

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION
AND SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute"

**Вісник Національного
технічного університету
«ХПІ». Серія: Нові рішення
в сучасних технологіях**

№ 3(5)' 2020

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin of the National
Technical University
"KhPI". Series: New solutions
in modern technology**

No. 3(5)' 2020

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

**Харків
НТУ «ХПІ», 2020**

**Kharkiv
NTU "KhPI", 2020**

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях = Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology : зб. наук. пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». — Харків : НТУ «ХПІ», 2020. — № 3(5). — 87 с. — ISSN 2079-5459.

Видання публікує наукові результати та досягнення мультидисциплінарних досліджень молодих науковців широкого профілю у сферах машинобудування, енергетики, технологій органічних і неорганічних речовин, екології, інформаційних технологій і систем управління, техніки та електрофізики високих напруг, а також з фундаментальних аспектів сучасних технологій.

The journal publishes scientific results and accomplishments of multidisciplinary researches of young scientists of a wide profile in the field of machine building, energy, technologies of organic and inorganic substances, ecology, information technologies and control systems, high voltage techniques and electrophysics, as well as on the fundamental aspects of modern technologies.

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації України
КВ № 23776-13616 від 14 лютого 2019 року.

Мова статей – українська, англійська.

***Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях** включено до «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: «Нові рішення в сучасних технологіях» включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), бібліографічну базу даних OCLC WorldCat (США), індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://vestnik2079-5459.khpi.edu.ua/>

Засновник
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Founder
National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute"

Редакційна колегія

Відповідальний редактор:

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

Члени редколегії:

Авдєєва О. П., НТУ «ХПІ», Україна

Брагіна Л. Л., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Буряковський С. Г., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Вехов Є., Мерилендський університет, США

Гораш Є., проф., Університет Стратклайда, Великобританія

Демидов І. М., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Заковоротний О. Ю., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Клепиков В. Б., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Куліченко В. В., доц., НТУ «ХПІ», Україна

Ларін О. О., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Львов Г. І., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Мележик Є., Інститут фізики напівпровідників імені В. Є.

Лашкарьова НАНУ, Україна

Меньшикова С. І., НТУ «ХПІ», Україна

Піментел С. Р., проф., Федеральний Університет Гояс,
Бразилія

Раскін Л. Г., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Томашевський Р. С., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Чжан К. Л., проф., Вроцлавський технологічний університет,
Польща

Шевченко С. Ю., проф., НТУ «ХПІ», Україна

Шестопалов О. В., доц., НТУ «ХПІ», Україна

Editorial staff

Associate editor:

Sokol E. I., dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Sciences of Ukraine, NTU "KhPI", Ukraine

Editorial staff members:

Avdieieva O. P., NTU "KhPI", Ukraine

Bragina L. L., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Buriakovskui S. G., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Vekhov Ye., University of Maryland, College Park, USA

Gorash Ye., prof., University of Strathclyde, UK

Demidov I. N., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Zakovorotniy A. Yu., prof., NTU "KPI", Ukraine

Klepikov V. B., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Kulichenko V. V., docent, NTU "KhPI", Ukraine

Larin A. A., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Lvov G. I., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Melezhik Ye., V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics
NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

Menshikova S. I., NTU "KhPI", Ukraine

Pimentel S., prof., Federal University of Goias, Brazil

Raskin L. G., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Tomashevskiy R. S., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Chrzan K. L., prof., Wroclaw University of Technology, Poland

Shevchenko S. Yu., prof., NTU "KhPI", Ukraine

Shestopalov A. V., docent, NTU "KhPI", Ukraine

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».
Протокол № 5 від 13 жовтня 2020 р.

УДК 622.24.051.55

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.01

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СКЛАДАННЯ З'ЄДНАННЯ «ЗУБОК-ШАРОШКА» НА ЯКІСТЬ ВСТАВНОГО ТВЕРДОСПЛАВНОГО ОСНАЩЕННЯ ШАРОШОК БУРОВИХ ДОЛІТ

А. М. СЛІПЧУК¹*, Р. С. ЯКИМ²

¹ кафедра технології машинобудування, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

² кафедра технологічної та професійної освіти, Дрогобицький державний педагогічний університет ім. І. Франка, м. Дрогобич, УКРАЇНА

*e-mail: andsl@ukr.net

АНОТАЦІЯ Представлено результати досліджень одного із ключових аспектів, що стосуються забезпечення якості виготовлення шарошок тришарошкових бурових доліт, оснащених твердосплавними вставними зубками. Досліджено вплив технологічних параметрів на формування отворів під посадку твердосплавних зубків та операції складання з'єднання «зубок-шарошка». Аналізом встановлено, що на етапах операцій розвірчування отворів виникає найбільше проблем щодо забезпечення якості. Основна ідея полягає у встановленні раціональних технологічних параметрів на закріплення породоруйнівних елементів в тіло шарошки. На основі численних експериментів на різних типорозмірах твердосплавних зубків встановлено, що швидкість процесу пресування має надзвичайно важливе значення. Аналізом розрізаних і розібраних таких з'єднань встановлено, що стінки отвору мають значну пластичну деформацію, мікротріщини, подекуди утворилася стружка на дні отвору. Досліджено параметри відхилення по шорсткості таких поверхонь. Скориставшись рекомендаціями, виявили, що змочування зубків у окислений парафін зменшує пластичну деформацію стінок отвору вдвічі. Це дає можливість підвищувати значення натягу і з'єднання. Для підвищення точності технологічної операції пресування розроблено спеціальний пристрій, який дав змогу точно орієнтувати перед пресуванням вставні зубки, а також суттєво зменшити брак. Аналізом стінок отворів на сталі 14ХНЗМА виявлено, що при натягах до 0,068 мм мала місце пружна деформація, далі до 0,148 мм, в подальшому при збільшенні натягу було отримано значну пластичну деформацію. Теоретично та експериментально обґрунтовано розроблені шляхи вдосконалення технології виготовлення бурових доліт, що мінімізує деформацію шарошок та зубків. З цією метою встановлено емпіричну залежність, що дозволяє встановити залежність між параметрами шорсткості та величиною натягу з'єднання «зубок-шарошка» доліт.

