarnom izlozhenii. Zadachi po kombinatorike i teorii verojatnostej. Zadachi iz raznyh oblastej matematiki [Non-elementary problems in an elementary presentation. Problems in combinatorics and probability theory. Problems from different areas of mathematics]. Moskva, Gostehizdat Publ., 1954, 543 p.
6. Osipov N. N. Teorija chisel [Number theory]. Krasnojarsk: SFU IKIT Publ., 2008, 117 p.
7. Shabanova G. N., Korohodskaya A. N., Mirgorod O. V., Dejneka V. V., Tsapko N. S. Kal'cijbarievye oksidnye sistemy i vjzhushhie materialy na osnove ih kompozicij [Calcium-barium oxide systems and binders based on their compositions]. Har'kov, Planeta-Print Publ., 2014, 273 p.
8. Shabanova G. N. Barijsoderzhashhie oksidnye sistemy i vjzhushhie materialy na ih osnove [Barium-containing oxide systems and binders based on them] Har'kov, NTU «HPI» Publ., 2006, 280 p.
9. Jung I., Decterov S. A., Pelton A. D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃, and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. J. Phys. Equil. and Diff. Vol. 25, Pp. 329-345 (2004).
10. Rouf M. A., Cooper A. H., Bell A. B. A Study of Phase Equilibria in the System CaO-MgO-TiO₂. Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol 68, Pp. 263-267 (1969).
11. Mao H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 89 (1), Pp. 298-308 (2006).
12. Ropp R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Amsterdam, Elsevier Publ., 2013, 1187 p.

Надійшла (received) 28.08.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Логвинков Сергій Михайлович (Логвинков Сергей Михайлович, Logvinkov Sergey Mikhailovich) – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, професор кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності, м. Харків, Україна; тел.: +38(057)758-77-08, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>, e-mail: Ser-gii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Борисенко Оксана Миколаївна (Борисенко Оксана Николаевна, Borisenko Oksana Nikolaevna) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, стар-

ший викладач кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності, м. Харків, Україна; тел.: +38(057)758-77-08, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>, e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua.

Цапко Наталія Сергіївна (Цапко Наталия Сергеевна, Tsapko Nataliia Sergeevna) – кандидат технічних наук, доцент, начальник відділу міжнародного співробітництва та науково-технічної інформації Науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна; тел.: +38(057)702-15-92; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2480-3636>, e-mail: tsapkonatali@gmail.com.

Шабанова Галина Миколаївна (Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Galina Nikolaevna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Nikolaevna) – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Шумейко Віта Миколаївна (Шумейко Вита Николаевна, Shumejko Vita Nikolaevna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0567-0946>; e-mail: shum-vita@ukr.net.

Гапонова Олена Олександрівна (Гапонова Елена Александровна, Gaponova Olena) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», співробітник кафедри інтегровані технології, процеси та апарати; м. Харків, Україна; e-mail: czn.ntu.hpi@ukr.net.

Г.В. ЛИСАЧУК, Р.В. КРИВОБОК, А.В. ЗАХАРОВ, В.В. ВОЛОЩУК, Л.М. ЛИСАЧУК, Є.В. ЧЕФРАНОВ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІНТЕНСИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК НА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ СЛАВСОНІТУ ТА ЦЕЛЬЗІАНУ ПРИ СТВОРЕННІ РАДІОПРОЗОРИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Проведені дослідження стосуються розробки конструкційних радіопрозорих керамічних матеріалів на основі чотирикомпонентної системи $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. У зв'язку з широким використанням на сучасних авіаційних об'єктах засобів радіолокації розробка радіопрозорих обтічників для них є досить важливим і актуальним завданням.

Призначення обтічників – захист антенних пристроїв радіолокаційних станцій від впливу навколишнього середовища в умовах польоту. Виходячи з цього, обтічники повинні задовольняти складному комплексу вимог до аеродинамічних, термічних, радіотехнічних і механічних властивостей. Ці вимоги при надзвукових швидкостях польоту сучасних об'єктів істотно підвищуються, так як покращення аеродинамічних форм, підвищення механічної міцності і термостійкості обтічників суперечить інтересам радіотехніки, приводячи до значного погіршення їх радіопрозорості і до спотворень діаграм спрямованості антен. Наслідком цього є зменшення дальності дії радіолокаційних станцій і серйозні погіршення їх характеристик точності.

Метою проведених досліджень було отримання на основі системи $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ кристалічних фаз славсоніту та цельзіану при знижених температурі та часу синтезу, шляхом введення інтенсифікаторів спікання флюсоуючої та модифікуючої дії.

Досліджено вплив ряду добавок на інтенсифікацію низькотемпературного синтезу славсоніту та цельзіану. Показано позитивний вплив евтектичної добавки системи $\text{SnO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ на отримання щільноспеченого керамічного матеріалу на основі твердих розчинів славсоніту та цельзіану моноклінної сингонії. Встановлено, що за своїми діелектричними властивостями отриманий керамічний матеріал може бути віднесений до конструкційних радіопрозорих матеріалів.

Ключові слова: радіопрозора кераміка, славсоніт, цельзіан, інтенсифікатор спікання, евтектика, діелектрична проникність

Г.В. ЛИСАЧУК, Р.В. КРИВОБОК, А.В. ЗАХАРОВ, В.В. ВОЛОЩУК, Л.Н. ЛИСАЧУК, Е.В. ЧЕФРАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СЛАВСОНИТА И ЦЕЛЬЗИАНА ПРИ СОЗДАНИИ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Проведенные исследования касаются разработки конструкционной радиопрозрачных керамических материалов на основе четырёхкомпонентной системы $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В связи с широким использованием на современных авиационных объектах средств радиолокации разработка радиопрозрачных обтекателей для них является достаточно важной и актуальной задачей.

Назначение обтекателей – защита антенных устройств радиолокационных станций от влияния окружающей среды в условиях полета. Исходя из этого, обтекатели должны удовлетворять сложному комплексу требований к аэродинамическим, термическим, радиотехническим и механическим свойствам. Эти требования при сверхзвуковых скоростях полета современных объектов существенно увеличиваются, так как улучшение аэродинамического форм, повышение механической прочности и термостойкости обтекателей противоречит интересам радиотехники, приводя к значительному ухудшению их радиопрозрачности и к искажениям диаграмм направленности антенн. Следствием этого является уменьшение дальности действия радиолокационных станций и серьезные ухудшения их характеристик точности.

Целью проведенных исследований было получение на основе системы $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ кристаллических фаз славсонита и цельзиана при пониженных температуре и времени синтеза, путем введения интенсификаторов спекания флюсоующих и модифицирующего действия.

Исследовано влияние ряда добавок на интенсификацию низкотемпературного синтеза славсонита и цельзиана. Показано положительное влияние евтектической добавки системы $\text{SnO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ на получение плотноспеченного керамического материала на основе твердых растворов славсонита и цельзиана моноклинной сингонии. Установлено, что по своим диелектрическим свойствам, полученный керамический материал может быть отнесен к конструкционным радиопрозрачным материалам.

Ключевые слова: радиопрозрачная керамика, славсонит, цельзиан, интенсификатор спекания, евтектика, диелектрическая проницаемость

G. LISACHUK, R. KRYVOBOK, A. ZAKHAROV, V. VOLOSHCHUK, L. LISACHUK, E. CHEFRANOV

STUDY OF THE INFLUENCE OF INTENSIFYING ADDITIVES ON LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF SLAVSONITE AND CELZIAN IN THE CREATION OF RADIOTRSPARENT CERAMIC MATERIALS

The studies carried out concern the development of structural radiotransparent ceramic materials based on the four-component system $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Due to the widespread use of radar equipment at modern aviation facilities, the development of radiotransparent fairings for them is a rather important and urgent task.

The purpose of the fairings is to protect the antenna devices of radar stations from environmental influences during flight. Based on this, the fairings

must meet a complex set of requirements for aerodynamic, thermal, radio engineering and mechanical properties. These requirements at supersonic flight speeds of modern objects increase significantly, since the improvement of the aerodynamic shape, the increase in the mechanical strength and thermal stability of the fairings contradicts the interests of radio engineering, leading to a significant deterioration in their radiotransparency and to distortions of antenna directional patterns. The consequence is a decrease in the range of radar stations and serious deterioration in their accuracy characteristics.

The aim of the research was to obtain, on the basis of the BaO–SrO–Al₂O₃–SiO₂ system, crystalline phases of slavsonit and celsian at low temperatures and times of synthesis, by introducing sintering intensifiers with fluxing and modifying action.

The influence of a number of additives on the intensification of the low-temperature synthesis of slavsonit and celsian is investigated. The positive effect of the eutectic additive of the SnO₂–Li₂O system on the preparation of a densely sintered ceramic material based on solid solutions of slavsonit and monoclinic celsian is shown. It has been established that, according to its dielectric properties, the obtained ceramic material can be classified as structural radio-transparent materials.

Keywords: radiotransparent ceramics, slavsonit, celsian, sintering intensifier, eutectic, dielectric constant.

Вступ. У зв'язку з широким використанням на сучасних авіаційних об'єктах засобів радіолокації розробка радіопрозорих обтічників для них є досить важливим і актуальним завданням.

Призначення обтічників – захист антенних пристроїв радіолокаційних станцій від впливу навколишнього середовища в умовах польоту. Виходячи з цього, обтічники повинні задовольняти складному комплексу вимог до аеродинамічних, термічних, радіотехнічних і механічних властивостей. Ці вимоги при надзвукових швидкостях польоту сучасних об'єктів істотно підвищуються, так як покращення аеродинамічних форм, підвищення механічної міцності і термостійкості обтічників суперечить інтересам радіотехніки, приводячи до значного погіршення їх радіопрозорості і до спотворень діаграм спрямованості антен. Наслідком цього є зменшення дальності дії радіолокаційних станцій і серйозні погіршення їх характеристик точності. Особливу роль при цьому відіграють кутові помилки, створювані обтічниками у визначенні лінії пеленга цілі (що є наслідком спотворень діаграм спрямованості), що призводять часто до повного порушення роботи ряду типів радіолокаційних станцій. Тому одним з найважливіших завдань при розробці обтічників є вирішення радіотехнічних питань і, зокрема, досягнення необхідних рівнів радіопрозорості обтічників і зменшення спотворень характеристик випромінювання антен. Ці завдання при необхідності повинні вирішуватися не тільки для фіксованої хвилі, але також для досить широкого діапазону хвиль або для декількох рознесених по частотній шкалі діапазонів.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми. Великі швидкості польоту об'єктів і підвищена маневреність останніх викликають появу значних механічних навантажень на обтічниках, істотний аеродинамічний нагрів їх поверхні (часто до 1000 °C і вище), ерозію за рахунок атмосферних опадів, а в деяких випадках електризацію діелект-

ричної частини обтічників, їх обмерзання. Всі ці фактори повинні враховуватися при вирішенні основного завдання – досягнення необхідних радіотехнічних параметрів обтічників [1].

В результаті огляду виробництва обтічників в Україні та закордоном встановлено, що за керамічною технологією обтічники створюють на основі кварцу, глинозему та алюмосилікатів. Алюмосилікати в свою чергу використовуються наступні: магнію – кордієрит, літію – сподумен, стронцію – славсоніт та барію – цельзіан. Останні два алюмосилікати привернули увагу науковців зовсім недавно, за рахунок комплексу властивостей, здатних зберігати свою сталість при високих температурах (1200–1400 °C) в порівнянні з іншими кристалічними фазами (до 1000 °C) [2].

Найбільш повну інформацію властивостей з точки зору створення радіопрозорих керамічних матеріалів на основі цельзіану (BaAl₂Si₂O₈) та славсоніту (SrAl₂Si₂O₈) викладено в роботі [3]. Для цельзіану температура плавлення – 1760 °C, низькі значення діелектричної проникності 6,5–7 та тангенсу кута діелектричних втрат (1–2)·10⁻⁴. Для славсоніту температура плавлення – 1654 °C, низькі значення діелектричної проникності 6,2–6,8 та тангенсу кута діелектричних втрат (1–3)·10⁻⁴ в широкому температурному та частотному діапазоні.

В переважній більшості наукових статей на тему синтезу цельзіану приводиться склокристалічна технологія його отримання, що потребує утворення розплаву при температурах понад 1800 °C [4] та складний багатогодинний відпал отриманих виробів. Так, наприклад, в роботі [4] для зменшення часу термообробки до складу матеріалу додають оксид стронцію з метою запобігання протікання поліморфних перетворень шляхом утворення твердого розчину. В роботі [5] для зниження температури отримання розплаву хімічний склад матеріалу зміщують зі стехіометричної точки в сторону метасилікату барію Це дозволяє отримати розплав при температурі 1400 °C зі збереженням механічних характеристик та,

як негативним наслідком, супутньої кристалізації метасилікату барію. Отримання кераміки на основі цельзіану шляхом твердофазового синтезу приводиться в роботі [6], де в шихтову суміш барієвмісний компонент вводиться ацетатом барію. Це дозволяє синтезувати цельзіан при температурі 1000 °C, але в гексагональній модифікації, що характеризується підвищеним значенням температурного коефіцієнту лінійного розширення $(45-50) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Найбільш близьким аналогом до отриманого матеріалу є кераміка на основі системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, яка має стабільні діелектричні характеристики в широкому температурному інтервалі. Недоліком є висока температура випалу (1500 °C) та тривалий час випалу – 150 годин [7].

Отже не викликає сумнівів той факт, що розробка нових керамічних радіопрозорих матеріалів із заданими характеристиками, сприятиме науково-технічному прогресу в радіоелектроніці. При цьому перспективним напрямком є дослідження, спрямовані на зменшення енергоємності виробництва та забезпечення високотемпературної стабільності та відтворюваності функціональних властивостей в широкому частотному діапазоні.

Мета і завдання дослідження. Метою проведених досліджень було отримання на основі системи $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ кристалічних фаз славсоніту та цельзіану при знижених температурі та часу синтезу, шляхом введення інтенсифікаторів спікання флюсуючої та модифікуючої дії.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- зробити обґрунтований вибір добавок для низькотемпературного синтезу кристалічних фаз $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ та $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$;
- дослідити вплив інтенсифікаторів спікання та їх кількості на процеси фазоутворення при створенні славсоніто-цельзіанової кераміки;
- дослідити вплив інтенсифікаторів спікання на експлуатаційні характеристики отриманих матеріалів.

Методика проведення експерименту

Рентгенівські дослідження проводили за допомогою автоматизованого рентгенівського порошкового дифрактометру Siemens D500 ($\text{CuK}\alpha 1$ випромінювання). Отримані експериментальні дані обробляли з застосуванням спеціалізованого програмного забезпечення Powder 2. Структуру матеріалів досліджували за допомогою рентгеноспектрального аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕМ Phenom Pro з роздільною здатністю 1 нм). При проведенні дослід-

жень застосовували методи визначення фізико-механічних, та діелектричних властивостей матеріалів у відповідності до відомих інструкцій, технічних умов та діючих стандартів. Експериментальні значення показників знаходили як середнє арифметичне з 3 визначень. Визначення показників уявної щільності, водопоглинання та відкритої поруватості дослідних зразків проводили способом гідростатичного зважування у воді на зразках керамічних матеріалів масою від 5 до 10 г. Насичення зразків водою здійснювали після їх попереднього вакуумування. Вимірювання діелектричної проникності й тангенсу кута діелектричних втрат здійснювали на установці цифровий вимірювач E7-8CLR.

Обґрунтування вибору інтенсифікаторів спікання. До питання вибору інтенсифікаторів спікання підходили з урахуванням кількох факторів:

- це мають бути добавки, що дозволять здійснити задачу зі зниження температури синтезу славсоніту та цельзіану;
- кількість і властивості новоутвореної склофазы мають бути такими, щоб не погіршувати основні характеристики матеріалів – діелектрична проникність та тангенсу кута діелектричних втрат;
- при дотриманні перших двох пунктів синтез кристалічних фаз має пройти в повній мірі в моноклінній сингонії.

При синтезі певних кристалічних фаз підхід до механізмів дії мікродобавок в першу чергу залежить власне від механізму, по якому протікають реакції утворення даних фаз, а це можуть бути тільки, або твердофазовий синтез, або рідкофазовий. Тому й добавки в різних випадках можуть вести себе по різному, особливо в багатокомпонентній системі. На прикладі синтезу славсоніту, температура плавлення якого складає 1654 °C, а початок активного утворення при термообробці 1100 °C, добавки, що не мають евтектик зі складовими синтезу і впливають на кристалізацію (розміри, сингонію, температуру початку і т.д.) справедливо назвати модифікаторами. Добавки, що впливають на синтез шляхом утворення розплаву та відповідають за його активність та геологічні властивості є мінералізаторами.

Було зроблено припущення, що для здійснення поставленої мети найбільш допустимими добавками можуть бути поєднання класичних модифікаторів скла – сполуки лужних металів. Також для цієї мети підходить поєднання оксиду стануму з оксидом літію за рахунок низькотемпературної евтектики.

Одним із критеріїв вибору в якості інтенсифікаторів

фікатору фторидів лужних металів була характеристика властивостей розплаву на їх основі. Як відомо [8], такі розплави є високоактивними, з низькою в'язкістю, тому додавання такого роду інтенсифікаторів навіть в малій кількості є дієвим.

Розгляд фізико-хімічних процесів на діаграмах стану багатокомпонентних систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2$, показав наявність евтектик в інтервалі температур від 450 °C до 700 °C. Згідно роботи, з бази даних схем фазових рівноваг, в системі $\text{SnO}_2-\text{Li}_2\text{O}$ [9] евтектичні склади компонентів, моль.% ($X_{\text{SnO}_2}=0,4$; $X_{\text{Li}_2\text{O}}=0,6$) утворюють розплав в інтервалах температур 600–700 °C.

З урахуванням перелічених факторів в роботі було обрано для вивчення наступні добавки: SnO_2 , Li_2O та евтектичний сплав на їх основі SL, оксид літію вводили карбонатом літію (Li_2CO_3). Оксид стануму має вищу температуру плавлення за температуру плавлення славсоніту та його можна віднести до групи модифікаторів, а оксид літію та евтектична добавка, з нижчими температурами плавлення та відносяться до групи мінералізаторів.

Результати експерименту та їх обговорення

Склад керамічної маси, ґрунтуючись на попередніх дослідженнях [10], відповідав відношенню кристалічних фаз славсоніту та цельзіану, як 3:1 в готовому матеріалі. Добавки вносили в шихту в кількості 0,5, 1 та 1,5 мас. % понад 100 мас.%, зразки формували методом напівсухого пресування у вигляді таблеток з діаметром 25 мм та висотою 5 мм. Випал проводили при температурах 1250, 1300 та 1350 °C з витримкою при максимальній температурі в 2 години. Оцінку впливу добавок на спікання вивчали на основі даних водопоглинання, уявної густини та відкритої поруватості (див. таб. 1 та рис. 1).

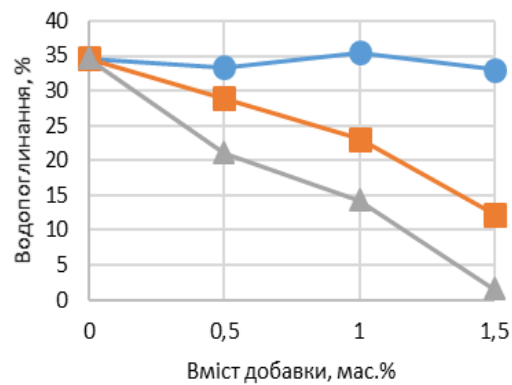
Отримані результати випалених зразків при температурі 1250 °C вказують на те, що найкращою, з точки зору інтенсифікації спікання, є евтектична добавка на основі оксидів літію і стануму. Оксиду літію зі збільшенням його вмісту незначно знижує водопоглинання, лише при кількості 1,5 мас. % спостерігається значне зниження до 1,55 %.

При температурі 1300 °C характер дії добавок на зразки фактично не змінився, відсутність водопоглинання не фіксується, хоча вже при вмісті 1 мас.% евтектичної добавки воно становить 1,25 %. Цікавим фактом є те, що при наступному збільшенні добавки SL на 0,5 мас. % водопоглинання починає підвищуватись, що можливо пояснити збільшенням сферичних пор.

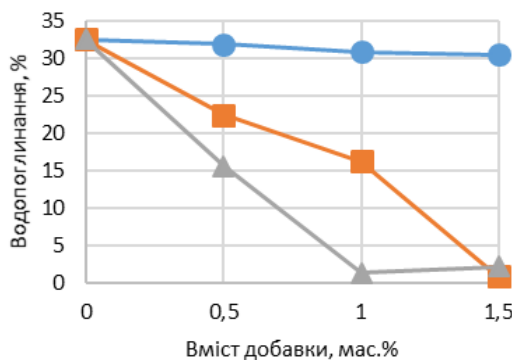
Таблиця 1 – Вплив мінералізуючих добавок та їх кількості на властивості композиції оптимального складу випалених при різних температурах

Добавка	Кількість добавки в мас. %	Водопоглинання W, %	Відкрита поруватість П, %	Уявна густина, кг/м ³
Температура випалу 1250 °C				
—	—	34,62	42,04	1380
SnO_2	0,5	33,41	40,57	1380
	1	35,48	42,15	1350
	1,5	33,06	40,44	1390
Li_2O	0,5	28,93	39,72	1560
	1	23,08	34,32	1690
	1,5	12,3	26,63	2460
SL	0,5	21,02	35,89	1940
	1	14,24	30,45	2430
	1,5	1,55	3,74	2740
Температура випалу 1300 °C				
—	—	32,53	41,51	1450
SnO_2	0,5	31,86	41,21	1470
	1	30,88	40,22	1480
	1,5	30,51	40,00	1490
Li_2O	0,5	22,4	36,66	1860
	1	16,19	33,48	2350
	1,5	0,83	2,05	2800
SL	0,5	15,57	33,16	2420
	1	1,25	3,12	2840
	1,5	2,08	5,18	2830
Температура випалу 1350 °C				
—	—	31,04	40,22	1480
SnO_2	0,5	28,35	38,17	1530
	1	26,74	37,18	1580
	1,5	20,39	35,89	2000
Li_2O	0,5	14,63	31,80	2470
	1	2,51	6,41	2900
	1,5	0	0,00	2940
SL	0,5	7,3	17,15	2670
	1	0	0,00	3070
	1,5	1,16	3,10	3040

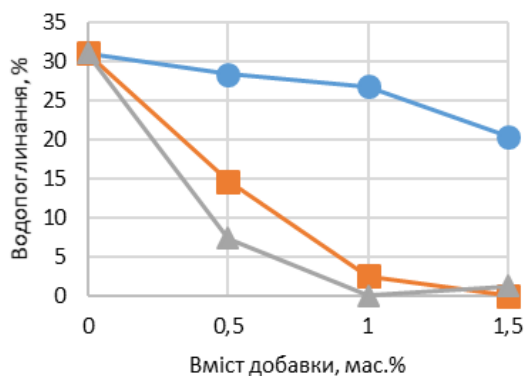
При температурі 1350 °C характер дії добавок на зразки знову подібний до дії при нижчих температурах, з незначним загальним зниженням водопоглинання. Відсутність водопоглинання спостерігається при вмісті 1 мас. % добавки SL та при 1,5 мас. % оксиду літію.



а)



б)

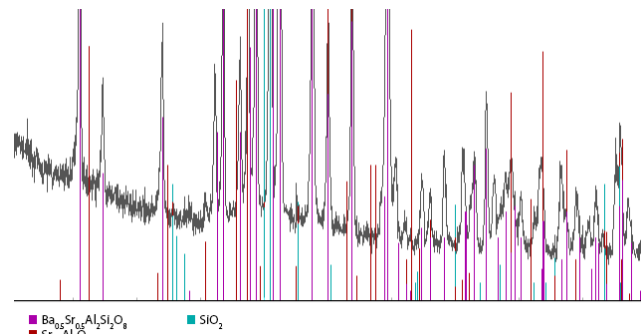


в)

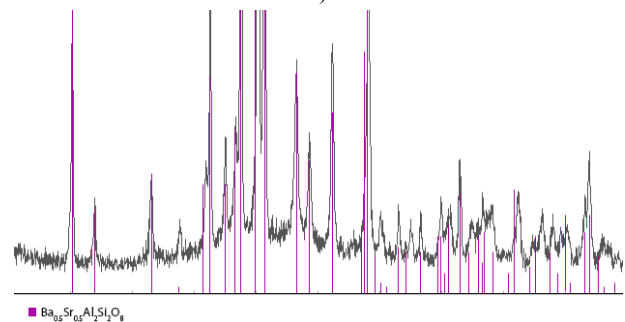
● – SnO₂, ■ – Li₂O ▲ – SL

Рисунок 1 – Вплив мінералізуючих добавок та їх кількості на водопоглинання зразків випалених при різних температурах: а) 1250 °C, б) 1300 °C та в) 1350 °C

Ступінь впливу найефективнішої добавки на процеси фазоутворення було досліджено за допомогою рентгено-фазового аналізу. Для цього було обрано рентгенограми зразків, випалені при дослідних температурах 1250 та 1350 °C, з вмістом добавки SL у кількості 1 мас.%, результати приведені у вигляді рентгенограм, рис. 2



а)



б)

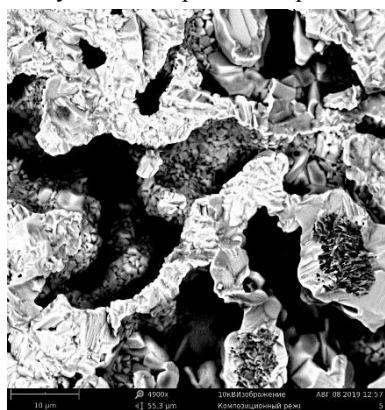
Рисунок 2 – Рентгенівський аналіз зразків:
а – випалених при 1250 °C; б – 1350 °C

Результати рентгено-фазового аналізу свідчать про повне протікання реакцій синтезу славсоніту та цельзіану при температурі 1350 °C (рис. 2, б). Тоді як при температурі синтезу 1250 °C спостерігаються сировинні (SiO₂) та проміжні (Sr_{0.2}Al₂O₃) кристалічні фази (рис. 2, а). Ці дані підтверджують ефективність евтектичної добавки, що виражено у зниженні температури синтезу необхідних кристалічних фаз з 1550 °C до 1350 °C.

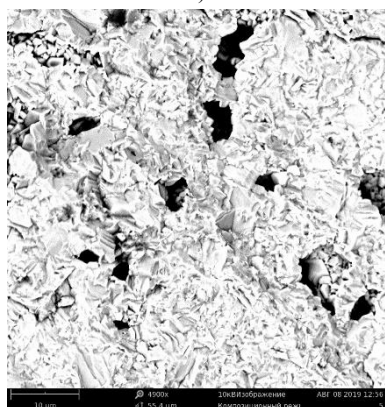
Результати скануючої електронної мікроскопії свідчать про наявність пор розміром, що зі збільшенням температури випалу зменшуються. Так, при температурі випалу 1250 °C, розмір пор складає 10–20 мкм, в матеріалі, що випалений при температурі 1300 °C, від 5 до 10 мкм, а після випалу при 1350 °C, поодинокі пори розміром до 5 мкм. Сам матеріал демонструє високу щільність довільно переплетених кристалічних новоутворень пластинчатого виду, які за даними РФА ідентифіковані як твердий розчин складу Ba_{0.5}Sr_{0.5}Al₂Si₂O₈. Розміри кристалічних новоутворень коливаються від 2×5 мкм до 3×8 мкм. На мікрознімку матеріалу, випаленого при температурі 1250 °C (рис. 3, а), поміж кристалічних новоутворень славсоніт-цельзіанового складу зустрічаються дрібнопризматичні кристали Sr_{0.2}Al₂O₃.

Діелектричні характеристики отриманого матеріалу знаходяться в межах вимог, що висуваються до радіопрозорих матеріалів. Так діелектрична

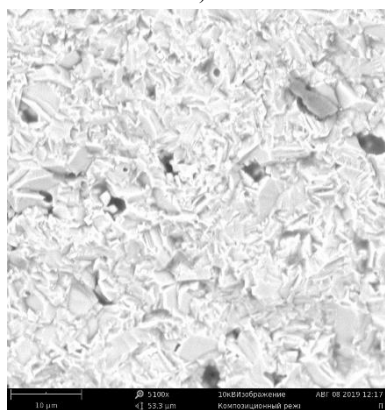
проникність зразка з 1 мас. % добавки SL становить 6,2, а тангенс кута діелектричних втрат – 0,0083.



a)



6)



B)

Рисунок 3 – Структура зразків з добавкою 1 мас. % SL випалених при різних температурах: а) 1250 °C, б) 1300 °C та в) 1350 °C

Позитивний ефект при введенні другого дво-
валентного катіона, зокрема оксиду барію до
славсонітового складу проявляється за даними авторів
[11] в ослабленні роста діелектричної проникності
при збільшенні температури. Тому можна вважати,
що отримання термічно стабільних твердих розчинів
славсоніт-цельзіанового складу сприятиме
підвищенню сталості діелектричних характеристик
при експлуатації об'єктів в умовах високих темпе-

ратурних навантажень, що в кінцевому рахунку забезпечить надійне керування літальним апаратом та захист радіоантен.

Висновки

Таким чином, в результаті проведених експериментальних досліджень отримані матеріали славсоніт-цельзіанового складу. Даного ефекту вдалося досягти, шляхом вибору ефективної інтенстифікуючої добавки та її кількості на основі легкоплавкої евтектики в системі $\text{SnO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. Керамічний матеріал характеризується високою щільністю, міцністю та задовольняє вимоги, що висуваються до електрофізичних характеристик радіопрозорих матеріалів. Результати досліджень дозволяють встановити оптимальний склад композицій та умови випалу, які дозволяють отримати матеріали з мінімальною кількістю домішкових фаз та комплексом оптимальних експлуатаційних властивостей.

Список літератури

1. В.А. Каплун. Обтекатели антенн СВЧ (радиотехнический расчет и проектирование). М., «Сов. радио», 1974, 240 с.
2. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / [Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 72–79.
3. Influence of complex activators of sintering on creating radiotransparent ceramics in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / [G. Lisachuk, R. Kryvobok, A. Zakharov et. al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 1(6). – P. 10–15.
4. Sung Y.-M. Mechanical properties of off-stoichiometric celsian glass-ceramics / Y.-M. Sung // Journal of Materials Science Letters. – 1999. – Vol 18, Is-sue 15. – P. 1229–1232
5. R.A. McCauley, Polymorphism and dielectric electric properties of Ba- and Sr-containing feldspars, J. Mater. Sci., № 35, p. 3939–3942, 2000.
6. Y.-M. Sung, S. Kim, Mechanical properties of off-stoichiometric $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ glass-ceramics, J. Mater. Sci., № 18, p. 1657–1660, 1999.
7. L. Zhien, H. Ying, Y. Jianjun, Study of the preparation process for $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powders by a two-step method, J. Mater. Sci., № 30, p. 405–409, 1995.
8. Пат. 5695725 США, Int. Cl. B 64 C 1/10. Metod of preparing monoclinic $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ / Inna G. Talmy, Deborah A. Haught; заявник та патентоутримувач The United States of America as represented by the Secretary of the Navy. – заяв. 18.07.1989; опубл. 09.12.1997. – 4 с.
9. Шестаков И. Я. Использование фторсодержащих минерализаторов в силикатных системах [Текст] / И. Я. Шестаков, Э. М. Никифорова, Р. Г. Еромасов, Т. В. Стушко, О. В. Раева, // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №. 1. – С. 235 – 243.
10. Martel, L. C. System System $\text{Li}_2\text{SnO}_3\text{-Li}_2\text{O}$. 1:1 = Li_2SnO_3 ; 4:1 = Li_8SnO_6 ; composite [Електронний ресурс] : Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems NIST Standard Reference Database 31 vol. 01 / L. C. Martel, R. S. Roth – fig. 09191, 1981 – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) : кольор. ; 12 см. – (ACerS-NIST Phase

Equilibria Diagrams CD-ROM Database v. 3.1.0, 2006). – Систем. вимоги : 128 Mb RAM ; 200 Mb available HDD ; CD-ROM Windows 98/Me/2000/NT/XP. – Назва з титул. екрану.

11. Особливості синтезу радіопрозорих керамік із заданими радіофізичними властивостями / [Г.В. Лісачук, Р.В. Кривобок, О.Ю. Федоренко та ін.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А.С. БЕРЕЖНОГО». – 2014. – № 114. – С. 133 – 144. –Бібліогр.: назв. – ISSN 2225-7748.
12. Технология эмали и защитных покрытий : учебное пособие / Л.Л. Брагина [и др.]; ред.: Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин; Харьковский политехнический ин-т, нац. техн. ун-т, ЮРГТУ (НПИ). – Харьков : НТУ «ХПИ», 2003.

References (transliterated)

1. V.A. Kaplun. Obtekateli antenn SVCH (radiotekhnicheskii raschet i proektirovaniye). M., «Sov. radio», 1974, 240 s.
2. Perspektivnyye radioprozrachnyye keramicheskiye materialy dlya raketnoy i kosmicheskoy tekhniki / [G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, A.V. Zakharov i dr.] // Visnik NTU «KHPÍ». – 2014. – № 28 (1071). – (Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia). – S. 72–79.
3. Influence of complex activators of sintering on creating radiotransparent ceramics in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / [G. Lisachuk, R. Kryvobok, A. Zakharov et. al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 1(6). – P. 10–15.
4. Sung Y.-M. Mechanical properties of off-stoichiometric celsian glass-ceramics / Y.-M. Sung // Journal of Materials Science Letters. – 1999. – Vol 18, Is-sue 15. – P. 1229–1232
5. R.A. McCauley, Polymorphism and dielectric electric properties of Ba- and Sr-containing feldspars, J. Mater. Sci., № 35, p. 3939–3942, 2000.
6. Y.-M. Sung, S. Kim, Mechanical properties of off-stoichiometric $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ glass-ceramics, J. Mater. Sci., № 18, p. 1657–1660, 1999.
7. L. Zhien, H. Ying, Y. Jianjun, Study of the preparation process for

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powders by a two-step method, J. Mater. Sci., № 30, p. 405–409, 1995.

8. Pat. 5695725 CIIA, Int. Cl.6 B 64 C 1/10. Metod of preparing monoclinic $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ / Inna G. Talmy, Deborah A. Haught; zaiavnyk ta patentoutrymuvach The United States of America as represented by the Secretary of the Navy. – zaiav. 18.07.1989; opubl. 09.12.1997. – 4 c.
9. Shestakov I. YA. Ispol'zovaniye ftorsoderzhashchikh mineralizatorov v silikatnykh sistemakh [Tekst] / I. YA. Shestakov, E. M. Nikiforova, R. G. Yeromasov, T. V. Stupko, O. V. Rayeva, // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. – 2013. – № 1. – S. 235 – 243.
10. Martel, L. C. System System $\text{Li}_2\text{SnO}_3\text{-Li}_2\text{O}$. 1:1 = Li_2SnO_3 ; 4:1 = Li_8SnO_6 ; composite [Elektronnyy resurs] : Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31 vol. 01 / L. C. Martel, R. S. Roth – fig. 09191, 1981 – 1 elektron. opt. dysk (CD-ROM) : kol. or. ; 12 sm. – (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v. 3.1.0, 2006). – System. vymohy : 128 Mb RAM ; 200 Mb available HDD ; CD-ROM Windows 98/Me/2000/NT/XP. – Nazva z tytul. ekranu.
11. Osoblyvosti syntezu radioprozoroyi keramiky iz zadanymy radiofizychnymy vlastyvostyamy / [H.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, O.YU. Fedorenko ta in.] // Zb. nauk. pr. PAT «UKRNDI VOHNETRYVIV IM. A.S. BEREZHNOHO». – 2014. – № 114. – S. 133 – 144. –Bibliogr.: nazv. – ISSN 2225-7748.
12. Tekhnologiya emali i zashchitnykh pokrytiy : uchebnoye posobiye / L.L. Bragina [i dr.]; red.: L.L. Bragina, A.P. Zubekhin; Khar'kovskiy politekhnicheskii in-t, nats. tekhn. un-t, YURGTU (NPI). – Khar'kov : NTU «KHPÍ», 2003.

Надійшла (received) 24.09.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лісачук Георгій Вікторович (Лисачук Георгий Викторович, Lisachuk Georgiy) – доктор технічних наук, професор, завідувач науково-дослідної частини НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7157-9115>; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua

Кривобок Руслан Вікторович (Кривобок Руслан Викторович, Kryvobok Ruslan) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2334-4434>; e-mail: krivobok491@gmail.com

Захаров Артем Вячеславович (Захаров Артем Вячеславович, Zakharov Artem) – кандидат технічних наук, заступник завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0120-8263>; e-mail: zakharovartem@gmail.com

Волощук Валентина Василівна (Волощук Валентина Васильевна, Voloshchuk Valentyna) – аспірант кафедри кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2120-3088>; e-mail: valenty93vol@gmail.com

Лісачук Лідія Миколаївна (Лисачук Лидия Николаевна, Lisachuk Lidiia) – доцент кафедри природничих наук НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua

Чефранов Євген Вікторович (Чефранов Евгений Викторович, Chefranov Yevhen) – аспірант кафедри кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7315-7285>; e-mail: eugene@chefranov.name.