Ключові слова: формоутворення отворів; шорсткість; зубок; шарошка; натяг; тришарошкове бурове долото; швидкість запресовування

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS DURING PRESSING TUNGSTEN CARBIDE INSERT CUTTER IN THE CONE OF THE ROLLER CONE BITS FOR THE RELIABILITY CONNECTION

А. СЛІПЧУК¹, Р. ЯКИМ²

¹ Department of Technological and Professional Education, Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Drohobych, UKRAINE

² Department of Mechanical Engineering, Lviv Polytechnic National University, L'viv, UKRAINE

ABSTRACT One of the key aspects, which are designed to ensure the quality's production of cones for roller cone bits drill bits with tungsten carbide insert cutter are presented. The influence of technological parameters on the formation of holes for planting tungsten carbide insert cutter and the assembling operation of the connection "tungsten carbide insert cutter-cone". The analysis showed that at the stages of holes reaming operations there are the most problems in quality assurance. Based on numerous experiments on different sizes of tungsten carbide insert cutter, it is established that the speed of the pressing process is extremely important. Analysis of cut and disassembled such joints revealed that the walls of the hole have a significant plastic deformation, micro cracks, and in some places chips formed at the bottom of the hole. The parameters of deviation in the roughness of such surfaces were also investigated. If we use the recommendations, then we found that wetting the tungsten carbide insert cutter in oxidized paraffin reduces the plastic deformation of the hole's wall in half. This allows you to increase the tension in the connection. In order to increase the accuracy of the pressing operation, a special device was developed, which allowed accurately orienting the tungsten carbide insert cutter before pressing, as well as significantly reducing the shortage. Analysis of the hole's walls on the steel AISI 9315H revealed that at tensions up to 0.068 mm there was an elastic deformation, then up to 0.148 mm, and then with increasing tension was obtained significant plastic deformation. Theoretically and experimentally substantiated developed methods to improve the technology of drilling bits, which minimizes the deformation of cones and tungsten carbide, insert cutters. The main purpose was to determine the empirical dependence, which allows establishing the relationship between the roughness parameters and the amount of tension in the connection "cone- tungsten carbide insert cutter".

Keywords: hole formation; roughness; tooth; cone; tension; three-cone drill bit; pressing speed

Вступ

Технологія виготовлення тришарошкових бурових доліт, що використовується на сучасних

підприємствах, передбачає застосування холодного запресовування для з'єднання твердосплавних вставних зубків з тілом шарошки. На виробництві застосовується система натягів для кожного

типорозміру зубка, відповідно до співвідношення твердості тіла шарошки та хвостовика зубка, а також особливостей конструкції вінців шарошки й розташування твердосплавних зубків. Основна мета у досягненні якості – забезпечення найкращих показників розподілу внутрішніх напружень в спряжених поверхнях з'єднань твердосплавного породоруйнівного оснащення шарошок. Практика показує, що цьому сприяє підвищення точності операцій формоутворення спряжених поверхонь деталей, а також процесів складання [1]. Для забезпечення точності з'єднання у заданих граничних значеннях, здійснюється контроль якості формоутворення отворів на усіх стадіях: зенкерування після цементації, гартування і високого відпуску, розвертання після гартування і низького відпуску.

Для різних типорозмірів шарошок застосовують спеціальні долотні сталі, зокрема: 14ХНЗМА, 15НЗМА 17НЗМА, 20ХНЗА. Шарошки піддаються складній технології зміцнення на основі цементації, що ґрунтовно описана в праці [2]. Це забезпечує високі показники по зносостійкості, ударній в'язкості шарошок. Проте, високі показники твердості вінців шарошок, у які запресовували вставні твердосплавні зубки, не забезпечували надійного з'єднання «зубок-шарошка» через утворення тріщин та випадання вставних зубків. Тривалий час у долотобудуванні застосовували ідею щодо зменшення небезпечних напружень в зоні краю отвору в шарошці, яка реалізовувалася фрезеруванням площадок на вінцях шарошки (видалення цементованого шару в ділянці отвору), або ж прорізуванням вінців на глибину цементованого шару [3,4]. За останнє десятиліття така технологія не застосовується через значну трудомісткість процесу, надлишкову витрату долотної сталі, зношення інструменту, зношення верстатного парку, а також збільшення видатків на інші статті витрат на виробництво. Економнішою технологією є захист вінців антицементацийною пастою перед цементациєю шарошок. Недоліком цієї технології є виникнення випадків непрогнозованого «пробою» захисного шару та виникнення ділянок насичених вуглецем. Це вимагає встановлення підвищених вимог щодо якості та зносостійкості інструменту, а також підвищення точності виконання операцій формоутворення отворів під посадку вставних твердосплавних зубків.