А.Б. ГРИГОРОВ, К.В. ШЕВЧЕНКО, І.В. СІНКЕВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОГО ВПЛИВУ НА МЕТАЛ ШИРОКОЇ ПАЛИВНОЇ ФРАКЦІЇ, ОТРИМАНОЇ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

Наведено дослідження корозійного впливу на метал (мідну пластину) широкої паливної фракції (ШПФ) - рідкого продукту термічної деструкції вторинної сировини, виготовленої з поліетилену низького тиску (ПЕНТ) при температурах до 380°C та тиску 0,12-0,15 МПа. Визначення корозійного впливу на мідну пластину ШПФ здійснювалося у відповідності до стандарту ASTM D 130-10 при температурі 50°C впродовж 120 хвилин як для зневодненої проби ШПФ, так і у присутності 1% води. Встановлено, що мідні пластини, які перебували у ШПФ та ШПФ + 1% води при візуальній оцінці мали світло-оранжевий колір, близький до кольору вихідної пластини. Це, у свою чергу, свідчить про те, що досліджувані проби ШПФ витримали випробування, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до легкого потьмяніння, клас 1.a. Також, разом з дослідженням у стандартних умовах визначався корозійний вплив на мідну пластину продуктів згоряння ШПФ при різних температурах при яких було встановлено, що в інтервалі температур 180-230°C поверхня мідної пластини набуває блідно-ліловий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до помірного потьмяніння, клас 2.b; при температурах 230-290° поверхня мідної пластини вже має сріблястий колір, а корозійний вплив на мідну пластину відповідає помірному потьмянінню, клас 2.d. Отже, при впливі продуктів згоряння ШПФ на мідну пластину відбувається лише киснева корозія, що зумовлена присутністю кисню у зоні розташування мідної пластини та температурою продуктів згоряння. Таким чином, було зроблено висновок про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, що робить її придатною для застосування як дешевого компонента моторних, пічних та котельних палив, поліпшуючого їх експлуатаційні властивості (наприклад, зниження вмісту сірки).

Ключові слова: широка паливна фракція, корозія, вторинна сировина, полімери, деструкція, мідна пластина, продукти згоряння, корозійно-активні елементи, окиснення.

A. GRIGOROV, K. SHEVCHENKO, I. SINKEVICH

INVESTIGATION OF CORROSIVE EFFECT ON METAL OF A BROAD FUEL FRACTION OBTAINED FROM SECONDARY POLYMER RAW MATERIAL

A research of the corrosion effect on the metal (copper plate) of a broad fuel fraction (FPF) - a liquid product of thermal destruction of secondary raw materials made of low pressure polyethylene (LDPE) at temperatures up to 380 ° C and a pressure of 0,12-0,15 MPa. is conducted. Determination of the corrosion effect on the copper FFT plate was carried out in accordance with the standard ASTM D 130-10 at a temperature of 50 ° C for 120 minutes for both the dehydrated FFT sample and in the presence of 1% water. It was found that the copper plates, which were in the FFT and FFT + 1% water in the visual evaluation, had a light orange color, close to the color of the original plate. This, in turn, indicates that the investigated FFT samples have withstood the test, and the corrosive effect on the copper plate can be attributed to a slight fading, class 1.a. Also, together with the study under standard conditions, the corrosion effect on the copper plate of the products of combustion of FFT at different temperatures at which it was found that in the temperature range 180-230 ° C the surface of the copper plate becomes pale purple, and the corrosion effect on the copper plate can be attributed to moderate dimming, class 2.b; at temperatures of 230-290 ° the surface of the copper plate already has a silver color, and the corrosive effect on the copper plate corresponds to a moderate blackout, class 2.d. Therefore, when the combustion products of the FFT on the copper plate only oxygen corrosion occurs, which is due to the presence of oxygen in the area of the copper plate and the temperature of the combustion products. Thus, it was concluded that there is no corrosive elements in the FFT, which makes it suitable for use as a cheap component of motor, furnace and boiler fuels, improving their performance (e.g., reducing sulfur content).

Keywords: broad fuel fraction, corrosion, secondary raw materials, polymers, destruction, copper plate, combustion products, corrosion-active elements, oxidation.

Постановка проблеми. Основним пріоритетним напрямком Енергетичної стратегії України є підвищення конкурентоспроможності товарів вітчизняного виробництва, зокрема це стосується нафтопродуктів, що виробляються на підприємствах нафтопереробної галузі України [1]. Цього можна досягти поступовим збільшенням обсягів виробництва нафтопродуктів з одночасним зниженням їх собівартості, що в умовах жорсткого дефіциту нафтової сировини можливе реа-

лізувати лише за рахунок залучення вторинної сировини, зокрема твердих побутових відходів, представлених різними полімерами. При цьому, слід враховувати те, що практичне застосування продуктів, отриманих з такої специфічної сировини, передбачає всебічне дослідження їх властивостей, які повинні бути не гіршими ніж властивості продуктів, отриманих з нафтової сировини.

Аналіз останніх джерел. Зазначимо, що серед полімерних відходів, які сьогодні накопичуються на

© А.Б. Григоров, К.В. Шевченко, І.В. Сінкевич, 2020

різних полігонах і сміттєзвалищах України, наймасовішим є поліетилен низького та великого тиску (ПЕНТ та ПЕВТ), кількість якого складає понад 30% від загальної кількості вторинної полімерної сировини [2]. Зважаючи на його значну кількість та незначну вартість, його можна розглядати як найбільш перспективну сировину для переробки.

До числа основних технологій, які сьогодні досить успішно застосовуються при переробці вторинної полімерної сировини в компоненти різних видів палив, відноситься термічна деструкція [3-6].

Метою роботи є: дослідження корозійного впливу на метал (мідну пластину) широкої паливної фракції, отриманої з вторинної поліетиленової сировини.

Корозійний вплив на метал, зокрема мідну пластину, відноситься до числа найбільш важливих показників якості, моторних і пічних палив, визначення якого регламентовано нормативно-технічною документацією (ДСТУ, ТУ) на паливо. Від нього залежить надійна експлуатація трубопроводів, резервуарів та власне двигуна і апаратури паливної системи [7, 8]. Це, насамперед, пов'язане з вмістом у паливі корозійно-активних сполук сірки, хлору, органічних кислот

[9, 10]. Так, наприклад, товарні моторні та пічні палива у відповідності до вимог ДСТУ/ТУ повинні витримувати дослідження на мідній пластинці (відсутність або незначне зміння кольору мідної пластини). Але при компаундуванні нафтових палив з компонентами, отриманих з вторинної сировини, вміст сірки може збільшуватися, що зумовлює необхідність визначати корозійний вплив на мідну пластину для кожного нового компонента.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження корозійного впливу на мідну пластину була обрана широка паливна фракція (ШПФ), отримана при проведенні термічної деструкції ПЕНТ в апараті реакторного типу, при температурі до 380°C та тиску у межах 0,12-0,15 МПа. Структурна схема отримання ШПФ, яка мала межі википання 90-360°C та безпосередньо або при її поділу на більш вузькі фракції, може бути використана як компонент моторних, пічних та котельних палив, наведено на рис. 1.

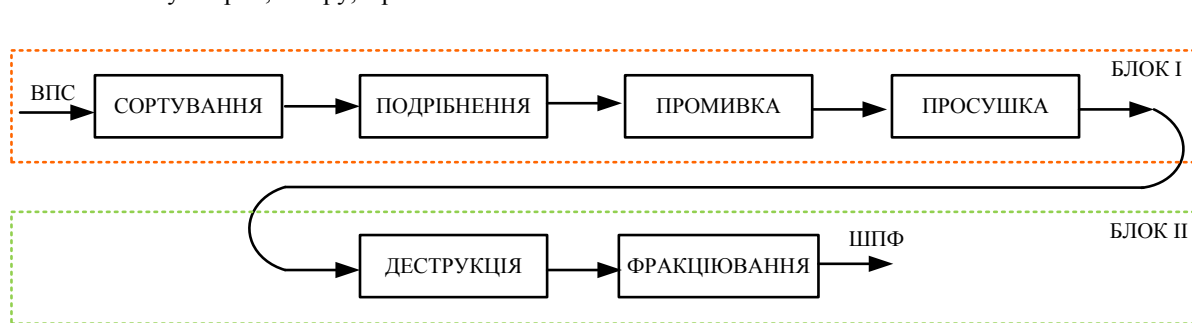


Рисунок 1 – Структурна схема отримання широкої паливної фракції (ШПФ)

За схемою, наведеною на рис. 1, усі технологічні операції можна поєднати до блоків, від яких в певній мірі залежать експлуатаційні властивості кінцевого продукту – ШПФ. Відомо, що у побутових виробках з ПЕНТ повністю відсутня сірка та хлор, що робить їх дуже цінною сировиною для виробництва компонентів палив. Але ці корозійно-активні сполуки можуть потрапляти до ВПС, що представлена ПЕНТ у вигляді забруднюючих домішок при тривалому зберіганні або на стадії сортування, де до ВПС, наприклад, потрапляють вироби з полівінілхлориду (ПВХ). Тому, для зниження корозійного впливу на метал блок технологічних стадій (I) є важливішим ніж блок технологічних стадій (II), від якого головним чином залежить масовий вихід цільового продукту та властивості, які визначають температурні межі його википання.

Визначення корозійного впливу на мідну пластину ШПФ, здійснювалося у відповідності до стандарту ASTM D 130-10 при температурі 50°C впродовж 120 хвилин. Дослідження проводилися як в зневодненій пробі ШПФ, так і у присутності 1% води. Це пов'язано з тим фактом, що присутність води, особливо при наявності у паливі органічних кислот, значно підсилює корозійні процеси [11]. Результати проведених досліджень у вигляді знімків мідних пластин до та після витримання у ШПФ та ШПФ + 1% води, наведені на рис. 2.

Проведені дослідження показали (див. рис. 2), що мідні пластини, які перебували у ШПФ та ШПФ + 1% води при візуальній оцінці, мали світло-оранжевий колір, близький до кольору вихідної пластини. Тобто досліджувані проби ШПФ витримали ви-

пробування, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до легкого потьмяніння, клас 1.a.

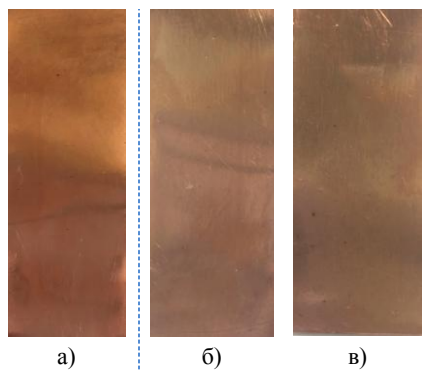


Рисунок 2 – Знімки мідних пластин:
а) вихідна; б) після перебуванні у фракції;
в) після перебуванні у фракції у присутності 1% мас. води

Відомо, що наявність незначної кількості корозійно-активних елементів, яка не викликає корозію мідної пластини при дослідженні рідкого палива в стандартних умовах, здатна викликати сильне корозійне руйнування металевих конструкцій систем очищення димових газів, знаходячись у продуктах згоряння палива. Причому, корозійний вплив корозійно-активних елементів значно підсилюється внаслідок високих температур та присутності водяних парів [12].

Тому, наступним етапом у дослідженні було визначення корозійного впливу на мідну пластинку продуктів згоряння ШПФ у лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 3.

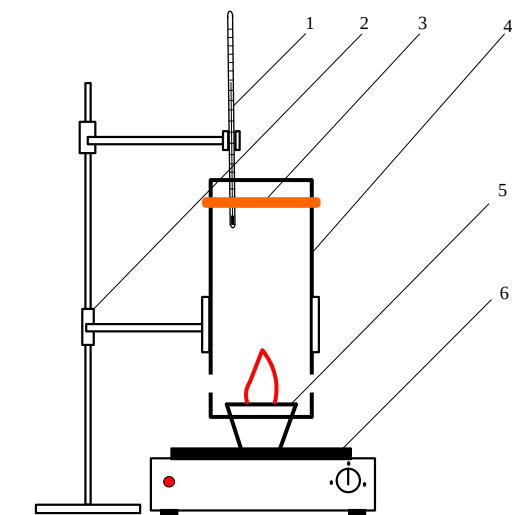
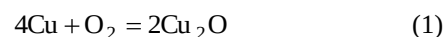


Рисунок 3 – Схема лабораторної установки, що застосовувалася для дослідження корозійного впливу продуктів згоряння:

1 – термометр; 2 – штатив; 3 – мідна пластинка; 4 – кварцова трубка; 5 – тигель; 6 – електрична плита

Дослідження проводилося у наступний спосіб: у фарфоровий тигель (5), який розташовувався на електричній плитці (6), заливалося 30 см³ ШПФ, після цього вмикали нагрів електроплитки (6), а після прогріву проби до 100°C її підпалювали. Після цього, зверху на тигель опускалася перфорована з одного краю кварцова трубка (4), яка використовувалася для створення направленного потоку продуктів згоряння ШПФ. Перфорація забезпечувала доступ повітря у зону згоряння, тим самим підтримуючи процес. Зверху кварцової трубки на відстані 30 см від зони згоряння ШПФ, у спеціальних прорізах розташовувалася мідна пластинка (3). Для контролю температури продуктів згоряння біля мідної пластини використовувався термометр ТН-7 (1), який був закріплений як і кварцова трубка на штативі (2).

При проходженні продуктів згоряння ШПФ біля мідної пластинки відбувалося окисдування її поверхні за наступним механізмом [13]:



Цей процес протікає при нестачі кисню в зоні розташування мідної пластинки, яка виникає при русі продуктів згоряння ШПФ по кварцовій трубці.

При цьому, було встановлено, що в залежності від температури продуктів згоряння ШПФ відбувається зміна кольору мідної пластини (див. рис. 4). В інтервалі температур 180-230°C (див. рис. 4, б) поверхня мідної пластини набуває блідно-ліловий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до помірного потьмяніння, клас 2.b.

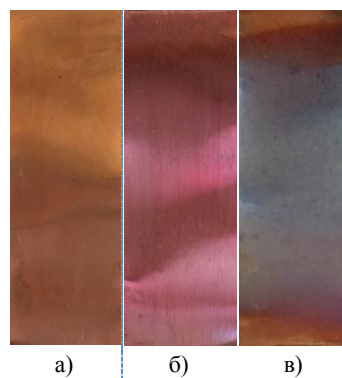


Рисунок 4 – Знімки мідних пластин: а) вихідна; б) після впливу продуктів згоряння при 180-230°C;
в) після впливу продуктів згоряння при 230-290°C

Але в інтервалі температур 230-290°C (див. рис. 4, в) поверхня мідної пластини набуває сріблястий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна також віднести до помірного потьмяніння, клас 2.d.

Зважаючи на отримані результати, слід зауважити, що при впливі продуктів згоряння ШПФ на мідну пластину, відбувається лише киснева корозія, що зумовлена присутністю кисню у зоні розташування мідної пластини та температурою продуктів згоряння. Це, у свою чергу, свідчить про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, отриманої з вторинної полімерної сировини, яка представлена виробами з ПЕНТ.

Висновки. Проведені дослідження показали, що ШПФ, отримана з вторинної полімерної сировини в стандартних умовах, витримує дослідження на мідній пластинці. Тобто, навіть у присутності 1% води при візуальній оцінці зумовлює лише легке потьмяніння мідної пластинки, що відповідає класу 1.a. При цьому, продукти згоряння ШПФ викликають помірне потьмяніння мідної пластинки, яке в залежності від їх температури відповідає класу 2.b (180-230°C) або класу 2.d (230-290°C).

Отримані результати свідчать про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, а значить, за цим показником, вона може застосовуватися у якості компонентів моторних, пічних та котельних палив, що у свою чергу дозволить збільшити обсяги їх виробництва, поліпшити їх властивості (за рахунок зниження вмісту сірки) та знизити їх собівартість.

Список літератури

1. Енергетична стратегія України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність», схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р. – 66с.
2. Потенціал в отходах: анализ рынка полимеров ПЭ Украины. Официальный сайт компании Pro-Consulting : [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pro-consulting.ua/pressroom/potencial-v-othodah-analiz-rynka-polimerov-pe-ukrainy>.
3. Ruban M. Investigation of Performance Analysis and Emission Characteristics of Waste Plastic Fuel / M. Ruban, S. Ramasubramanian, R. Pugazhenthii // Materials Science and Engineering. – 2017. - № 183. – pp. 1-7.
4. Ratnasari D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils / D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. -2017. -№ 124. – pp. 631-637.
5. Miteva Karmina. Catalytic pyrolysis of waste plastic into liquid fuel. / Karmina Miteva, Slavčo Aleksovski, Gordana Bogoeva-Gaceva // ZASTITA MATERIJALA. – 2016. - №57. – pp. 600-604.
6. Grigorov A. Possibility of Producing Plastic Lubricants by Thermal Destruction of Solid Domestic Wastes [electronic resource] / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62. – Issue 1. – pp. 195-199. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2020/03/PC-X-2019_Grigorov-220_rev1.pdf
7. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine

- parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition /B.Singha, JohnKorsta, Y.C.Sharmaa //Renewable and Sustainable Energy Reviews.- 2012. - Volume 16. - Issue 5. – pp. 3401-3408.
8. Ziolkowska Monika. Corrosiveness of fuels during storage processes [electronic resource] / Monika Ziolkowska, Dorota Wardzińska // Intech Open. - 2018. – Access mode: <https://www.intechopen.com/books/storage-stability-of-fuels/corrosiveness-of-fuels-during-storage-processes>
9. Тимохова О.М. Влияние сернистых соединений топлива на коррозионный износ деталей машин / О.М. Тимохова, Р.С. Тимохов //Воронежский научно-технический вестник. - 2014. - № 3. - С. 122–126.
10. Бердникова Г.Г. Влияние хлорид-ионов на коррозионную стойкость нержавеющей хромоникелевой стали в разбавленных сернокислых растворах / Г.Г. Бердникова, М.П. Михеева // Вестник ТГУ. – 2014. - Т.19. - Вып.1. – С. 149-152.
11. Яновский Л.С. Основы химмотологии : [учебник] /Л.С. Яновский, А.А. Харин, В.И. Бабкин. – М.- Берлин: Директ-Медия, 2016. – 482с.
12. Филиппук А.Н. Высокотемпературная коррозия при сжигании водомазутной эмульсии / А. Н.Филиппук // Инженерні науки. – 2016. - № 1 (14). – С. 262-273.
13. Румянцева, В.Е. Процессы коррозионной деструкции и защиты металлов: [учебное пособие] / В.Е. Румянцева. – Иваново: ИВГПУ, 2016. – 156 с

References (transliterated)

1. Enerhetychna stratehiya Ukrainy na period do 2035 roku «Bezpeka, enerhoefektyvnist, konkurentospromozhnist», skhvaleno rozporядzhenniam Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 18 serpnia 2017 r. № 605-r. – 66s.
2. Potentsial v otkhodakh: analiz rynku polimerov PE Ukrainy. Ofitsial'nyy sayt kompanii Pro-Consulting : [Elektronnyy resurs]. Rezhim dostupa: <https://pro-consulting.ua/pressroom/potencial-v-othodah-analiz-rynka-polimerov-pe-ukrainy>.
3. Ruban M. Investigation of Performance Analysis and Emission Characteristics of Waste Plastic Fuel / M. Ruban, S. Ramasubramanian, R. Pugazhenthii // Materials Science and Engineering. – 2017. - № 183. – pp. 1-7.
4. Ratnasari D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils / D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. -2017. -№ 124. – pp. 631-637.
5. Miteva Karmina. Catalytic pyrolysis of waste plastic into liquid fuel. / Karmina Miteva, Slavčo Aleksovski, Gordana Bogoeva-Gaceva // ZASTITA MATERIJALA. – 2016. - №57. – pp. 600-604.
6. Grigorov A. Possibility of Producing Plastic Lubricants by Thermal Destruction of Solid Domestic Wastes [electronic resource] / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62. – Issue 1. – pp. 195-199. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2020/03/PC-X-2019_Grigorov-220_rev1.pdf
7. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition /B.Singha, JohnKorsta, Y.C.Sharmaa //Renewable and Sustainable Energy Reviews.- 2012. - Volume 16. - Issue 5. – pp. 3401-3408.
8. Ziolkowska Monika. Corrosiveness of fuels during storage processes [electronic resource] / Monika Ziolkowska, Dorota Wardzińska // Intech Open. - 2018. – Access mode: <https://www.intechopen.com/books/storage-stability-of-fuels/corrosiveness-of-fuels-during-storage-processes>
9. Utilization of waste plastic in asphaltting of roads [electronic resource] / A.

- Gawande, G.S. Zamre, V.C. Renge etc.// Sci. Revs. Chem. Commun. – 2012. – № 2(2). – P. 147-157. – Access mode: <https://www.tsijournals.com/articles/utilization-of-waste-plastic-in-asphalting-of-roads.pdf>.
9. Timokhova O.M. Vliyaniye sernistykh soyedineniy topliva na korrozionnyy iznos detaley mashin / O.M. Timokhova, R.S. Timokhov //Voronezhskiy nauchno-tehnicheskyy vestnik. - 2014. - № 3.- S. 122–126.
 10. Berdnikova G.G. Vliyaniye khlорid-ionov na korrozionnyy stoykost' nerzhavayushchey khromonikevoy stali v razbavlenykh sernokislykh rastvorakh / G.G. Berdnikova, M.P. Mikheyeva // Vestnik TGU. – 2014. - T.19. - Vyp.1. – S. 149-152.
 11. Yanovskiy L.S. Osnovy khimnotologii : [uchebnik] /L.S. Yanovskiy, A.A. Kharin, V.I. Babkin. – M.- Berlin: Direkt-Mediya, 2016. – 482s.
 12. Filipshchuk A.N. Vysokotemperaturnaya korroziya pri szhiganiy vodomazutnoy emul'sii / A. N.Filipshchuk // Інженерні науки. – 2016. - № 1 (14). – S. 262-273.
 13. Rumyantseva, V.Ye. Protsessy korrozionnoy destruktzii i zashchity metallov: [uchebnoye posobiye] / V.Ye. Rumyantseva. – Ivanovo: IVGPU, 2016. – 156 s.

Надійшло (received) 24.09.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

Шевченко Кирил Володимирович (Шевченко Кирил Владимирович, Shevchenko Kyryl Volodymyrovych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: drekstar2007@gmail.com.

Сінкевич Ірина Валеріївна (Сенкевич Ирина Валериевна, Sinkevich Irina Valeriivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: ivsaaam@gmail.com.

С.Ф. ПОВЕРЕННЫЙ, И.М. ФЫК, Е.П. ВАРАВИНА, Е.А. ЯЦКЕВИЧ

МЕТОД ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ В РЕЖИМЕ «ДРЕНИРОВАНИЕ–ПРОПИТКА» ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

В комплексе петрофизических методов исследования горных пород-коллекторов довольно широко используется метод полупроницаемой мембраны, с помощью которого в основном определяются остаточная водонасыщенность и структура порового пространства в ходе моделирования процесса вытеснения пластовой воды газом при образовании залежей. При этом мембрана работает в режиме дренирования. Для решения вопросов, возникающих в ходе разработки нефтяных и газовых месторождений, представляет интерес и обратный процесс – моделирование обратного заводнения порового пространства при снижении давления газа в залежи или в ходе принудительного заводнения залежей, или при изучении процессов избирательного обводнения скважин. При этом мембрана первую часть опыта должна работать в режиме дренирования, создавая остаточную водонасыщенность, а вторую часть опыта должна работать в режиме пропитки. Режим дренирования достаточно подробно освещён в литературе, материалов по обратной пропитке практически нет. Проведенная работа имела целью разработку метода полупроницаемой мембраны для режима «дренирование – пропитка» до степени практического использования, включая проведение небольшого числа тестовых исследований. Разработанная методика будет детально изложена в соответствующем методическом руководстве, здесь рассматриваются в основном её проблемные моменты. Дальнейшее применение разработанной методики будет нацелено уже на решение конкретных задач, возникающих в процессе разработки залежей углеводородов. В числе первоочередных объектов изучения намечаются процессы вытеснения газа нефтью из нефтяных оторочек, вытеснения нефти водой, вытеснения нефтегазовой смеси при сайклинг-процессе.

Ключевые слова: лабораторная петрофизика; исследования керна; капилляриметр; полупроницаемая мембрана; моделирование заводнения; дренирование образца; пропитка образца.

С.Ф. ПОВЕРЕННИЙ, І.М. ФИК, О.П. ВАРАВІНА, О.О. ЯЦКЕВИЧ

МЕТОД НАПІВПРОНИКНОЇ МЕМБРАНИ В РЕЖИМІ «ДРЕНУВАННЯ–ПРОСОЧЕННЯ» ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ НАФТОГАЗОВИХ КОЛЕКТОРІВ

У комплексі петрофізичних методів дослідження гірських порід-колекторів досить широко використовується метод напівпроникної мембрани, за допомогою якого в основному визначаються залишкова водонасиченість і структура порового простору в ході моделювання процесу витіснення пластової води газом при утворенні покладів. При цьому мембрана працює в режимі дренування. Для вирішення питань, що виникають під час розробки нафтових і газових родовищ, становить інтерес і зворотний процес - моделювання зворотного заводнення порового простору при зниженні тиску газу в покладі, або в ході примусового заводнення покладів, або при вивченні процесів виборчого обводнення свердловин. При цьому мембрана першу частину дослідження повинна працювати в режимі дренування, створюючи залишкову водонасиченість, а другу частину дослідження повинна працювати в режимі просочення. Режим дренування досить детально висвітлений в літературі, матеріалів по зворотному просоченню практично немає. Проведена робота мала на меті розробку методу напівпроникної мембрани для режиму "дренування - просочення" до міри практичного використання, включаючи проведення невеликого числа тестових досліджень. Розроблена методика буде детально викладена у відповідному методичному керівництві, тут розглядаються в основному її проблемні моменти. Подальше застосування розробленої методики буде націлене вже на вирішення конкретних завдань, що виникають в процесі розробки покладів вуглеводнів. Серед першочергових об'єктів вивчення намічаються процеси витіснення газу нафтою з нафтових об'ємів, витіснення нафти водою, витіснення нафтогазової суміші при сайклинг-процесі.

Ключові слова: лабораторна петрофізика; дослідження керна; капіляриметр; напівпроникна мембрана; моделювання заводнення; дренування зразка; просочення зразка.

S.F. POVERENNYI, I.M.FYK, O.P.VARAVINA, O.O. YATSKYEVICH

SEMI-PERMEABLE MEMBRANE METHOD IN DRAINING-IMPREGNATION MODE IN THE INVESTIGATION OF OIL AND GAS COLLECTORS

In the complex of petrophysical methods for studying reservoir rocks, the semi-permeable membrane method whereby the residual water saturation and the structure of the pore space are mainly determined during the modeling of the process of produced water displacement by gas during the deposit formation, is quite widely used. In this case, the membrane operates in drainage mode. To address issues that arise during the oil and gas fields development, the reverse process is also of interest - modeling the reverse water flooding of the pore space when the gas pressure in the deposits decreases or during forced water flooding of the deposits, or when studying the processes of selective water flooding of wells. In this case,

© А.Б. Григоров, К.В. Шевченко, І.В. Сінкевич, 2020

the membrane should work in the drainage mode for the first part of the experiment, creating residual water saturation, and it should work in the impregnation mode for the second part of the experiment. The drainage mode is described in sufficient detail in the literature, there are practically no materials on reverse impregnation. The carried out work was aimed at developing a semi-permeable membrane method for the drainage-impregnation regime to the extent of practical use, including carrying out a small number of test studies. The developed methodology will be explained in complete detail in the corresponding methodological manual, mainly its problematic aspects are considered here. Further application of the developed methodology will be aimed at solving specific problems arising in the process of hydrocarbon deposits development. Among the priority objects of study are the processes of gas displacement by oil from oil banks, oil displacement by water, oil and gas mixture displacement during the cycling process.

Keywords: laboratory petrophysics, core studying, capillarity, semi-permeable membrane, modeling the water flooding, sample drainage, sample impregnation.

Введение. В процессе поисков и разведки залежей углеводородов широко применяются петрофизические методы исследования горных пород, к которым относится и метод полупроницаемой мембраны (капилляриметр), с помощью которого определяются остаточная водонасыщенность, структура порового пространства, эффективная проницаемость. Во всех этих случаях полупроницаемая мембрана работает в режиме дренирования, то есть насыщающая образец породы-коллектора модель пластовой воды вытесняется несмачивающей фазой – воздухом. Для исследования многих процессов, протекающих в разрабатываемых месторождениях углеводородов, например изучения поднятия капиллярных вод при снижении пластового давления разрабатываемой залежи, желательно иметь возможность использовать этот метод в режиме пропитки, то есть, достигнув остаточной водонасыщенности, снижать давление вытеснения, наблюдая за повышением водонасыщенности и моделируя, таким образом, пластовые процессы. Если работе в режиме дренирования посвящена довольно значительная литература как практического [1,2,3,4], так и теоретического [5,6,7] характера, то работа в режиме пропитки освещена намного скромнее [8,9]. В доступной нам литературе не удалось найти сколько-нибудь конкретных методических рекомендаций, следуя которым можно было бы поставить интересующие нас исследования.

Целью настоящей работы является предварительная разработка метода полупроницаемой мембраны для использования в режиме «дренирование – пропитка» с прицелом на моделирование процессов, протекающих в месторождениях углеводородов на стадии разработки (вытеснение газа нефтью, нефти водой, нефтегазовой смеси газом) и тестовые испытания этой методики.

Методика исследования. При разработке методики и проведении тестовых опытов использованы образцы песчаников Бельского и Березовского месторождений, Молодовской и Малороганской площадей, отобранные из отложений араукаритовой свиты верхнего карбона, башкирского яруса среднего карбона и серпуховского яруса нижнего карбона (C_3^3 , C_2b

и C_1S_2) в интервале глубин от 1070 до 4577 м. Крупность зерна – от мелко- до крупно-грубозернистого, карбонатность – от 0,4 до 30,1%, открытая пористость – от 13,0 до 27,3%, газопроницаемость – от 12 до 5297 мД. Всего 17 образцов, которые представляют коллектора от I до IV класса включительно.

Методика исследования в режиме дренирования достаточно полно описана в литературе [1,2,3,4] и останавливаться на ней не имеет смысла. Дренирование составляет первую часть опыта и заканчивается достижением остаточной водонасыщенности и построением кривой снижения водонасыщенности. Вторая часть опыта связана с построением кривой пропитки образца. Достигнув постоянного значения остаточной водонасыщенности, начинаем постепенно снижать давление в стакане кернодержателя ступенями, соответствующими тем, которые имели место при построении кривой дренирования. Выдержка на каждой ступени принималась равной той, которая имела место на этой ступени при дренировании. При снижении давления водонасыщенность образца постепенно растёт, но не возвращается к начальной насыщенности, образуя петлю гистерезиса. В результате проведения обоих частей опыта мы получаем комплекс кривых изображённых на рис. 1. Легенды к рисункам приведены в подрисуточных надписях. Детально методика будет описана в соответствующем методическом руководстве, здесь рассматриваются, в основном, проблемные моменты данной её модификации.

Обсуждение проблемных моментов методики. На рис. 1 мы наблюдаем образование петли гистерезиса и невозврат конечной водонасыщенности в состоянии 100% насыщения, причём невозврат равен в данном случае 25,7%, т.е. 26% порового пространства осталось заполненным несмачивающей фазой – в данном случае воздухом.

Возможны как минимум три **причины невозврата водонасыщенности к начальным значениям**: большее время пропитки сравнительно со временем вытеснения, «гофрировка» пор, сорбция воздуха на гидрофобных центрах, свободных от плёнки связанной воды.

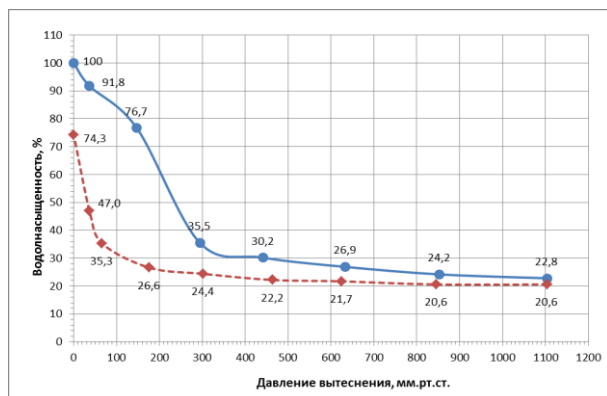


Рисунок 1 – График дренирования (сплошная кривая) и график насыщения (пунктирная кривая) образца № 28193 Бельского месторождения, отобранного из обложений араукаритовой свиты в интервале глубин 2324-2331 м

Первая причина чисто методического характера, при пропитке время каждой ступени принималось равным времени вытеснения на той же ступени. Опыт показывает, что время пропитки больше времени вытеснения. Для проверки этого предположения в конце опыта образцы были перенесены из стаканов капилляриметра в чашку Петри и установлены на поверхности лежащей там водонасыщенной мембраны для дальнейшего свободного насыщения. Чашка Петри вместе с образцами была помещена в герметично закрытый эксикатор, на дне которого находилась вода, испарение которой обеспечивало 100% влажность. Условия донасыщения при атмосферном давлении абсолютно одинаковы, но высвобождается основной прибор.

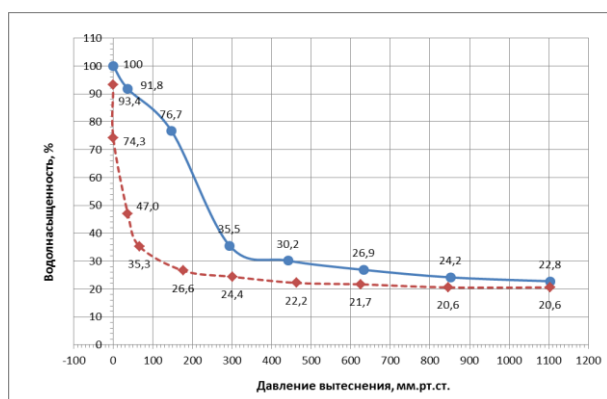


Рисунок 2 – Кривые дренирования и пропитки образца № 28193 с учётом свободного донасыщения водой

Как видно из рис. 2, водонасыщенность образцов значительно повысилась, хотя и не вернулась полностью к начальному значению. Невозврат в данном случае составил 6,6%, т.е. уменьшился в 4 раза. Таким образом, методическая роль интервального времени пропитки подтвердилась.

Для оценки продолжительности донасыщения строим график рис. 3. Для данного образца время пропитки в приборе – 27 суток, время свободного донасыщения – 48 суток. Добавив время дренирования – 27 суток, тогда полное время опыта составит 102 дня, т.е. почти 3,5 месяца. Поскольку стабилизация неполная, воспользуемся распространённым приёмом и, проведя касательную к графику, по абсциссе точки расхождения касательной и самого графика, оценим минимальное время донасыщения в 22 дня. Тогда плановая продолжительность опыта составит 76 дней, т.е. 2,5 месяца, из них пропитка – 49 дней. Приведенные цифры показывают, что данные опыты никак нельзя отнести к массовым исследованиям.

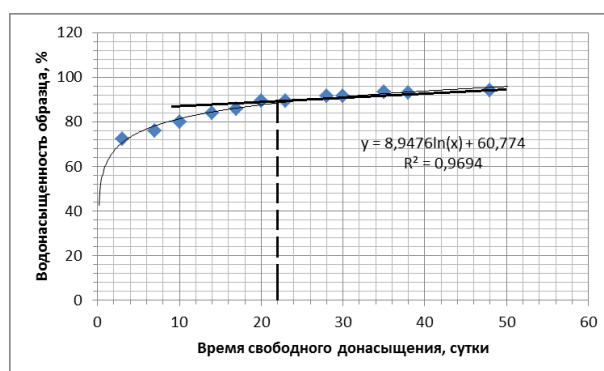


Рисунок 3 – Динамика процесса свободной пропитки, завершающей опыт

Необходимо учитывать, что большая продолжительность опыта неминуемо влияет на его точность и воспроизводимость, так как суммируются все колебания температуры, давления, поверхностного натяжения, вязкости и других параметров. После относительной стабилизации образец имеет структуру насыщения, показанную на рис.4.