Надійне з'єднання «твердосплавний зубок – вінець шарошки» також забезпечують конструкції у яких між стінками сусідніх отворів менше 10мм. Проте, такі конструкторські рішення висувають високі вимоги щодо показників пластичності сталі через небезпеку утворення тріщин, навіть у вінцях виконаних без цементованого шару [5,6]. Це також висуває жорсткі вимоги до технології виготовлення шарошок, і особливо, параметрів технологічних операцій формоутворення отворів та процесу складання такого з'єднання [7,8].

Мета роботи

Основна мета роботи полягає у дослідженні впливу технологічних параметрів складання на міцність з'єднання «зубок-шарошка», формоутворення отворів під посадку твердосплавних зубків та операції складання з'єднання «зубок-шарошка». Вивчення впливу технологічних параметрів пресування на величину сили випресовування зубків, як таку, що характеризує якість з'єднання «зубок-шарошка».

В матеріалах статті представлено результати досліджень одного з ключових аспектів, які стосуються забезпечення якості виготовлення шарошок тришарошкових бурових доліт оснащених твердосплавними вставними зубками.

Виклад основного матеріалу

Вимірювання шорсткості на поверхнях хвостовиків твердосплавних зубків досліджуваних поверхонь здійснювали за допомогою профілометра HOMVEL TESTER T1000, а також профілометра моделі 296 (рис. 1).

Експресне вимірювання отворів у шарошках здійснювали із застосуванням цехового обладнання на основі пневмокомпаратора «Western L-10», що дає максимальну похибку до 2,5 мкм. (рис. 2)

Для досліджень спеціально готували темплети, вирізані з шарошок бурових доліт (рис. 3).

Для кінцевого оброблення отворів під вставні зубки застосовували різальний інструмент, загальний вигляд різальних частин якого представлено на рис. 4.

Аналізом встановлено, що на етапах операцій розвірчування отворів виникає найбільше проблем щодо забезпечення якості. Цю операцію виконують розверткою з твердосплавними пластинами. Документацією передбачено отримання шорсткості $R_a 1,25 - 2,5$ мкм.

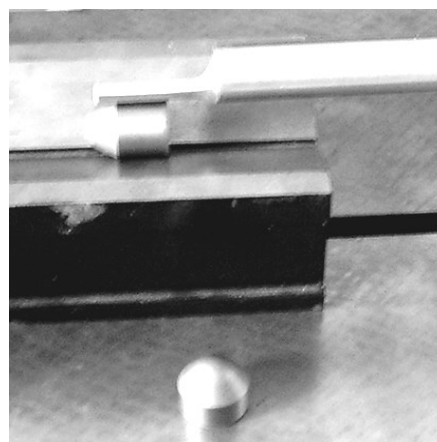


Рис. 1 – Вимірювання шорсткості на поверхнях хвостовиків твердосплавних зубків

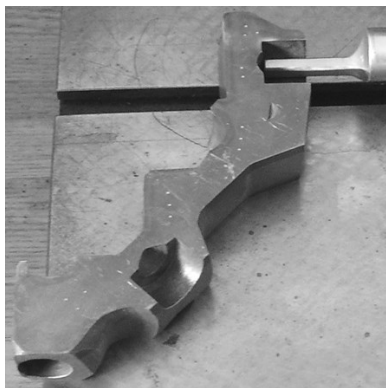


Рис. 2 – Вимірювання шорсткості на поверхнях отворів у темплетях шарошок

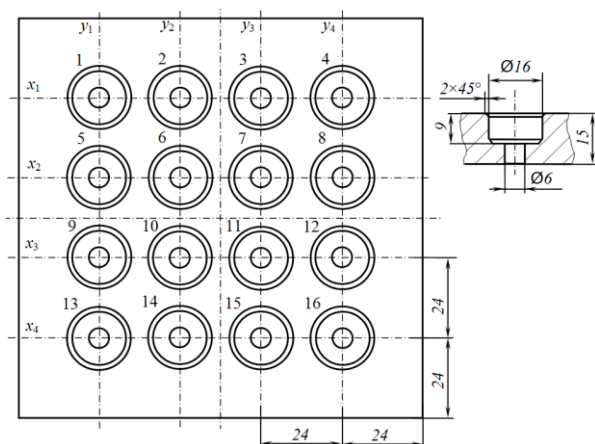


Рис. 3 – Схема пластини для досліджень параметрів отворів під вставні зубки (для прикладу подано розміри для випробування твердосплавних зубків діаметром 16 мм)

Тривалий час пресування твердосплавних зубків здійснювали вручну, на глибину 3 – 5 мм, а далі із застосуванням гідравлічного преса, до упору в торцеву частину дна отвору. При цьому було встановлено, що характер конструкції та величина показника шорсткості хвостовиків твердосплавних зубків, а також параметрів техпроцесу виконання операцій пресування впливає не тільки на якість з'єднання, а й цілісність твердосплавного зубка. Зокрема, при недостатньо якісній фасці чи нерациональних її параметрах в західній частині хвостовика твердосплавного зубка виникали перекошування у посадці між осями симетрії отвору й зубка [9]. Також, при пресуванні виникав звуковий ефект потріскування. Аналізом розрізаних і розібраних таких з'єднань встановлено що стінки отвору мають значну пластичну деформацію, мікротріщини, подекуди утворилася стружка на дні отвору. На тілі хвостовика виявлені сколювання різної величини.



а – розвертка з твердосплавними пластинами VK6M, що дає змогу здійснювати підбір дна отвору,



б – розвертка з цільного твердого сплаву VK6OM,



в – свердло з цільного твердого сплаву фірми «Hertel», застосоване для чистового розвірчування і підбирання дна отворів

Рис. 4 – Різальні частини інструмента для різних варіантів кінцевого оброблення отворів під вставні твердосплавні зубки

На основі численних експериментів на різних типорозмірах твердосплавних зубків встановлено, що швидкість процесу пресування має надзвичайно важливе значення (табл. 1 та рис. 5). Зокрема, при повільному процесі отримуються (на різних стадіях), тріщини у вінцях шарошок, значна пластична деформація. При дуже швидкому процесі, зокрема ударному, що також тривалий час застосовувався – фіксували поломки твердосплавних зубків, не співвісність між осями отворів та посаджених зубків. Оскільки фізико-механічні показники плавов сталей, конструктивний варіант розташування твердосплавних зубків у вінцях шарошки, типорозміри зубків дають доволі значне розсіювання показників, тому до сьогодні актуальним є розробка раціональних параметрів процесу пресування.

Таблиця 1 – Результати вимірювання зусилля випресовування в залежності від швидкості запресовування зубків у шарошку

Швидкість запресовування V, м/с	Величина зусилля випресовування P, кН						Середнє значення зусилля
	1	2	3	4	5	6	
0,2	20,5	19,5	18,7	19,2	20,5	21	19,9
2	20	20,5	19,5	18,5	19	19,2	19,45
4	17,4	17	17,2	18,1	17,9	17,7	17,55
6	14,8	15,2	16,2	15,8	16,5	15,3	15,63
8	14,9	15,1	14,6	14,8	15,7	16	15,18
10	15,8	14,9	14	14,2	14,4	14,6	14,65
12	15,1	15,3	14,9	14,7	14,6	14,4	14,83

На міцність пресового з'єднання впливає багато чинників, серед яких: величина натягу, точність геометрії форм спряжених деталей, площа фактичного контакту, шорсткість спряжених поверхонь, матеріал деталей [10-12]. Зрозуміло, що при відхиленнях від заданих форм міцність розглядуваного з'єднання зменшується, при критичних динамічних навантаженнях може виникати «зрив» з початкового положення охоплюючої деталі, що, у свою чергу, може призвести до аварійних ситуацій. Досліджено вплив параметра шорсткості (R_a) внутрішньої поверхні глухих отворів, яка отримується після обробки, у шарошці на міцність з'єднання «зубок-шарошка» (табл. 3 та рис. 6).

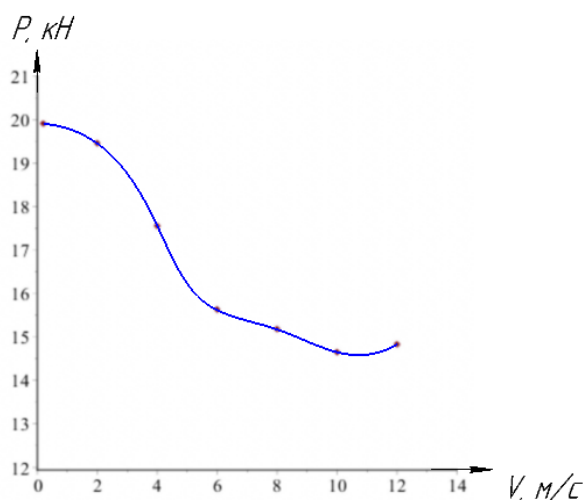


Рис. 5 – Вплив швидкості процесу пресування на зусилля випресовування вставлених твердосплавних зубків

Для вимірювання розподілу шорсткості на циліндричній поверхні хвостовиків твердосплавних зубків здійснювали повертання на визначений крок навколо осі зубок. Це уможливило отримати загальну картину розподілу шорсткості по усій циліндричній поверхні (табл. 2).

Дослідження подібних параметрів на отворах у вінцях шарошок здійснювали наперед підготовлених темплетів вирізаних і підготовлених із шарошок бурових доліт (рис. 3).

Скористувавшись рекомендаціями [14], виявили, що змочування зубків у окислений парафін зменшує пластичну деформацію стінок отвору у двічі. Це дає можливість підвищити значення натягу у з'єднанні.

Для підвищення точності технологічної операції пресування розроблено спеціальний пристрій [15], що дає змогу точно орієнтувати перед пресуванням вставні зубки (рис. 7), а також суттєво знизити брак. Також, така технологія уможливорює підвищувати швидкість процесу. Зокрема, при швидкісному пресуванні, як виявилось можна застосувати ефект швидкого проковзування поверхні

тіла хвостовика в отвір вінців шарошки, при цьому контактуючі поверхні зазнають пружної деформації, а зубок не пошкоджується.