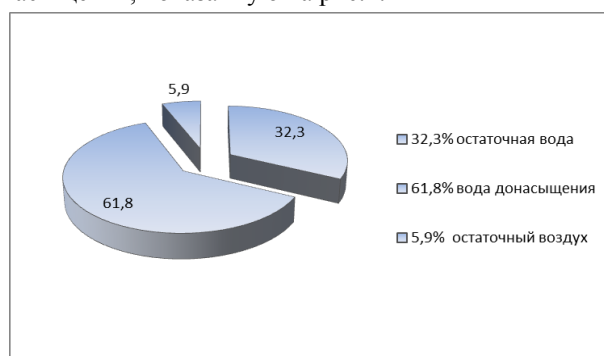


Рисунок 4 – Структура насыщения породы с остаточной водой, донасыщенной той же моделью воды

Итак, первая причина невозврата в точку со 100% водонасыщенностью может быть компенсирована увеличением интервального времени пропитки

практически вдвое. Вполне вероятно, что увеличение времени должно быть дифференцировано в зависимости от интервального диаметра пор.

Вторая возможная причина – «гофрировка» пор, пол которой понимается наличие в образцах пор переменного сечения. Практическая порометрия обычно использует модель идеального порового пространства, представляющего собой связку прямолинейных капилляров различных, но постоянных по длине сечений. В капиллярах переменного сечения по длине меняется не только радиус, но и кривизна поверхности раздела фаз (мениска), а значит, и капиллярное давление. В сужениях пор радиус кривизны меньше и капиллярное давление больше, то есть при дренировании для того, чтобы пройти сужение, нужно увеличить давление вытеснения. При пропитке, если с водой контактирует сужение поры, проявляется максимальная всасывающая сила, образец энергично поглощает воду в тонкие поры. Но когда мениск войдёт в расширение поры, радиус кривизны мениска вырастет, всасывающая сила упадёт, и, по достижению какой-то определённой высоты, капиллярное давление будет гидростатически уравновешено столбом жидкости и движение мениска прекратится. Расширения поры останутся незаполненными водой. Вопрос о порах переменного сечения поднимался ещё в классической работе [10,13] и затронут в более поздней работе [11].

Третьей причиной является сорбция воздуха на гидрофобных центрах, свободных от плёнки связанной воды. При дренировании насыщенного водой (смачивающей фазой) образца, на стенках порового пространства остаётся плёнка остаточной воды, на первый взгляд исключающая адсорбцию воздуха. Однако поверхность порового пространства даже гидрофильных пород редко бывает полностью гидрофильной, отдельные участки гидрофобны. Согласно модели гроздевидной адсорбции [12], адсорбция происходит только на гидрофильных участках, то есть первые молекулы сплошного моно слоя не образуют. При адсорбции следующих молекул воды, возникают полимолекулярные слои гроздевидной структуры, причём утолщение и расширение этих гроздьев может происходить до тех пор, пока смыканием соседних не образуется сплошная плёнка, под которой гидрофобные участки останутся не смоченными водой. Представляется возможным, что остаточная вода, образующаяся в ходе дренирования образца, не образует сплошной плёнки на поверхности порового пространства и в «окнах» этой плёнки возможна сорбция молекул воздуха, затрудняющих обратную пропитку образца водой.

В ходе наших опытов получен *сравнительно небольшой остаточный объём* (№ 28193 – 6,6%) и может быть задан вопрос, почему он так мал, если реальные поровые каналы гидродинамически представляют собой сплошные диффузоры, конфузоры и колена. Ответ заключается в том, что в реальном поровом пространстве любое сужение и расширение канала компенсировано многочисленными анастомозами, байпасными линиями, по которым можно обойти возникающее препятствие и только небольшая часть этих препятствий выражается в виде невозврата к 100%-ной водонасыщенности.

Чтобы оценить *возможность моделирования процесса донасыщения дренированного образца углеводородными жидкостями* был использован образец № 28167 Бельского месторождения. На рис. 5 приведена кривая набора веса образца со временем, которая показывает, что стабилизация веса образца происходит где-то на 40-й день, то есть несколько быстрее, чем при донасыщении водой и выражена более уверенно.

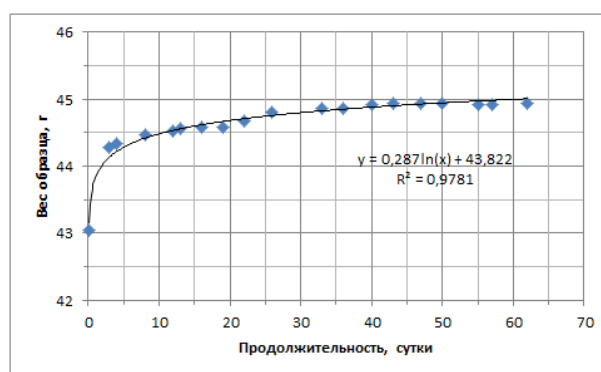


Рисунок 5 – Динамика процесса донасыщения керосином образца № 28167 Бельского месторождения

Проведенный опыт показал, что процесс донасыщения керосином образца с остаточной водонасыщенностью идёт в начале быстро, затем постепенно затухает. После достижения стабильного состояния образец имеет структуру насыщения, показанную на рис. 6. Насыщение более полное, остаточный воздух занимает меньший объём, чем при донасыщении водой.

Просмотр результатов по другим образцам приводит к выводу что, во-первых, значение остаточного воздуха, определённое без свободного донасыщения, завышено почти в 5 раз, и, во-вторых, что не удастся установить какую-либо значимую связь между содержанием остаточного воздуха и каким-то другим параметром, характеризующим коллектор (K_p , $K_{пр}$, M_d , $K_{ов}$ и пр. Несмотря на значительные различия в

значениях перечисленных параметров, остаточный воздух (с донасыщением) колеблется в пределах 5,3–6,6 %. Исключение составляет образец №27779, где содержание остаточного воздуха составляет 11,6 %. Последнее имеет объяснение, приведенное ниже.

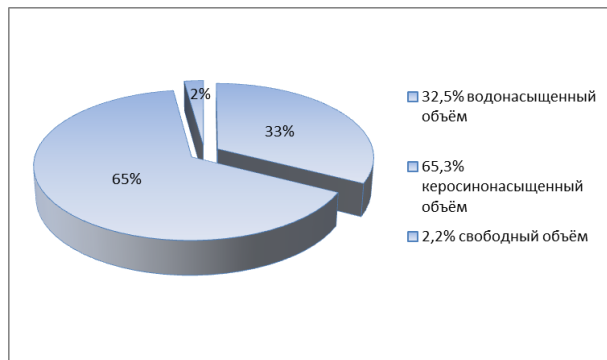


Рисунок 6 – Структура насыщения породы с остаточной водой, донасыщенной керосином

В ходе опытов было отмечено **влияние на пропитку смачиваемости** поверхности порового пространства. Если образцы Бельского, Молодовского месторождений и Малороганской площади преимущественно смачиваются водой, то образцы Березовского месторождения выборочно гидрофобны. Различие в смачиваемости сразу сказывается на характере пропитки и величине остаточного воздуха. К сожалению, авторы не располагают численными характеристиками смачиваемости и вынуждены судить по макропризнакам, показывающим повышенную гидрофобность образца № 27779 Березовского месторождения. График, характеризующий этот образец, приведен на рис. 7.

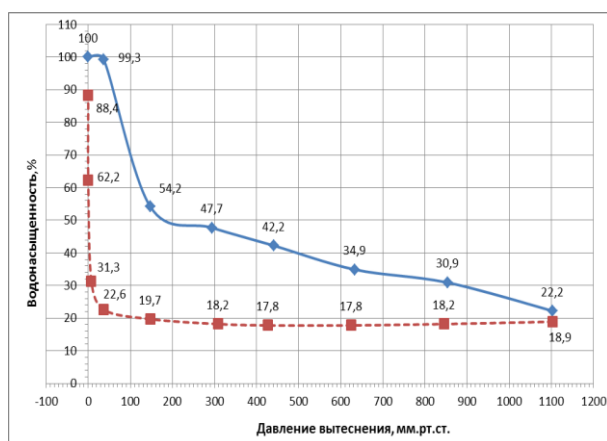


Рисунок 7 – График дренирования (сплошная кривая) и график насыщения (пунктирная кривая) образца № 27779 Березовского месторождения, отобранного из отложений горизонта C-5 (C1s2) в интервале 4570–4577 м

Видно, что при понижении давления до 400 мм. рт. ст. впитывания не происходит (небольшая потеря веса объясняется испарением воды при взвешиваниях), в интервале давлений 400–40 мм. рт. ст. водонасыщенность практически равна остаточной, и только при понижении давления до 40 мм. рт. ст. начинается резкий рост водонасыщенности. Основное отличие в более позднем и более резком начале впитывания, которое происходит при очень низких давлениях вытеснения, и в большем содержании остаточного воздуха.

Закключение. Основным результатом работы является разработанная методика использования полупроницаемой мембраны в режиме «дренирование – пропитка», пригодная для практического применения, что подтверждают выполненные по ней тестовые исследования, позволяющие оценить все характеристики процесса и – в частности – необходимое для этих исследований время. Других целей на данном этапе и не ставилось, для каких-либо статистических выводов количество тестовых определений слишком мало. Дальнейшее применение методики планируется для исследования конкретных процессов разработки месторождений углеводородов, таких как вытеснение газа нефтью из нефтяных оторочек, вытеснение нефти водой, вытеснение нефтегазовой смеси при сайклинг-процессе.

Список литературы

1. Топоров В.Г., Поверенный С.Ф., Варавина Е.П., Яцкевич Е.А. Лабораторный и расчётный практикум. Технология добычи нефти и газа. Харьков: НТУ «ХПИ», 2018. 184 с.
2. Методические рекомендации по исследованию пород-коллекторов нефти и газа физическими и петрографическими методами, ВНИГНИ, М., 1978 г. 376 с.
3. Ратников И.Б., Шульга Р.С., Романов Е.А. Интерпретация данных капиллярных исследований. Горные науки и технологии, №4, 2016, С. 24-37.
4. Ханин А.А. Породы коллекторы нефти и газа и их изучение. М: Недра, 1969, 368 с.
5. Кусаков М.М., Некрасов Д.Н. Подъём жидкости в капиллярах переменного сечения и капиллярный гистерезис. ДАН СССР, 1958, т. 119, №1.
6. Некрасов Д.Н., Кусаков М.М. Капиллярный подъём жидкости в пористых средах и капиллярный гистерезис. ДАН СССР, 1960, т. 133, №6.
7. Чизмаджев Ю.А., Маркин М.Р., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. Наука, 1971, 364 с.
8. Фик І. М. Ресурсні передумови підвищення газоконденсатовидності родовищ України // Нафтова і газова промисловість. - 1998. - №2. - С. 30-31.
9. Фык И.М. Влияние параметров пористой среды на остаточную газонасыщенность. Газовая промышленность. 1981. № 1. С. 18-19.
10. Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Д. Физика нефтяного пласта. Перевод с англ. М.: Гостоптехиздат, 1962, 572 с.

11. Ромм Е.С. Структурные модели порового пространства горных пород. Л: Недра, 1985. 240 с.
12. Нестеренко М.Ю. Петрофізичні основи обґрунтування флюїдо-насичення порід-колекторів. Монографія. К: УкрДГРІ, 2010, 224 с.
13. Довідник з нафтогазової справи / За заг. Ред. д-рів техн. наук В.С. Бойка, Р.М. Конрата, А.С. Яремійчука. – Львів: ІФДТУНГ, 1996. – 620 с.

References (transliterated)

1. Toporov V.G., Poverennyi S.F., Varavina E.P., Yatskevych E.A. *Laboratory i raschyotnyy praktikum. Tekhnologiya dobychi neftegaza*. [Laboratory and calculation workshop]. Xarkov: NTU «XPI», 2018. 184 s.
2. *Metodicheskie rekomendatsii po issledovaniyu porod-kollektorov neftegaza fizicheskimi i petrograficheskimi metodami*, [Guidelines for the study of oil and gas reservoir rocks by physical and petrographic methods]. VNIGNI, M., 1978 g. 376 s.
3. Ratnikov I.B., Shulga R.S., Romanov E.A. Interpretatsiya dannykh kapillyarnykh issledovaniy. *Gornye nauki i tekhnologii*, [Interpretation of capillary research data]. №4, 2016, S. 24-37.
4. Xanin A.A. *Porody kollektor y neftegazai ix izuchenie*. [Rocks reservoirs of oil and gas and their study]. M: Nedra, 1969, 368 s.
5. Kusakov M.M., Nekrasov D.N. Podyom zhidkosti v kapillyarax peremennog osheniya i kapillyarny gisterezis. [Liquid rise in capillaries of variable cross-section and capillary hysteresis]. *DAN SSSR*, 1958, t. 119, №1.
6. Nekrasov D.N., Kusakov M.M. Kapillyarny podyom zhidkosti v poristyx sredax i kapillyarny gisterezis. [Capillary rise of liquid in porous media and capillary hysteresis]. *DAN SSSR*, 1960, t. 133, №6.
7. Chizmadzhev Yu.A., Markin M.R., Tarasevich M.R., Chirkov Yu.G. *Makrokinetika processov v poristykh sredax*. [Macrokinetics of processes in porous media]. Nauka, 1971, 364 s.
8. Fik I. M. Resursni peredumovi piddvishhennya gazokondensatovi ddachi rodovishh Ukraini // *Naftova i gazova promislovi st*. - 1998. - № 2. - S. 30-31.
9. Fyk I.M. Vliyanie parametrov poristojsredy na ostatochnuyu gazonasyshennost. [The influence of the parameters of the porous medium at residual saturation]. *Gazovayapromyshlennost*. 1981. № 1. S. 18-19.
10. AmiksDzh., Bass D., Uajting D. *Fizika nefryanogo plasta*. [Physics of oil reservoir]. Perevod s angl. M.: Gostoptexizdat, 1962, 572 s.
11. Romm E.S. *Strukturnye modeli porovog oprostranstva gornyx porod*. [Structural models of pore space of rocks]. L: Nedra, 1985. 240 s.
12. Nesterenko M.Yu. *Petrofizichni osnovi obgruntuvanny a flyuidonasichennya porid-kolektoriv*. [Petrophysical bases of substantiation of fluid saturation of reservoir rocks]. Monografiya. K: UkrDGRI, 2010, 224 s.
13. Dovi dnik z naftogazovoyi spravi / Za zag. Red.. d-riv tekhn. nauk V.S. Bojka, R.M. Konrata, A.S. Yaremi jchuka. – L'viv : IFDTUNG, 1996. – 620 s.

Надійшло (received) 24.09.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах/About the Authors

Поверєнний Сергій Федорович (Поверенный Сергей Фёдорович, Poverennyi Sergei Fedorovich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», інженер кафедри видобування нафти, газу та газового конденсату, м. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7836-6278>; e-mail: sergey-poverennyi@ukr.net.

Фик Ілля Михайлович (Фык Илья Михайлович, Fyk Illia Mykhaylovych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», д.т.н., професор, завідувач кафедри видобування нафти, газу та газового конденсату, м. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7453-5636>; e-mail: mfyk@yandex.ua.

Варавіна Олена Павлівна (Варавина Елена Павловна, Varavina Olena Pavlovna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри видобування нафти, газу та газового конденсату, м. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6715-5651>; e-mail: evaravina73@gmail.com.

Яцкевич Олена Олександрівна (Яцкевич Елена Александровна, Yatskevych Olena Olexandrivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ст. викладач кафедри видобування нафти, газу та газового конденсату, м. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4310-2800>; e-mail: yatskevich47@gmail.com.

А.НЕМАХ, Б.Х.МУХАМЕДОВ, Д.Ф.ДОНСЬКИЙ, С.В.НЕСТЕРЕНКО

ВИВЧЕННЯ ГІРНИЧО-ГЕОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПЕРСПЕКТИВНИХ НАФТОВИДОБУВНИХ РАЙОНІВ ІРАКУ

Ірак знаходиться в північно-східній частині Аравійської плити, яка особливо піддавалася тектонічним рухам в минулі геологічні періоди, де знаходиться кілька гігантських родовищ, які містять велику частину запасів нафти цієї країни. Структурні особливості нафтових родовищ півдня Іраку (Мішріф і Зубейр) формують ряд факторів, які ускладнюють будівництво і експлуатацію свердловин для видобутку нафти в цьому регіоні. Були розглянуті можливі негативні наслідки протікання процесів корозії нафтогазового обладнання та перспектив використання нових технологій та матеріалів з огляду на той факт, що в даний час основною технологією при нафтовидобутку в Іраку є заводнення, яке в даних умовах вимагає великої кількості води і несе ряд негативних факторів, які ускладнюють експлуатацію нафтовидобувного обладнання.

Основними цими факторами є вміст кислих газів (сірководню і вуглекислого газу), висока мінералізація пластової води, яка пов'язана з присутністю хлорид-іонів, підвищена температура, яка обумовлена глибиною буріння та експлуатації свердловин. Дослідження базувались на комплексному підході, який здійснювався шляхом аналізу даних про формування геологічної обстановки на півдні Іраку (тектоніка, стратиграфія, літолого-фаціальний і гідрологічний аналіз), узагальненні світового досвіду використання технологій нафтовилучення, використанні методик оцінки ресурсів нафти і газу.

Ключові слова: вуглеводнева сировина, тектонічні рухи, структурні особливості, гірничо-геологічна будова, експлуатація родовища, ускладнюючі фактори, мінералізація, хлорид-іони, сірководень, вуглекислий газ, температура

А.НЕМАХ, Б.Х.МУХАМЕДОВ, Д.Ф.ДОНСКОЙ, С.В.НЕСТЕРЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ РАЙОНОВ ИРАКА

Ирак находится в северо-восточной части Аравийского плиты, которая особенно подвергалась тектоническим движениям в прошлые геологические периоды, где находится несколько гигантских месторождений, содержащих большую часть запасов нефти этой страны. Структурные особенности нефтяных месторождений юга Ирака (Мишриф и Зубейр) формируют ряд факторов, которые затрудняют строительство и эксплуатацию скважин для добычи нефти в этом регионе. Были рассмотрены возможные негативные последствия протекания процессов коррозии нефтегазового оборудования и перспективные использования новых технологий и материалов учитывая тот факт, что в настоящее время основной технологией при нефтедобыче в Ираке является заводнения, которое в данных условиях требует большого количества воды и несет ряд негативных факторов, которые осложняют эксплуатацию нефтедобывающего оборудования.

Основными этими факторами является содержание кислых газов (сероводорода и углекислого газа), высокая минерализация пластовой воды, повязана с присутствием хлорид-ионов, повышенная температура, которая обусловлена глубиной бурения и эксплуатации скважин. Рассмотрены возможные негативные последствия протекания процессов коррозии нефтегазового оборудования. Исследование базировалось на комплексном подходе, который осуществлялся путем анализа данных о формировании геологической обстановки на юге Ирака (тектоника, стратиграфия, литолого-фаціальний и гидрологический анализ), обобщении мирового опыта использования технологий нефтеизвлечения, использовании методик оценки ресурсов нефти и газа.