Таблиця 2 – Результати вимірювання шорсткості на хвостовиках деяких типів твердосплавних зубків

	l_1	l_2	
Середнє значення шорсткості поверхні ніжки зубка, R_a , мкм	1,718	1,718	1,498
Крок повертання зубка при вимірюванні мм	~2	~2	~2,4

Таблиця 3 – Результати вимірювання зусилля випресовування в залежності від шорсткості стінок отворів у шарошці

Шорсткість стінок отворів у шарошці R_a , мкм	Вимірювання зусилля P , кН					Середнє значення зусилля
	1	2	3	4	5	
0,1	21,5	19,5	18,0	19,0	16,5	18,9
0,3	17,5	16,5	16,7	14,3	15,2	16,04
0,6	15,1	14,9	14,5	16,0	16,5	15,4
0,8	15,0	16,1	16,5	17,0	18,0	16,52

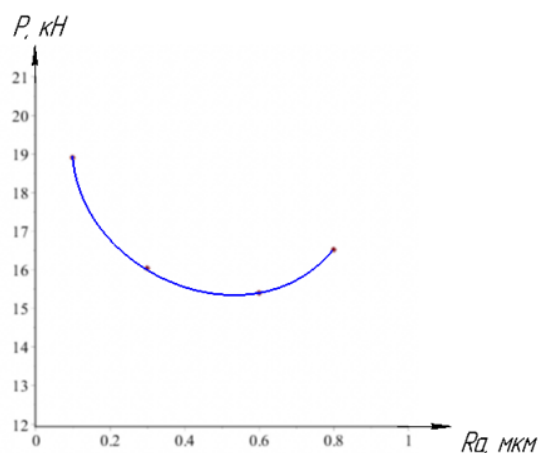
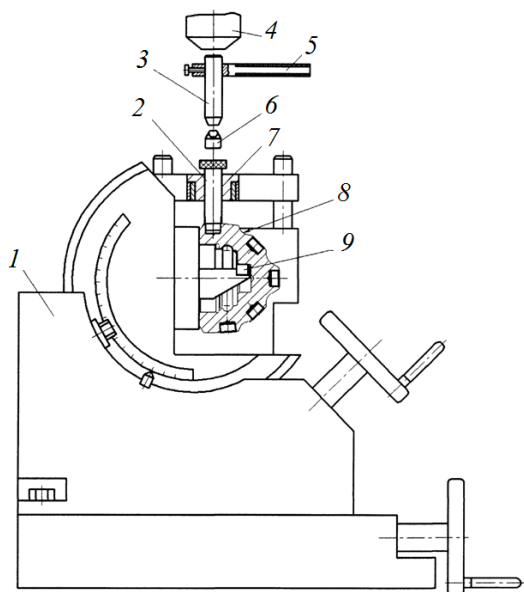


Рис. 6 – Вплив шорсткості стінок отворів у шарошці на зусилля випресовування вставлених твердосплавних зубків типового профілю хвостовика



1 – основа пристрою; 2 – вловлювач отвору;
3 – пуансон; 4 – оправка під штовхач пресу;
5 – руків'я; 6 – твердосплавний вставний зубок;
7 – втулка направляюча;
8 – шарошка; 9 – оправка установчу

Рис. 7 – Схема пристрою для операції пресування твердосплавних зубків у корпус шарошки на пресі П-6234

Аналізом стінок отворів на сталі 14ХНЗМА виявлено, що при натягах до 0,068 мм має місце пружна деформація. Натяги до 0,148 мм забезпечують пластичну деформацію (рис. 8). Зі збільшенням значень натягів (більше 0,148 мм) фіксували інтенсивне утворення значних пластичних деформацій, а також мікротріщин в ділянці кромки отвору в шарошці. При натягах вище 0,158 мм мали місце викривлення в основі хвостовика твердосплавного зубка.

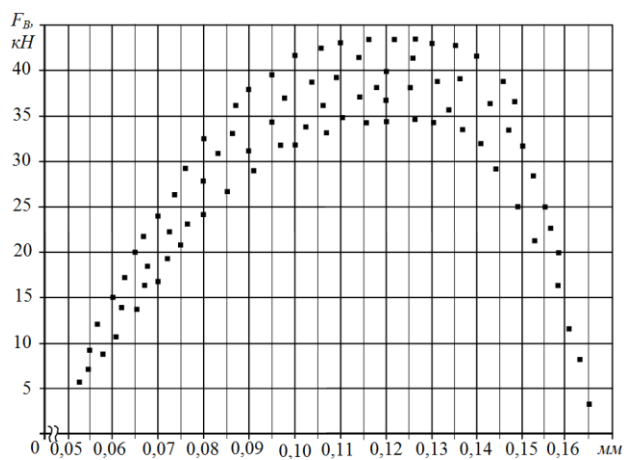


Рис. 8 – Залежність зусилля випресування F_v твердосплавних зубків (діаметр зубка 16 мм) від величини натягу в з'єднанні

Здійснені дослідження на предмет встановлення впливу технологічних параметрів формоутворення отворів у вінцях шарошок на точність їхніх конструкторських параметрів. Для зенкерування, розвірчування допуск на діаметр складав 0,6 мм. Для першого розвірчування допуск на діаметр дорівнював 0,1 мм, на сторону – 0,05 мм. Для кінцевого розвірчування допуск на діаметр прийнято 0,05 мм, на сторону – 0,025 мм. Відхилення від перерізу осей отворів з віссю шарошки був не більше 0,13 мм, а у вершині до 0,25 мм для всіх решта отворів.