Ключевые слова: углеводородное сырье, тектонические движения, структурные особенности, горно-геологическое строение, эксплуатация месторождения, усложняющие факторы, минерализация, хлорид-ионы, сероводород, углекислый газ, температура

A.NEAMAH, B.H.MUHAMEDOV, D.F. DONSKY, S.V. NESTERENKO

STUDY OF MINING AND GEOLOGICAL FEATURES OF PROMISING CRUDE OIL-PRODUCING AREAS OF IRAQ

Iraq is located on the northeastern parts of the Arabian Plate, which has been particularly exposed to tectonic movements in past geological periods, where there are several giant fields that contain most of the country's oil reserves. The structural features of the oil fields of southern Iraq (Mishrif and Zubeir) form a number of factors that complicate the construction and operation of wells for oil production in the region.

Possible negative consequences of the corrosion processes of oil and gas equipment and the prospective use of new technologies and materials were considered, taking into account the fact that waterflooding is currently the main technology in oil production in Iraq, which in these conditions requires a large amount of water and carries a number of negative factors that complicate operation of oil production equipment.

These main factors are the content of acid gases (hydrogen sulfide and carbon dioxide), high mineralization of formation water, mainly due to the presence of chloride ions, elevated temperature, which is due to the depth of drilling and well operation. The negative consequences of corrosion of oil and gas equipment are given. The study was based on an integrated approach, which was carried out by analyzing data on the formation of geological conditions in southern Iraq (tectonics, stratigraphy, lithological-facial and hydrological analysis), generalization of world experience in oil production, use of oil and gas resources.

Keywords: hydrocarbon raw material, tectonic movements, structural features, mining and geological structure, field operation, complicating factors, mineralization, chloride ions, hydrogen sulfide, carbon dioxide, temperature.

© А.Немах, Б.Х.Мухамедов, Д.Ф.Донський, С.В.Нестеренко, 2020

Вступ. Мета даної роботи полягала в вивченні особливостей гірничо-геологічної будови перспективних нафтових і газових родовищ півдня Іраку і труднощів, що виникають при їх освоєнні, а також деталізації факторів, що ускладнюють нафтовидобуток, розкритті та обґрунтуванні перспектив використання комплексних технологій освоєння вуглеводневих ресурсів.

Основні завдання дослідження

1. Встановлення особливостей геологічної будови родовищ вуглеводнів півдня Іраку.

2. Вивчення седиментаційних особливостей нафтогазоносних покладів півдня Іраку і оцінка порід-колекторів і порід-флюїдоупорів.

3. Оцінка запасів і ресурсів нафти і газу на родовищах-полігонах.

4. Деталізація факторів, що ускладнюють нафтовидобуток в Іраку.

5. Обґрунтування застосування комплексних технологій освоєння вуглеводневих ресурсів на родовищах півдня Іраку.

Як відомо, родовища півдня Іраку характеризуються многопластовою і розчленованістю. Основними продуктивними свитами є Мішріф і Зубейр. Свита Мішріф, що складається з карбонатних рифових (рудістових) порід, поширюється регіонально і простежується на всіх родовищах півдня Іраку. Вивчення геологічних особливостей (седиментологічних, петрофізичних і петрографічних) свити Мішріф і визначення можливих причин виникнення проблем при видобутку нафти в рифових рудістових породах, що характеризуються високою неоднорідністю пористості, показує, що використання методу закачування води не завжди є доцільним, але ще достатньо широко використовується в процесах нафтовидобутку. Отже, виходячи з особливостей геологічної будови, необхідно обґрунтувати використання сучасних технологій при видобуванні нафти на родовищах півдня Іраку [1-7].

Методика проведення експерименту. Дослідження базувалось на комплексному підході, який здійснювався шляхом аналізу даних про формування геологічної обстановки на півдні Іраку (тектоніка, стратиграфія, літолого-фаціальний і гідрологічний аналіз), узагальненні світового досвіду використання технологій нафтовилучення, використанні методик оцінки ресурсів нафти і газу.

Існує ряд особливостей тектонічного впливу Аравійської плити на розвиток геологічних процесів на території Іраку. Так як Ірак знаходиться на північно-східній частині Аравійської плити, ця територія

особливо піддавалась тектонічним рухам в минулі геологічні періоди, такі як каледонський, герцинський і альпійський орогенез [8-16].

Результати та їх обговорення. В результаті протікання гірничих процесів виділилися три головні тектонічні зони.

1. Зона – розлом. Ця зона знаходиться на північному сході околиці Іраку, є сусідами з горами Загрос і не містить вуглеводневих родовищ.

2. Зона складчастого поясу Загрос, яка знаходиться на півночі Іраку, містить більшість родовищ півночі Іраку.

3. Зона Месопотамського басейну, який розташований в центрі і на півдні Іраку і включає більшість родовищ вуглеводнів.

Структури, що становлять зону складчастого поясу, мають північно-західне і південно-східне простягання. Це вказує на те, що на ці структури мав вплив альпійський орогенез, який зароджувався в період верхньої крейди та раннього палеоцену, в умовах рифтингу Червоного моря в напрямку зі сходу і колізій Аравійської та Євразійської плит на заході. У зв'язку з цим утворилися гори Загрос, які простягаються з півночі Іраку на південь Ірану в напрямку з північного заходу на південний схід. Також Альпійський орогенез привів до стиснення в основі структури, яка вплинула на седиментаційних пласти в зоні складчастого поясу, і зіграло важливу роль в складкоутворення цих пластів і формуванню антикліналі, яка простягається в північно-західному і південно-східному напрямках.

Крім Альпійського орогенезу на формування нафтових запасів мав місце вплив розвиток потужних соляних товщ на півдні, якою є соляна товща Ормуз. Багатьма дослідниками встановлено, що будова фундаменту Південного Іраку з півночі на південь, ймовірно, контролює орієнтування основних напрямків простягання структур, але в опосередкованому вигляді. При цьому будова фундаменту контролювала орієнтування горстів і грабенів, що формувалися в рифеє. Таким чином, потужність соляної товщі Ормуз повинна бути більше в грабенах північного простягання, ніж в горстах північного простягання. Сучасні синкліналі залягають на рифейських грабенах, а сучасні антикліналі - на рифейських горстах.

З огляду на те, що басейн Месопотамії, є одним з найважливіших нафтогазоносних басейнів в світі, і займає територію центрального і південного Іраку, ряд дослідників припускають, що заснувався він, коли море Ню-Гітис виступало на східній околиці Аравійської плити. При цьому велика частина нафти

надійшла з формації Сулай (пізньої юри), яка і заповнила гірські породи Месопотамського басейну. В даний час встановлено, що більшість колекторів родовищ району Месопотамії сформувалося в крейдовому періоді, так як в них відклалися потужні товщі відкладень карбонатних і піщанистих порід, які стали основними колекторами на півдні Іраку, наприклад, свити Мішріф, Ямам, Зубейр і Нахр-Умер. при цьому сланці і мергелісті вапняки крейдового періоду є покришками для багатьох великих нафтових резервуарів у Месопотамському басейні, як, наприклад, свита Хасіб на півдні Іраку.

Як відомо, пошук і розвідка нафти в Месопотамському басейні і складчастому поясі Загрос були зосереджені переважно на структурних і стратиграфічних пастках. У південній частині Месопотамського басейну головними структурами пасток є великі антиклиналі в напрямку з півночі на південь, які почали формуватися в палеозої і продовжили формування з тривалим, але більш обмеженим ростом, в мезозої і ранньому кайнозої.

Відомі і інші умови формування нафтогазоносних областей півдня Іраку. Так на Аравійській плиті спостерігалось кілька тектонічних подій від докембрійського до теперішнього часу. Стратиграфічна колонка складається з 11 тектоно-стратиграфічних мегасеквенцій циклів (AP1 - AP11). Восьмий цикл (AP8) є найважливішим циклом на Аравійській плиті, особливо в Південних областях Іраку тому, що в ньому сформувалися нафтові колектори; деякі з них складаються з карбонатних порід (свити Мішріф і Ямам), а інші - з піщаних порід (свити Зубейр і Нахр-Умер). Цикл (AP8) розділений на три підцикли, найостанніший - це цикл (сеноман-турон), в якому відкладалася свита Мішріф. Свита Мішріф віку пізньої крейди (сеноман) є одним з основних нафтових колекторів півдня Іраку. Вона розташована на глибинах близько 2000 м нижче рівня моря. Товщина свити в середньому становить 150 м, збільшуючись на схід і зменшуючись на захід. Вона являє собою дуже складну послідовність порід, спочатку охарактеризовану як комплекс органогенних детритових вапняків, що містять іноді водоростеві, рудистові і коралово-рифові вапняки, перекриті лімонітовими прісноводними вапняками. Свита Мішріф складена трьома добре помітними літостратиграфічними підрозділами - нижньої, середньої і верхньої пачками, що складаються з вапняків. Середня пачка є найбільш важливою через найвищий показник нафтонасиченості і характеризується хорошими петрофізичними властивостями на родовищах півдня

Іраку і зі збільшенням потужності в напрямку північного сходу вони покращуються. Пористість тут сформувалася в результаті декількох факторів: кавернозно-поровий тип колектора, межчасткова пористість, тріщини (включаючи стілоліти) і ін. Така пористість дуже різна в об'ємі. Розміри рудистових уламків в свиті Мішріф варіюють у великих межах і в більшості варіюються від 2 мм і менше, місцями от 1 до 2 см, здебільшого вони згладжені, незграбні, і слабо-, середньо-сортовані, зцементовані мікрітовою основною масою. Біокласти частково зазнали інтенсивну мікрітізацію сверддящими водоростями і грибами і власне утворили аллохімічні видозмінені пеллоїдальні структури. Інші біокласти були місцями розчинені, розвиток отримав кавернозно-поровий тип структури з подальшим безперервним розчиненням, що призвело, зрештою, до виникнення складної системи сполучених каверн і пор.

Початкова межчасткова пористість частково зазнала інтенсивну цементацию рівномірно тонко і грубозернистими мозаїчними структурами і цементами ізопакічного наростання з подальшим утворенням системи несполучених пор, тоді як в інших місцях спостерігалось збільшення мережі загальної пористості. Крім цього свита Мішріф містить різних розмірів уламки рудистів, вони сильно піддавалися ерозії і процесам розчинення в період залягання, в результаті цього утворилися неоднорідні пори в породах свити Мішріф.

Свита Хасіб (покришка) поширена на півдні Іраку, її середня товщина складає близько 60 м, її литологічний переріз представлений пластами мергелістих вапняків і пластів глин. У зв'язку з тим, що є мергелісті вапняки, тріщини в покришці Хасіб відсутні. Крім того, Хасіб містить кілька шарів глини, які перешаровуються мергелістими вапняками. І це друга причина для того, щоб вважати Хасіб дуже хорошою покришкою.

Оцінка стану запасів і ресурсів нафти Іраку.

В Іраку розташовано близько 80 родовищ вуглеводнів, п'ять з них газові і тільки одне знаходиться на півдні Іраку [17-26]. Доведені запаси нафти в Іраку перевищують 113 млрд.барелів (близько 10% світових ресурсів нафти), а запаси газу 4,5 трлн. м³. На півдні Іраку перебувають кілька гігантських родовищ, які містять велику частину запасів нафти Іраку. Геолого-технологічний аналіз і огляд видобутку нафти поліпшеними методами (в Іраку і світі) показує, що коефіцієнт вилучення нафти можна підвищити шляхом застосування методів збільшення нафтовіддачі (МЗН) на різних родовищах. Зростання видобутих

запасів – суттєвий фактор, який спостерігається в тій чи іншій мірі, майже на всіх нафтових родовищах Іраку. За 20-річний період (1981 - 2001pp.) На родовищах в середньому спостерігається збільшення в 1,6 рази (або на 60%) доведених видобутих запасів. З огляду на періодичну переоцінку ресурсів, застосування нових технологій і вдосконаленого обладнання в майбутньому може також привести до збільшення видобутку нафти. У стратегічному плані в майбутньому Ірак планує використання нових методів (МЗН) при розробці нафтових родовищ з метою поліпшення показників нафтовилучення. У той же час в останні роки спостерігається істотне погіршення структури запасів нафти країни, збільшення кількості важковидобувних запасів. Використання звичайних технологій заводнення для їх вилучення часто недостатньо ефективно, а іноді просто неможливо.

Проте, на більшості родовищ вдається збільшити видобуток нафти з пластів за допомогою заводнення. За середньосвітовими даними, ефективність цього заходу виражається в зростанні видобутку нафти на 20-50%. Тому, можна вважати, що на родовищах Іраку є можливість видобутку додатково 10-15% або 7 млрд. МЗ нафти. При видобутку нафти вторинними методами на півдні Іраку із застосуванням закачування води на багатьох родовищах виникає певна проблема - при видобутку нафти з нафтових свердловин, які експлуатують колектори Мішріф, нафта вилучається з великою кількістю закачаною води.

Однією з можливих причин даної проблеми є те, що свита Мішріф складається з гідрофобних карбонатних рудистових порід і піддається сильному розчиненню, отже, формуються високі неоднорідні по проникності зони. У зв'язку з цим вода поширюється нерівномірно і водне-нафтовий контакт (ВНК) піднімається неоднаково на всій протяжності родовища. Даний вторинний метод видобутку нафти прийнятний для свит, що складаються з піщаних порід, де міжзернові пори є найголовнішим видом пористості. Ці пори приблизно рівні за розміром і, отже, ВНК підніметься рівномірно. Прикладом є свита Зубейр, що розташована на півдні Іраку [27-30]. Родовище Зубейр знаходиться в південній частині республіки Ірак, в 20 кілометрах на південний захід від м. Басра, у 12 кілометрах на захід від родовища Туба. Структура родовища Зубейр представляє антиклінальну складку, що тягнеться з півночі на південь. Родовище Зубейр морфологічно складається з двох піднятих: Шуайба і Хаммар, що знаходяться на півночі структури і містять нафту. На півдні є підняття Рафдія з меншою висотою, ніж Шуайба і Хаммар.

Ця структура водоносна. Довжина родовища 35 км, а ширина 12 км. Найвищу оцінку (-2179,9 м) покривля пласта має в південній частині родовища (скв. Zb-10), найменшу (-2410,7 м) - в східній частині родовища (скв. Zb-52). Крутизна схилів масиву майже не змінюється, схили пологі (до 20 °). На родовищі Зубейр виділяються дві свити: Мішріф (колектор) і Хасіб (покришка) [31-39].

Петрофізичні характеристики свити Мішріф родовища Зубейр: пористість від 5,8% до 24,5%, проникність від 7×10^{-4} до 0,150 мкм², а щільність сирої нафти 898 кг / м³. Родовище Зубейр є одним з найбільших на півдні Іраку. Видобуток нафти ведеться з 1967 р. В даний час на родовищі видобувається приблизно 160 тис. бар нафти на добу (22 тис. т / добу). Підраховані запаси нафти становлять 5,9 млрд. бар (808 млн. т).

Поклади нафти виявлені також в вапняках свит Джубейра (верхня юра) і Друмев (середня юра), верхньокрейдяних пісковиках свити вару і нижньокрейдяних вапняках свити ратаві (Саффанія-Хафджі, Зулуф, Маніфо). Глибина залягання продуктивних горизонтів у відкладеннях пермі 2,5-3,5 км, юри 1-2,7 км, крейди 0,8-2 км. Щільність нафт варіює від 845 кг / м³ (Абу-Хадрія) до 889 кг / м³ (Саффанія-Хафджі), переважають середні і важкі, сірчисті і високосірчисті нафти (S до 3%). Для підземних вод країни в цілому характерна інверсійна гідрохімічна зональність, обумовлена специфікою кліматичних умов. Вздовж узбережжя Перської затоки поширені прісні і солонуваті води, що переходять з глибиною і по падінню пластів в розсоли високої концентрації. Мінералізація глибоких пластових вод до 150 г / л, склад $\text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$, температура від 90 до 110 °С, присутній також CO_2 від 2 до 7%. Запаси прісних і солонуватих вод оцінюються в $1,21 \cdot 10^6$ млн. м³ і контактують з палеогеновими і неогеноценовими вапняками. Води палеогенового комплексу - прісні і солонуваті, мінералізація 0,5-6 г / л, склад $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}; \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$. Дебіти свердловин 5-6 л / с, сумарний водовідбір $28 \cdot 10^6$ м³ / рік. Склад вод неогеноценового комплексу $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ і $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$; мінералізація 1-4 г / л, максимальні дебіти свердловин в зонах тріщинуватості до 230 л / с [17].

Практично, кожне родовище характеризується присутністю як сірководневих, так і вуглекислотних компонентів у широких інтервалах, на фоні присутності соляних штоків, що сприяє утворенню високо мінералізованої пластової води і створює найбільш небезпечне середовище для труб, гирлового і наземного устаткування [40-42].

Як відомо, основними факторами, що впливають на вуглекислотну корозію обладнання, концентрація CO_2 в природному газі (K_{CO_2}), парціальний тиск вуглекислого газу (P_{CO_2}), загальний (пластовий) тиск природного газу (P), температура середовища, швидкість руху газорідного потоку, напружений стан металу, об'ємне співвідношення водного і вуглеводневого конденсатів в рідкій фазі потоку. У газоконденсатних родовищах з рівним вмістом сірководню і вуглекислоти, але з різним гідростатичним тиском парціальний тиск сірководню і вуглекислоти різняться. За величиною парціального тиску CO_2 можна говорити про ймовірність виникнення вуглекислотної корозії і її інтенсивності. Умови: при $P_{\text{CO}_2} > 0.21$ МПа - корозія завжди неминуча, при $P_{\text{CO}_2} = 0.021-0.21$ МПа - корозія можлива, при $P_{\text{CO}_2} < 0.021$ МПа - корозія зазвичай мало ймовірна [40-42].

При наявності CO_2 і H_2S корозія може проявитися при низьких концентраціях сірководню (0.1 мг / л) в газі, воді і низькому парціальному його тиску (10^{-4} МПа), яке визначають за формулою $P_{\text{H}_2\text{S}} = PC / 100$, де C - об'ємна частка H_2S в газі, %.

Особливістю сірководню є залежність його розчинення у воді від рН. Сірководень інтенсивно розчиняється в воді при $\text{pH} < 7$, утворюючи сірководневу кислоту H_2S , при $\text{pH} > 7$ - гідросульфід-іони HS^- і деяку кількість S^{2-} , при $\text{pH} > 11$ - сульфід-іони [40-42]. Слід також зауважити, що розчинність обох газів у пластовій воді має досить складну залежність від її солемісту і температури.