Висновки

Овальність отворів необхідно зменшити до 0,02 мм, бо зі збільшенням допуску навколо отвору виникає несприятливий розподіл напружень що веде до руйнування спряжених елементів зубка та отвору вінця шарошки.

Забезпечення сталого профілю та значення шорсткості отворів можливо добитися введенням додаткової кінцевої операції розвірчування, яка би виконувала роль кінцевого калібрування отвору. Для цього ефективним є застосування монолітних твердосплавних розверток, які забезпечують вищу стабільність та якість оброблених отворів проти розверток із паяними твердосплавними розвертками.

Параметри пресування мають вибиратися відповідно до показників міцності та пластичності сталі шарошок. Також для кожного типорозміру та конструкції шарошок має забезпечуватися сприятливий розподіл значень напружень у тілі вінців та твердосплавних зубків породоруйнівного оснащення шарошок бурових доліт. При цьому необхідно враховувати характер розподілу напружень у близько розташованих не тільки двох зубках, а групах зубків у вінцях шарошки.

Для посадки зубків на основних вінцях (як найбільш навантажені), доцільно пресувати за умов підвищених значень натягів. Для підвищення якості пресування, перед пресуванням, твердосплавні зубки доцільно змочувати в окислений парафін, або іншу речовину, що забезпечує ефективне ковзання спряжених поверхонь при пресуванні.

Зубки необхідно ретельніше калібрувати для усунення неоднорідної шорсткості по твірний хвостовика.

Надалі перспективно вдосконалювати конструкцію хвостовиків твердосплавних вставних зубків, а також технологію селективного складання.

Список літератури

1. Сліпчук А. М. Яким Р. С. Підвищення якості технології пресування твердосплавних породоруйнівних зубків у шарошки бурових доліт. Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Нові рішення в сучасних технологіях: зб. наук. праць. Харків, 2017. Вип. 7 (1229). С. 110–117. doi:10.20998/2413-4295.2017.07.15.

2. Яким Р. С., Петрина Ю. Д. *Теорія і практика забезпечення якості та експлуатаційних показників цементованих деталей шарошkových бурових доліт. Монографія*. Івано-Франківськ: Видавництво ІФНТУНГ, 2011. 189 с.
3. Беляев А. И. Исследование технологического процесса сборки шарошек буровых долот с твердосплавным вооружением: дис. кандидата техн. наук. Москва, 1977. 200 с.
4. Крылов К. А., Стрельцова О. А. *Повышение долговечности и эффективности буровых долот*. Москва: Недра, 1983. 206 с.
5. Gupta A., Chattopadhyaya S., Hloch S. Critical investigation of wear behaviour of WC drill bit buttons. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2013. № 46 (1), P. 169–177. doi:10.1007/s00603-012-0255-9.
6. Yong, D., Chen, M., Jin, Y., Yakun, Z., Daiwu, Z., Lu, Y. Theoretical and experimental study on the penetration rate for roller cone bits based on the rock dynamic strength and drilling parameters. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016. № 36. P. 117–123.
7. Huang, Zhiqiang, Li Qin, Zhou, Jing Shuang, Ma Yachao, Hu Wengang, Fan Yongtao. Experimental research on the surface strengthening technology of roller cone bit bearing based on the failure analysis. *Engineering failure analysis*, 2013. № 29. P. 12–26. doi: 10.1016/j.engfailanal.2012.08.018.
8. Schroder J. Cone retention and tapered bearing preload system for roller cone bit. *US patent application*, filed 2011. Nov. 2.
9. Naganawa Shigemi. Feasibility study on roller-cone bit wear detection from axial bit vibration. *Journal of petroleum science and engineering*, 2012. Iss. 82-83. P. 140–150.
10. Pandey P. A., Mukhopadhyay K., Chattopadhyaya S. Reliability analysis and failure rate evaluation for critical subsystems of the dragline. *Journal of the brazilian society of mechanical sciences and engineering*, 2018. № 40 (2). doi:10.1007/s40430-018-1016-9.
11. Schroder Jon, Di Pasquale Maurizio, Richards Alun, Yorty Jesse. Bearing innovations extend roller-cone bit life. *Oil & gas journal*, 2016. Iss. 114, № 6. P. 50–55.
12. Gustafson A., Schunnesson H., Kumar, U. Reliability analysis and comparison between automatic and manual load haul dump machines. *Quality and reliability engineering international*, 2015. № 31 (3). P. 523–531. doi: 10.1002/qre.1610.
13. Satya Prakash, Mukhopadhyay. Reliability analysis of tricone roller bits with tungsten carbide insert in blasthole drilling. *Journal International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 2020. №34 (2). P.101–118. doi: 10.1080/17480930.2018.1530055.
14. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения *Успехи физических наук*, 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 3–42.
15. Яким Р. С., Петрина Ю. Д., Яким І. С. *Науково-практичні основи технології виготовлення тришарошkových бурових доліт та підвищення їх якості і ефективності: монографія*. Івано-Франківськ: Видання ІФНТУНГ, 2011. 384 с.
- bits]. *Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu "KhPI" Vysoki tekhnolohiyi v mashynobuduvanni [Bulletin of the National Technical University "KhPI" High technologies in mechanical engineering: collection]*. Kharkiv, 2017, Iss. 7 (1229), pp. 110–117. doi:10.20998/2413-4295.2017.07.15.
2. Yakim R. S., Petrina Yu. D. *Teoriya i praktyka zabezpechennya yakosti ta ekspluatatsiynykh pokaznykiv tsementovanykh detaley sharoshkovykh burovyykh dolit [Theory and practice of quality assurance and operational indicators of cemented parts of cone drill bits]*. Monograph. Ivano-Frankivsk: IFNTUNG Publishing House, 2011, p.189.
3. Belyaev A. I. Issledovaniye tekhnologicheskogo protsesssa sborki sharoshek burovyykh dolot s tverdosplavnym vooruzheniyem [Investigation of the technological process of assembling cones of drill bits with carbide equipment]: dis ... candidate of technical sciences. 1977, Moscow, p.200.
4. Krylov K. A., Streltsova O. A. *Povysheniye dolgovechnosti i effektivnosti burovyykh dolot [Improving the durability and efficiency of drill bits]*. Moscow: Nedra, 1983, p. 206.
5. Gupta A., Chattopadhyaya S., Hloch S. Critical investigation of wear behaviour of WC drill bit buttons. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2013, no 46 (1), pp. 169–177, doi:10.1007/s00603-012-0255-9.
6. Yong, D., Chen, M., Jin, Y., Yakun, Z., Daiwu, Z., Lu, Y. Theoretical and experimental study on the penetration rate for roller cone bits based on the rock dynamic strength and drilling parameters. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, no 36, pp. 117–123.
7. Huang, Zhiqiang, Li Qin, Zhou, Jing Shuang, Ma Yachao, Hu Wengang, Fan Yongtao. Experimental research on the surface strengthening technology of roller cone bit bearing based on the failure analysis. *Engineering failure analysis*, 2013, Iss. 29, pp. 12–26, doi: 10.1016/j.engfailanal.2012.08.018.
8. Schroder J. Cone Retention and Tapered Bearing Preload System for Roller Cone Bit. *US patent application*, filed Nov. 2, 2011.
9. Naganawa Shigemi. Feasibility study on roller-cone bit wear detection from axial bit vibration. *Journal of petroleum science and engineering*, 2012, Iss. 82-83, pp. 140–150.
10. Pandey P. A., Mukhopadhyay K., Chattopadhyaya S. Reliability analysis and failure rate evaluation for critical subsystems of the dragline. *Journal of the brazilian society of mechanical sciences and engineering*, 2018, no. 40 (2), doi:10.1007/s40430-018-1016-9.
11. Schroder Jon, Di Pasquale Maurizio, Richards Alun, Yorty Jesse. Bearing innovations extend roller-cone bit life. *Oil & gas journal*, 2016, Iss. 114, no. 6, P. 50–55.
12. Gustafson A., Schunnesson H., Kumar U. Reliability analysis and comparison between automatic and manual load haul dump machines. *Quality and reliability engineering international*, 2015, no. 31 (3), pp. 523–531, doi: 10.1002/qre.1610.
13. Satya Prakash, Mukhopadhyay. Reliability analysis of tricone roller bits with tungsten carbide insert in blasthole drilling. *Journal International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 2020, no. 34 (2), pp. 101–118, doi: 10.1080/17480930.2018.1530055.
14. Rebinder P. A., Shchukin E. D. Poverkhnostnyye yavleniya v tverdykh telakh v protsessakh ikh deformatsii i razrusheniya [Surface phenomena in solids in the processes of their deformation and destruction]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk [Advances in physical sciences]*, 1972, Iss. 1, pp. 3–42.

References (transliterated)

1. Slipchuk A. M., Jakum R. S. Pokrashchennya yakosti tekhnolohiyi protsesu zapresovuvannya zubkiv u sharoshky burovyykh dolit [Improving the quality of the technology of the process of pressing insert cutter in the cones of drill

15. Yakim R. S., Petrina Yu. D., Yakym I. S. *Naukovo-praktychni osnovy tekhnolohiyi vyhotovlennya trysharoshkovykh burovyykh dolit ta pidvyshchennya yikh yakosti i efektyvnosti: monohrafiya* [Scientific and practical

bases of technology of manufacturing cone drilling bits and increasing their quality and efficiency]. monograph. Ivano-Frankivsk: IFNTUNG Edition, 2011, 384 p.

Відомості про авторів (About authors)

Сліпчук Андрій Миколайович – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології машинобудування, м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0003-0584-6104, e-mail: andsl@ukr.net

Andrey Slipchuk – Candidate of Technical Sciences, PhD, Lviv Polytechnic National University Docent of the Department of Technology of Mechanical Engineering, c. Lviv, Ukraine, ORCID: orcid.org/0000-0003-0584-6104, e-mail: andsl@ukr.net

Яким Роман Степанович – доктор технічних наук, професор, Дрогобицький державний педагогічний університет ім. І. Франка, професор кафедри технологічної та професійної освіти; м. Дрогобич, Україна, e-mail: Yakym.r@online.ua

Roman Yashkym – Doctor of Technical Sciences, Professor, Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Professor of Department of Technological and Professional Education, Drohobych, Ukraine, e-mail: Yakym.r@online.ua

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сліпчук А. М., Яким Р. С. Вплив технологічних параметрів складання з'єднання «зубок-шарошка» на якість вставного твердосплавного оснащення шарошок бурових доліт. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 3-9. doi: 10.20998/2413-4295.2020.01.01.