Загалом стійкість вуглецевих і низьколегованих сталей в середовищах, що містять сірководень та оксид вуглецю, визначається комплексною взаємодією різних параметрів, що включають:

а) хімічний склад, технологію виробництва, форму виробу, міцність, твердість матеріалу і її локальні відхилення, холодну обробку, термічну обробку, мікроструктурну неоднорідність, розмір зерна, чистоту меж кристалітів; б) парціальний тиск або еквівалентну концентрацію у водній фазі кислих газів; в) концентрацію хлорид-іонів у водній фазі; г) рН (кислотність) водної фази; е) присутність кисню або інших окислювачів; г) температуру водної фази; ж) сумарний вплив напруг (прикладених і залишкових) [44].

До негативних наслідків процесів корозії можна віднести: 1) втрата герметичності колони насосно-компресорних труб (НКТ), що, в свою чергу, призводить до марної енерго-витратної внутрішньо-свердловинної циркуляції видобутої суміші флюїдів і, в особливо тяжких випадках, до обриву колони НКТ

та зупинки нафтовидобутку з послідовним доволі витратним ремонтним періодом; 2) втрата герметичності обсадних колон, що сприяє вкрай небажаним перетоками між спочатку роз'єднаними пластами, що несе екологічну небезпеку; 3) пориви промислових нафтопроводів, що призводять до утворення витоків рідких вуглеводнів і забруднення навколишнього середовища [43, 44].

До факторів, що збільшують швидкість корозії обладнання можна віднести: 1) значну мінералізацію пластової води, що добувається попутно з нафтою (від 140 до 230 г / л і вище); 2) механічні домішки (переважно у вигляді піщинок, переважно, SiO_2 ; 3) високу температуру видобутої суміші флюїдів (близько 105°C) [44]. Перераховані вище фактори необхідно враховувати при виборі матеріалів для обладнання що використовується при видобутку нафти і газу в середовищах, що містять сірководень та вуглекислий газ, бо проблема сірководневої корозії нафтового обладнання є актуальною [43].

В подальшому на основі проведеної оцінки геологічної будови родовищ півдня Іраку було виконано роботи з використанням методики по оцінці впливу вказаних факторів на корозійні руйнування матеріалу, який в більшості випадків, використовується для виготовлення низу обсадної колони [45]. Факторами корозійного руйнування нафтопромислового обладнання є температура, агресивні іони пластової води та супутні кислі гази CO_2 і H_2S , які разом присутні у пластовій воді, що є створює особливі умови для протікання конкурентних процесів корозії нафтового обладнання на півдні Іраку. Нами запропоновано розглядати конструкційні елементи обсадної колони, якими є сама обсадна колона і створена навколо неї оболонка з цементного каменю в цілому, а не окремо. Показана можливість використання удосконаленого потенціостатичного методу для дослідження захисної дії цементного каменю, отриманого із суміші тампонажних матеріалів, для підвищення корозійної стійкості конструкційних сталей в складних умовах експлуатації [45]. Показано, що добавки коксохімічних продуктів до складу композиції тампонажних розчинів можуть підвищувати захисні властивості цементного каменю, які експлуатуються в складних гірсько-геологічних умовах Іраку [45]. В результаті постановки експерименту з вивчення впливу покриття на основі портландцементу марки G і комплексною добавкою на основі аміновмісних компонентів на корозійну стійкість сталей Ст45 і SAF 2507 отримані рівняння регресії, які в цілому адекватно відображають залежність швидкості корозії для сталей Ст45 і SAF 2507

під шаром цементного покриття з інгібітором корозії в залежності від дії різних агресивних факторів підземного середовища: солевмісту, температури, вмісту CO_2 та вмісту H_2S , проведений їх дисперсійний і графічний аналізи [46].

Крім того нами було проведено вивчення пітингової корозії вуглецевої сталі в умовах нафтопромислів Іраку [47]. Склад пластової води нафтопромислів Іраку з щільністю 1,147 кг/дм³ та загальною мінералізацією 201,708 г/дм³. Експериментальні дослідження проводили на лабораторній установці, яка складається з автоклава та дозуючих пристроїв, за допомогою яких моделювали взаємний вплив різних факторів, граничні значення яких були вибрані на основі реальних умов роботи кількох свердловин іракського родовища Мішріф [47].

Глибину пітингів визначали за допомогою профілометрів. Досліджувалися отримані вольтамперограми, які характеризували швидкість протікання загальної корозії. Зразки досліджуваних матеріалів були встановлені в агресивні середовища в промислових умовах, що моделюють реальні умови на промислах півдня Іраку. Паралельно для визначення загальної корозійної стійкості в касети включали зразки вуглецевої сталі K55 [48].

Були проведені також гравіметричні випробування дослідних зразків бетонів і сталей. Корозійну активність пластової води визначали потенціометричним методом, на базі потенціостата EP-20 A, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера [49]. Проведені випробування показують, що вміст в високомінералізованій пластовій воді сірководню, вуглекислого газу при підвищеній температурі надають односпрямований вплив на посилення процесів корозії, а саме її локальних видів. Посилення локальної корозії і її прояв у вигляді пітингів при спільній дії CO_2 і H_2S , мабуть, пов'язано з конкурентним утворенням спільних несучільних захисних плівок FeS і FeCO_3 [50].

Висновки.

1. Встановлено особливості геологічної будови родовищ півдня Іраку, які полягають в наступному:

а) поклади приурочені до антиклінальними структурам, які простягаються з півночі на південь, близько розташовані один до одного в результаті впливу Альпійського орогенезу і потужної соляної товщі Ормуз, і мають регіонально витримані непроникні для газу покривки;

б) одним з основних нафтових колекторів є свита Мішріф пізньої крейди (сеноман), відкласти на карбонатній платформі мілководного моря, до мінливих

фациями від рифових до рудістових лагунних гідрофобних вапняків, неоднорідними петрофізическими властивостями (пори різних видів, мікротріщини, канали), які є однією з можливих причин зниження видобутку нафти.

2. Встановлені геологічні особливості формування покладів нафти і газу. Доведено, що породи-колектори свити Мішріф в результаті ерозії, сильного руйнування і процесів розчинення мають високу ступінь неоднорідності фільтраційно-ємнісних властивостей і є гідрофобними.

3. Оцінені ресурси вуглеводневої сировини на родовищах-полігонах.

4. При видобутку нафти вторинними методами на півдні Іраку із застосуванням закачування води на багатьох родовищах виникає певна проблема, зокрема при видобутку нафти з нафтових свердловин родовища Мішріф і Зубейр, нафта видобувається з великою кількістю води, що ускладнює процеси їх розділення, збільшує корозію обладнання, скорочує строки його експлуатації.

5. Головними несприятливими експлуатаційними чинниками на родовищах Мішріф і Зубейр, на нашу думку, є одночасна присутність в пластовій воді кислих газів (вуглекислого газу і сірководню) на тлі високої мінералізації (вміст хлорид-іонів) і досить високою пластовою температурою (близько 100°C), яка характерна для глибини 1800-2300 м. Це потребує комплексного підходу для оцінки використання перспективних технологій та матеріалів, що можуть бути застосовані на цих родовищах.

Список літератури

1. Beydoun Z.R. Геология и потенциальные запасы углеводородов Аравийской плиты в свете тектоники плит. Американская ассоциация геологов-нефтяников. Геологические исследования. 1991. Вып. 33.77 с.
2. Sharland P.R., Archer R., Casey D.M., Davies R.B., Hall S.H., Heward A.P., Horbury A.D., Simmons M.D. Стратиграфия разреза Аравийской плиты // «ГеоАравия», Специальный выпуск, № 2. Бахрейн: Галф Петро-Линк, 2001. 371 с.
3. Konert G., Al-Afifi A.M., Al-Hajri S.A. Стратиграфия палеозоя и локализация углеводородов Аравийской плиты. 2001. Т. 6, № 3. С. 407-442.
4. Al-Naqib K.M. Геология Аравийского полуострова. Южный Ирак. Геологическая служба США. Специальное издание 560-G. 1967. 54 с.
5. Muttris R.J. Средний Восток: Стратиграфическая эволюция и локализация нефти // Бюллетень Американской ассоциации геологов-нефтяников. 1980. Т. 64. С. 597-618.
6. Al-Husseini M.I. Стратиграфия юрских отложений западной и восточной части Аравийского залива // «ГеоАравия». 1997. Т. 2, № 4. С. 361-382.
7. Махави М.М., Тахер А.К., Зайбель Х.Г., Сиднев А.В. Общая схема тектонической эволюции Аравийской плиты в фанерозое

- // НТЖ «Фундаментальные исследования». М.: 2009. Вып. 1. С. 35-37.
8. Al-Husseini M.I. Происхождение структур Аравийской плиты: Амарское столкновение и рифт Наджд // «ГеоАравия». 2000. Т. 5. № 4. С. 527-542.
 9. Loosveld R.J.H., Bell A., Terken J.J.M. Тектоническая эволюция внутренней части Омана // «ГеоАравия». 1996. Т. 1. № 1. С. 28-51.
 10. Ziegler M.A. Эволюция позднепермско-голоценовых палеофаций Аравийской плиты и залежи углеводородов // «ГеоАравия». 2001. Т. 6. №3. С. 445-504.
 11. Ameen M.S. Влияние тектонических процессов в фундаменте на образование, миграцию и аккумуляцию углеводородов в Северном Ираке // Бюллетень Американской ассоциации геологов-нефтяников. 1992. Т. 76. С. 356-370.
 12. Beydoun Z.R., Skinder A.H. Аденский залив Красного моря: Переоценка потенциальных запасов углеводородов // Морская и нефтяная геология. 1992. Т. 9. С. 474-485.
 13. Hooper R.J., Baron I.R., Agah S., Hatcher R.D. Развитие южной окраины Тетиса в Иране от сеноманского времени до современности / Под ред. М.И. Хуссейни. Нефтяная геология Среднего Востока, Гео'94. Бахрейн: Галф ПетроЛинк, 1995. Т. 2. С. 505-516.
 14. Stoneley R. Обзор нефтематеринских пород в некоторых частях Среднего Востока / Под ред. Дж. Брукса и А.Дж. Флита. Морские нефтематеринские породы. Геологическое общество (Лондон). Специальный выпуск, № 26. 1987. С. 263-269.
 15. Alsharhan A.S., Naim A.E.M. Осадочные бассейны и геология нефти Среднего Востока. Нидерланды: Изд-во «Эльзевир», 1997. 843с.
 16. Sadooni F.N., Aqrabi A.A.M. Стратиграфия мелового разреза и потенциальные запасы нефти Месопотамского бассейна, Ирак // Модели юрско-меловых карбонатных систем Среднего Востока. Специальный выпуск ООГ № 69. 2000. С. 315-334.
 17. Al Habba Y.Q., Abdullah M.B. Геохимическое исследование материнских пород углеводородов на северо-западе Ирака (на арабском яз.) // Журнал «Сотрудничество с арабскими странами в области нефти». 1989. Т. 5. С. 1151.
 18. Beydoun Z.R., 1993. Эволюция северо-восточной окраины Аравийской плиты и шельфа: локализация углеводородов и предположительные ресурсы их на будущее. 1993. Т. 48. №4. С. 312-345.
 19. Al-Fares A.A., Bouman M., Jeans P. Новый взгляд на стратиграфию средне-нижнемеловых отложений побережья Кувейта // «ГеоАравия». 1998. Т. 3. № 4. С. 543-560.
 20. Ibrahim M.W. Геология нефти южной части Ирака // Бюллетень Американской ассоциации геологов-нефтяников. 1983. Т. 67. С. 97-130.
 21. Al-Siddiki A., 1978. Подземная геология южной части Ирака. X Арабский Нефтяной Конгресс, Триполи, Ливия. 1978. № 141 (В-3). С. 1-47.
 22. Dunnigton H.V. Образование, миграция, накопление и разложение нефти в Северном Ираке. ААБГ, 1988. С. 1194-1251.
 23. Lovelock P.E.R. Обзор тектоники северной части Средневосточного региона // Геологический журнал. 1984. Т. 121. № 6. С. 577-587.
 24. Bein A. Рифы, окаймленные рудистовыми образованиями, мелководной карбонатной платформы мелового возраста в Израиле // Бюллетень Американской ассоциации геологов-нефтяников. 1976. Т. 60. № 2. С. 258-272.
 25. Al Gailani M., 2003. Оценивая нефтяной потенциал Ирака // «Геотаймс». 2003. Т. 48. С. 16-20.
 26. Al Shididi S., Thomas G., Delfaud J. Осадконакопление, диагенез и локализация нефти группы Камчука нижнемелового возраста, Северный Ирак // Бюллетень Американской ассоциации геологов-нефтяников. 1995. Т. 79. С. 763-779.
 27. Информационная служба «Ай Эйч Эс Энерджи» (ранее консультанты по нефти). Международная база данных по поискам и добыче нефти. База данных, представленная компанией «Ай Эйч Эс Энерджи», 15 Инвернесс Уэй Ист, Инглвуд, Колорадо, 80112. США. 1996.
 28. Buday T. Региональная геология Ирака: Стратиграфия и палеогеография. Государственная организация по минералам. Багдад, 1980. 445с.
 29. Махави М.М., Котенёв Ю.А. Уточнение геологических характеристик месторождений Южного Ирака и оценка перспективных технологий извлечения нефти // НТЖ «Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений». М.: Изд-во «ВНИИОЭНГ». 2010. №2. С. 39-44.
 30. Заибель Х.Г., Тахер А.К., Махави М.М., Сиднев А.В. Месторождения супергиганты бассейна персидского залива и технологии их разработки // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук. Матер. Междунар. научн-техн. Конф. Уфа, 2008. С. 42-45.
 31. Котенёв Ю.А., Махави М.М., Лю Гуантао, Ми Чжунжун. Классификация залежей нефти Южного Приуралья по тектонической приуроченности и особенностям геологического строения // Проблемы освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и газа. Уфа: Монография, 2008. Вып. 5. С. 11-13.
 32. Махави М.М., Тахер А.К., Заибель Х.Г., Сиднев А.В. Общая схема тектонической эволюции Аравийской плиты в фанерозое // НТЖ «Фундаментальные исследования». М.: 2009. Вып. 1. - С. 35-37.
 33. Махави М.М., Заибель Х.Г., Котенёв Ю.А., Сиднев А.В. Анализ секвентной стратиграфии по разрезу свиты Мишриф Южного Ирака // НТЖ «Фундаментальные исследования». М.: 2009. Вып. 1. С. 3739.
 34. Махави М.М. Петрофизические и петрографические особенности свиты Мишриф на месторождении Зубейр южного Ирака // НТЖ «Современные наукоёмкие технологии». М.: 2009. Вып. 6. С. 17.
 35. Махави М.М., Котенёв Ю.А. История геологического развития южного Ирака // Проблемы ресурсо- и энергосбережения в технологиях освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Матер. VIII конгресса нефтепромышленников России. Уфа: Изд-во «Монография», 2009. С. 77-78.
 36. Махави М.М., Котенёв Ю.А. Тектонические зоны и геоморфология Ирака // Проблемы ресурсо- и энергосбережения в технологиях освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Матер. VIII конгресса нефтепромышленников России. Уфа: Изд-во «Монография». 2009. С. 75-76.
 37. Махави М.М., Котенёв Ю.А. Палеофаций и сеноманско-туронский цикл на Аравийской плите // Проблемы ресурсо- и энергосбережения в технологиях освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Матер. VIII конгресса нефтепромышленников России. Уфа: Изд-во «Монография». 2009. С. 79-81.
 38. Sharland P.R., Archer R., Casey D.M., Davies R.B., Hall S.H., Heward A.P., Horbury A.D., Simmons M.D. Стратиграфія розрізу Аравійської плит // «ГеоАравія», Спеціальний випуск, № 2. Бахрейн: Галф ПетроЛинк, 2001. 371 с.
 39. Al-Husseini M.I. Стратиграфія юрських відкладень західної і східної частини Аравійського затоки // «ГеоАравія». 1997. Т. 2. № 4. С. 361-382.
 40. NACE standarts MR-01-75. Materials for valves for resistance to sulfide stress cracking in production and pipeline service replacements/NACE Publication 1F166. Houston, Texas. 1982-1983.

41. А.В. Ляшенко, Р.А. Жирнов, Д.В. Изюмченко Опыт защиты от коррозии скважин при добыче углеводородной продукции с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода. Научно-технический сборник · ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ. № 4 (15). 2013.С.28-35.
42. Гулянец Г.М. Противикидные обладнання свердловин, стійке до сірководню: Довідковий посібник М.: Надра, 1991. 348с.
43. Energy-saving intensification of gas-condensate field production in the east of ukraine using foaming reagents /A.Shendrik, M. Fyk, V. Biletskyi, S. Kryvulia, D. Donskyi, A. Alajmeen, A. Pohylko// Mining of mineral deposits. 2019. 13 (2), pp.82-90.<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85068132301&doi=10.33271%2fmining13.02.082&partnerID=40&md5=8717ee990bb32ae3ea7fca35ab7216c2> DOI: 10.33271/mining13.02.082 (Scopus).
44. Немах А., Донський Д.Ф., Нестеренко С.В. Вивчення впливу CO₂, H₂S і температури пластової води нафтового родовища на розвиток пітингової корозії. Комунальне господарство міст. Науково-технічний збірник. Х.:ХНУМГ ім.О.М.Бекетова.2019.Вип. 3 (149).С.58-68.DOI 10.33042/2522-1809-2019-3-149-58-68.
45. Немах А., Донський Д.Ф., Нестеренко С.В. Лабораторний експрес-метод оцінки ризиків руйнування матеріалу обсадної колони при корозійному впливі. Матеріали 1-го міжн. науково-технічного форуму з хімічних технологій і нафтогазопереробки. Мінськ, 27-30.11. 2018.Мінськ: БГТУ.2018.Ч.1.333с.ISBN 978-985-530-723-6. belstu.by › Portals › science-fund-kz-statistics-novosti-forum-nefte.
46. Немах А.М., Донський Д.Ф., Нестеренко С.В. Оцінка захисних властивостей цементного каменю в агресивних середовищах нафтових родовищ Іраку. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Математичне моделювання. 2020. № 1. С. 43-50. ISSN: 2079-0821.
47. Амір Н., Донський Д.Ф., Нестеренко С.В. Вивчення точкової корозії в пластовій воді нафтового родовища Іраку. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2020. № 1. С. 47-52. ISSN: 2079-0821.
48. Амір Н., Нестеренко С.В., Донський Д.Ф. Дослідження динаміки сірководневої корозії металу під шаром модифікованого бетону. Комунальне господарство міст. 2020.Т. 3. Вип. 156. С.49-55, ISSN 2522-1809.
49. Нестеренко С.В., Донський Д. Ф., Немах А. Моделювання антикорозійного захисту матеріалу обсадної колони в лабораторних умовах. Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2019. № 21(1346) 69 УДК 622.279:620.197.3 doi: 10.20998/2220-4.
50. Немах А., Донський Д., Нестеренко С. Вивчення корозійної стійкості аустенітно-феритних сталей в пластовій воді нафтового родовища //Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2020. Спеціальний випуск № 6. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. С. 307-312.
- hydrocarbon localization of the Arabian plate. 2001. - V. 6, No. 3. P. 407-442.
4. Al-Naqib K.M. Geology of the Arabian Peninsula. Southern Iraq. United States Geological Survey. Special Edition 560-G. 1967 . 54 p.
5. Murriss R.J. The Middle East: Stratigraphic Evolution and Oil Localization // Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists. 1980. V. 64.P. 597-618.
6. Al-Husseini M.I. Stratigraphy of the Jurassic deposits of the western and eastern parts of the Arabian Gulf // GeoArabia. 1997. V. 2, No. 4. P. 361-382.
7. Mahavi M.M., Taher A.K., Seibel H.G., Sidnev A.B. General scheme of the tectonic evolution of the Arabian plate in the Phanerozoic // Scientific and Technical Journal "Fundamental Research". M.: 2009. Issue. 1. P. 35-37.
8. Al-Husseini M.I. The origin of the structures of the Arabian plate: Amar collision and the Najd rift // GeoArabia. 2000. V. 5, No. 4. P. S. 527-542.
9. Loosveld R.J.H., Bell A., Terken J.J.M. Tectonic evolution of the inner part of Oman // "GeoArabia". 1996. V. 1, No. 1. P. 28-51.
10. Ziegler M.A. Evolution of the Late Permian-Holocene paleofacies of the Arabian plate and hydrocarbon deposits // "GeoArabia". 2001. Vol.6, No. 3. P. 445-504.
11. Ameen M.S. Influence of tectonic processes in the basement on the formation, migration and accumulation of hydrocarbons in Northern Iraq // Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists. 1992. V. 76. P. 356-370.
12. Beydoun Z.R., Skinder A.N. Gulf of Aden, Red Sea: Reassessment of Potential Hydrocarbon Reserves // Marine and Oil Geology. 1992. V. 9.P. 474-485.
13. Hooper R.J., Baron I.R., Agah S., Hatcher R.D. Development of the southern outskirts of Tethys in Iran from the Cenomanian time to the present / Ed. M.I. Hussein. Petroleum Geology of the Middle East, Geo'94. - Bahrain: Gulf PetroLink, 1995. V. 2.P. 505-516.
14. Stoneley R. Review of oil source rocks in some parts of the Middle East / Ed. J. Brooks and A.J. Fleet. Offshore oil source rocks. Geological Society (London). Special issue, No 26. 1987. P. 263-269.
15. Alsharhan A.S., Nairn A.E.M. Sedimentary basins and oil geology of the Middle East. Netherlands: Publishing house "Elsevier", 1997. 843 p.
16. Sadooni F.N., Aqravi A.A.M. Stratigraphy of the Cretaceous section and potential oil reserves of the Mesopotamian basin, Iraq // Models of the Jurassic-Cretaceous carbonate systems of the Middle East. Special issue of OOG No. 69. 2000.P. 315-334.
17. Al Habba Y.Q., Abdullah M.V. Geochemical Study of Source Rocks of Hydrocarbons in North-West Iraq (in Arabic) // Journal of Oil Cooperation with Arab Countries. 1989. V. 5.P. 1151.
18. Beydoun Z.R., 1993. Evolution of the northeastern edge of the Arabian plate and shelf: localization of hydrocarbons and their estimated resources for the future. 1993.V. 48, No . 4.P. 312-345.
19. Al-Fares A.A., Bouman M., Jeans R. A new look at the stratigraphy of the Middle-Lower Cretaceous deposits of the Kuwait coast // "GeoArabia". 1998.V. 3, No. 4.P. 543-560.
20. Ibrahim M.W. Petroleum Geology of Southern Iraq // Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists. 1983.V. 67. P. 97-130.
21. Al-Siddiki A., 1978. Underground geology of southern Iraq. X Arab Petroleum Congress, Tripoli, Libya. 1978. No. 141 (B-3). P. 1-47.
22. Dunnington H.V. Formation, migration, accumulation and decomposition of oil in Northern Iraq. AABG, 1988 .P. 1194-1251.
23. Lovelock P.E.R. Review of tectonics of the northern part of the Middle East region // Geological journal. 1984. V. 121, No. 6. P.

References (transliterated)

1. Beydoun Z.R. Geology and potential hydrocarbon reserves of the Arabian Plate in light of plate tectonics. American Association of Petroleum Geologists. Geological research. 1991. Issue. 33. -77 p.
2. Sharland P.R., Archer R., Casey D.M., Davies R.B., Hall S.H, Heward A.P., Horbury A.D., Simmons M.D. Stratigraphy of the section of the Arabian plates // "GeoArabia", Special issue, No. 2. Bahrain: Gulf PetroLink, 2001. -371 p.
3. Konert G., Al-Afifi A.M., Al-Hajri S.A. Paleozoic stratigraphy and

- 577-587.
24. Bein A. Reefs, bordered by ore formations, shallow carbonate platform of the Cretaceous age in Israel // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. 1976. V. 60, No. 2. P. 258-272.
 25. Al Gailani M., 2003. Assessing the Oil Potential of Iraq // *GeoTimes*. 2003.V. 48.P. 16-20.
 26. Al Shididi S., Thomas G., Delfaud J. Sedimentation, diagenesis and localization of oil from the Kamchuk group of the Lower Cretaceous age, Northern Iraq // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. 1995. V. 79.P. 763-779.
 27. Information Service "HS Energy" (formerly oil consultants). International database of oil prospecting and production. Data base provided by HS Energy, 15 Inverness Way East, Inglewood, Colorado, 80112. USA. 1996.
 28. Buday T. Regional geology of Iraq: Stratigraphy and paleogeography. State Organization for Minerals. Baghdad, 1980. 445 p.
 29. Mahavi M.M., Kotenev Yu.A. Refinement of the geological characteristics of the fields in southern Iraq and the assessment of promising technologies for oil extraction // *NTZh "Geology, geophysics and development of oil and gas fields. M.: Publishing house "VNIIOENG", 2010.№2.P. 39-44.*
 30. Zaibel HG, Taher A.K., Mahavi M.M., Sidnev A.B. Deposits of supergiants in the Persian Gulf basin and technologies for their development // *Actual problems of technical, natural and humanitarian sciences. Mater. Int. scientific and technical conf, Ufa: 2008.P.42-45.*
 31. Kotenyov Yu.A., Mahavi MM, Liu Guantao, Mi Zhongzhong. Classification of oil deposits in the Southern Urals by tectonic confinement and features of the geological structure // *Problems of development of hard-to-recover oil and gas reserves. Ufa: Monograph. 2008. Iss. 5.P.11-13.*
 32. Mahavi M.M., Taher A.K., Zaibel H.G., Sidnev A.B. General scheme of the tectonic evolution of the Arabian plate in the Phanerozoic // *Scientific and Technical Journal "Fundamental Research". M.: 2009. Issue. 1.P. 35-37.*
 33. Mahavi M.M., Zaibel H.G., Kotenev Yu.A., Sidnev A.B. Analysis of sequential stratigraphy along the section of the Mishrif Formation of Southern Iraq // *Scientific and Technical Journal "Fundamental Research". M.: 2009. Issue. 1. P. 3739.*
 34. Mahavi M.M. Petrophysical and petrographic features of the Mishrif Formation at the Zubeir field in southern Iraq // *Scientific and Technical Journal "Modern Science-Intensive Technologies". M.: 2009. Issue 6. P. 17.*
 35. Mahavi M.M., Kotenev Yu.A. The history of geological development of southern Iraq // *Problems of resource and energy conservation in technologies for the development of hard-to-recover hydrocarbon reserves. Mater. VIII Congress of Russian Oil Industrialists. Ufa: Publishing house "Monograph", 2009. P.77-78.*
 36. Mahavi M.M., Kotenev Yu.A. Tectonic zones and geomorphology of Iraq // *Problems of resource and energy saving in technologies for the development of hard-to-recover hydrocarbon reserves. Mater. VIII Congress of Russian Oil Industrialists. Ufa: Publishing house "Monograph", 2009. P.75-76.*
 37. Mahavi M.M., Kotenev Yu.A. Paleofacies and Cenomanian-Turonian cycle on the Arabian plate // *Problems of resource and energy saving in technologies for the development of hard-to-recover hydrocarbon reserves. Mater. VIII Congress of Russian Oil Industrialists. Ufa: Publishing house "Monograph", 2009. P.79-81.*
 38. Sharland P.R., Archer R., Casey D.M., Davies R.B., Hall S.H., Heward A.P., Horbury A.D., Simmons M.D. Stratigraphy of the section of the Arabian plates // "GeoArabia", Special issue, № 2. Bahrain: Gulf Petrolink, 2001. 371 p.
 39. Al-Husseini M.I. Stratigraphy of Jurassic sediments of the western and eastern parts of the Arabian Gulf // "GeoArabia". 1997. V. 2, № 4. P. 361-382.
 40. NACE standards MR-01-75. Materials for valves for resistance to sulfide stress cracking in production and pipeline service replaces /NACE Publication 1F166. Houston, Texas. 1982-1983.
 41. Lyashenko A.V., Zhirmov R.A., Izyumchenko D.V. Experience in corrosion protection of wells in the production of hydrocarbon products with a high content of hydrogen sulfide and carbon dioxide. Scientific and technical collection. VESTI GAS SCIENCE. No. 4 (15) . 2013. P. 28-35.
 42. Gulyants G. Anti-theft equipment of wells resistant to hydrogen sulfide: Reference manual. M.: Nadra, 1991. 348p.
 43. Energy-saving intensification of gas-condensate field production in the east of Ukraine using foaming reagents /A.Shendrik, M. Fyk, V. Biletskyi, S. Kryvulia, D. Donskyi, A. Alajmeen, A. Pohylko// *Mining of mineral deposits*. 2019. 13 (2), pp.82-90. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85068132301&doi=10.33271%2fmining13.02.082&partnerID=40&md5=8717ee990bb32ae3ea7fca35ab7216c2> DOI: 10.33271/mining13.02.082 (Scopus).
 44. Neamah A., Donsky D., Nesterenko S. Study of the influence of CO₂ and H₂S and the temperature of the reservoir water of the oil field on the development of pitting corrosion / *Municipal utilities. Scientific and technical collection. H. : KhNUMG named after O.M. Bekegov. 2019. Issue 3 (149). P.58-68.*
 45. Neamah A., Donsky D.F., Nesterenko S.V. Laboratory rapid method for assessing the risks of destruction of the casing material under corrosion. *Proceedings of the 1st International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Refining Minsk, 27-30.11. 2018. Minsk: BSTU. 2018. Ch.1.333p. ISBN 978-985-530-723-6. belstu.by »Portals» science-fund-kz-stati-novosti-forum-nefte.*
 46. A. Neamah, D.F. Donsky, S.V. Nesterenko Estimation of protective properties of cement stone in aggressive environments of oil fields of Iraq // *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Mathematical modeling, 2020. № 1. P. 43-50. ISSN: 2079-0821.*
 47. N. Ameer, D.F. Donsky, S.V. Nesterenko Study of point corrosion in reservoir water of an Iraqi oil field // *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology , 2020.№ 1. P. 47-52. ISSN: 2079-0821.*
 48. N. Ameer, S.V. Nesterenko, D.F. Donsky Investigation of the dynamics of hydrogen sulfide corrosion of metal under a layer of modified concrete. *Municipal utilities, 2020, vol. 3, issue 156 P.49-55, ISSN 2522-1809.*
 49. C.V. Nesterenko, D.F. Donsky, A. Nemakh Modeling of anticorrosive protection of casing material in laboratory conditions // *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Innovative researches in scientific works of students, 2019. № 21 (1346) 69 UDC 622.279: 620.197.3 doi: 10.20998 / 2220-4.*
 50. Nemah A., Donsky D., Nesterenko S. Study of corrosion resistance of austenitic-ferritic steels in reservoir water of an oil field // *Physico-chemical mechanics of materials. Special issue №6 Problems of corrosion and corrosion protection of materials. 2020.P. 307-312.*

Надійшла (received) 24.09.2020

Немах Амір Мохаммед Аладжмін (Немах Амир Мохаммед Аладжмин, Neamah Ameer Mohammed Alajmeen) - аспірант, Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків; e-mail- ameernema30@gmail.com, Orcid code 0000-0001-5929-7847

Мухамедов Бегенч Халатовіч (Мухамедов Бегенч Халатович, Muhamedov Begench Halatovich) - аспірант, Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків; ; e-mail- vubegench@gmail.com, Orcid code 0000-0001-9286-6415

Донський Дмитро Федорович (Донской Дмитрий Федорович, Donsky Dmytro Fedorovich) - кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків; e-mail- dfdonsky@gmail.com, Orcid code 0000-0003-3546-6110 конт.тел.+380-95-810- 4536

Нестеренко Сергій Вікторович (Нестеренко Сергей Викторович, Nesterenko Sergii Viktorovich) - кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, м. Харків; e-mail- nester.hnamg@gmail.com. Orcid code 0000-0002-2089-6786

ЗМІСТ

<i>Зінченко М. Г., Пономаренко Є. Д., Букаченко Н. О., Голубкіна О. О.</i> Анаеробна біологічна очистка стічних вод виробництва цукру.....	3
<i>Рутковська К. С., Тульський Г. Г., Гомозов В. П., Русінов О. І.</i> Обґрунтування технологічних показників застосування газодифузійного катоду в електрохімічному синтезі розчинів гіпохлоритів.....	11
<i>Себко В. В., Пироженов Є. В., Здоренко В. Г., Новожилова Т. Б., Нечипоренко Д. І.</i> Методи багатопараметрового безконтактного контролю деталей обладнання пивоварних апаратів та зразків стічних вод.....	18
<i>Сахненко М. Д., Ведь М. В., Маркова Н. Б., Степанова І. І., Галак О. В., Меньшов С. М., Матикін О. В.</i> Металоксидні композити для фотокаталітичної дезинтеграції токсикантів.....	28
<i>Водолажченко С. О., Дерібо С. Г., Школьнікова Т. В., Шахін І. Х.</i> Обґрунтування складу електроліту в електрохімічному синтезі пероксимолочної кислоти.....	36
<i>Руденко Н. О., Байрачний Б. І.</i> Ефективність воднолужного електролізу в залежності від технологічних параметрів корозійного та анодного розчинення алюмінію	43
<i>Бурачок О. В., Першин Д. В., Матківський С. В., Бікман Є. С., Кондрат О. Р., Філатов В. Ю.</i> Перевірка якості створення РVT-моделі газоконденсатної пластової системи за допомогою концепції однокоміркової гідродинамічної моделі.....	49
<i>Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Шумейко В. Н., Гапонова О. О.</i> Розрахункова оцінка ступеня складності субсолідусної будови трикомпонентних фізико-хімічних систем.....	57
<i>Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Волощук В. В., Лісачук Л. М., Чефранов Є. В.</i> Дослідження впливу інтенсифікуючих добавок на низькотемпературний синтез славсоніту та целз'яну при створенні радіопрозорих керамічних матеріалів.....	68
<i>Григоров А. Б., Шевченко К. В., Сінкевич І. В.</i> Дослідження корозійного впливу на метал широкої паливної фракції, отриманої з вторинної полімерної сировини	75
<i>Повсєрєнний С. Ф., Фик І. М., Варавіна О. П., Яцкевич О. О.</i> Метод напівпроникної мембрани в режимі «дренування–просочення» при дослідженні нафтогазових колекторів	80
<i>Немах А., Мухамедов Б. Х., Донський Д. Ф., Нестеренко С. В.</i> Вивчення гірничо-геологічних особливостей перспективних нафтовидобувних районів Іраку	86

ABSTRACT

<i>Zinchenko M.G., Ponomarenko E.D., Bukatenko N. A., Holubkina O.A.</i> Anaerobic biological wastewater treatment of sugar production	3
<i>Rutkovska K. S., Tulsykh H. H., Gomozyov V.P., Rusinov A.I.</i> Substantiation of technological indicators of application of a gas-diffusion cathode in electrochemical synthesis of hypochlorite solutions	12
<i>Sebko V., Pyrozhenko Y., Zdorenko V., Novozhilova T., Nechiporenko D.</i> Methods of non-contact parametric control of equipment of brewing apparatus and waste water samples	18
<i>Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Markova N. B., Stepanova I. I., Halak O. V., Menshov S. M., Mamykin O. V.</i> Metaloxide composites for photocatalytic disintegration of toxicants	28
<i>Vodolazhenko S. A., Deribo S. G., Shkolnikova T. V., Chahine I. H.</i> Substantiation of the electrolyte composition in the electrochemical synthesis of peroxylic acid	36
<i>Rudenko N. O., Bairachnyi B. I.</i> Efficiency of water-based electrolysis depending on technological parameters of corrosive and anode dissolution of aluminum	43
<i>Burachok O.V., Pershyn D. V., Matkivskyi S. V., Bikman Y. S., Kondrat O. R., Filatov V. Y.</i> Gas-condensate fluid PVT model quality check based on the concept of A single-cell simulation model	49
<i>Logvinkov S. M., Borisenko O. N., Tsapko N. S., Shabanova G. N., Korohodska A. N., Shumejko V.N., Gaponova O.O.</i> Calculated evaluation of the degree of subsolidus structure complexity of the physico-chemical three-component systems	57
<i>Lisachuk G., Kryvobok R., Zakharov A., Voloshchuk V., Lisachuk L., Chefranov E.</i> Study of the influence of intensifying additives on low-temperature synthesis of slavsonite and celzian in the creation of radiotransparent ceramic materials	68
<i>Grigorov A., Shevchenko K., Sinkevich I.</i> Investigation of corrosive effect on metal of a broad fuel fraction obtained from secondary polymer raw material	75
<i>Poverennyi S.F., Fyk I.M., Varavina O.P., Yatskevych O.O.</i> Semi-permeable membrane method in draining-impregnation mode in the investigation of oil and gas collectors	80
<i>Neamah A., Muhamedov B.H., Donsky D.F., Nesterenko S.V.</i> Study of mining and geological features of promising crude oil-producing areas of Iraq	86

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2 (4) 2020

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. Делова

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

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.cccte.0821@gmail.com.

Підп. до друку 18.11.2020. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,55.
Тираж 100 прим. Зам. № __. Ціна договірна.

Друк ФОП Завочкин Д.Л., м. Харків, вул. Плеханівська, 16