Please cite this article as:

Slipchuk A., Yakym R. The influence of technological factors during pressing tungsten carbide insert cutter in the cone of the roller cone bits for the reliability connection. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 3-9, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.01.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Слипчук А. Н., Яким Р. С. Влияние технологических параметров сборки соединения «зубок-шарошка» на качество вставного твердосплавного оборудования шарошек буровых долот. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 3-9. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.01.

АННОТАЦІЯ Представлены результаты исследований одного из ключевых аспектов, касающихся обеспечения качества изготовления шарошек трехшарошечных буровых долот, которые оснащены твердосплавными вставными зубками. Исследовано влияние технологических параметров сборки соединения отверстий под посадку твердосплавных зубков и операции сборки соединения «зубок-шарошка». Анализом установлено, что на этапах операций развертывания отверстий возникает больше всего проблем по обеспечению качества. Основная идея этой работы заключается в установлении рациональных технологических параметров на закрепление породоразрушающих элементов в теле шарошки. На основе многочисленных экспериментов на различных типоразмерах твердосплавных зубков установлено, что скорость процесса прессования имеет чрезвычайно важное значение. Анализом разрезанных и разобранных таких соединений было установлено, что стенки отверстия имеют значительную пластическую деформацию, микротрещины, образование стружки на дне отверстия. Также исследовали параметры отклонения по шероховатости таких поверхностей. Воспользовавшись рекомендациями, обнаружили, что смачивание зубков в окисленный парафин уменьшает пластическую деформацию стенок отверстия в два раза. Это дает возможность повышать значение натяжения в соединениях. Для повышения точности технологической операции прессования разработано специальное устройство, которое позволило точно ориентировать шарошку перед прессованием вставных зубков, а также существенно уменьшить брак. Анализом стенок отверстий шарошки, которая изготовлена из стали 14ХНЗМА обнаружено, что при натяжении в 0,068 мм имеет место упругая деформации. При натяжении до 0,148мм было получено значительное пластическую деформацию. Теоретически и экспериментально обосновано и разработано пути совершенствовании технологии изготовления буровых долот, что минимизирует деформацию шарошек и зубков. С этой целью установлено эмпирическую зависимость, которая позволяет установить зависимость между параметрами шероховатости и величине натяжения соединения «зубок-шарошка» долот.

Ключевые слова: формообразование отверстий; шероховатость; зубок; шарошка; натяжение; тришарошковое буровое долото; скорость запрессовки

Надійшла (received) 27.08.2020

UDC 539.216.2: 537.52

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.02

REGULARITIES OF THE INFLUENCE OF MICROARC OXIDATION OF ALUMINUM ALLOYS ON THE PHASE-STRUCTURAL STATE OF THE FORMED OXIDE COATINGS AND THE PECULIARITIES OF γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 POLYMORPHIC TRANSFORMATION DURING THEIR ANNEALING

O. SOBOL', V. SUBBOTINA*

Department of Materials Science, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

*e-mail: subbotina.valeri@gmail.com

ABSTRACT The influence of the technological parameters of microarc oxidation on the regularities of the phase-structural state of coatings formed on D16 aluminum alloys (the main alloying element is Cu) and AMg3 (the main alloying element is Mg) and the effect of annealing in the temperature range 600–1280 °C on the γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 phase transformation are investigated. It was found that in the coatings formed during microarc oxidation in a complex (alkaline-silicate) electrolyte, three main phase-structural states are revealed: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). The conditions of electrolysis allowing the formation of a two-phase state (γ - Al_2O_3 and α - Al_2O_3) on alloys of both types have been determined. It has been established that alloying elements of the AMg3 alloy provide in MAO coatings a higher stability of the γ - Al_2O_3 structure in comparison with the analogous state in MAO coatings on D16 alloy. High-temperature annealing of MAO coatings made it possible to reveal a more complete phase transformation on D16 alloy, the structural basis of which is the appearance of tetragonality in the defective cubic lattice of the γ - Al_2O_3 phase. Annealing of MAO coatings stimulates the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation with the greatest dynamics of change in the coatings obtained on D16 alloy. At the highest annealing temperature of 1280 °C (for 60 min) as a result of $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation, the relative content of the α - Al_2O_3 phase in the coating is 89 % (coating obtained on D16 alloy) and 30 % (coating obtained on AMg3 alloy). A model of the polymorphic γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 transformation in aluminum oxide is proposed, based on the ordering of the metal cationic subsystem in octahedral and tetrahedral internodes and the enhancement of this process upon the weakening of the "metal – oxygen" bond as a result of the replacement of Al ions by Cu ions that have a low binding energy with oxygen. A correlation between the relative content of the α - Al_2O_3 phase and the hardness of the MAO coating was found. With the highest content of the α - Al_2O_3 phase, the hardness reaches 16000 MPa.

Keywords: microarc oxidation; aluminum alloy; alkali silicate electrolyte; γ - Al_2O_3 ; alloying elements; annealing; interstices; tetragonality; polymorphic transformation

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНИЙ СТАН ФОРМОВАНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ І ОСОБЛИВОСТІ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 ПОЛІМОРФНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ЇХ ВІДПАЛІ

О. В. СОБОЛЬ, В. В. СУББОТИНА

кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

АНОТАЦІЯ Досліджено вплив технологічних параметрів мікродугового оксидування на закономірності фазово-структурного стану покриттів, що формуються на алюмінієвих сплавах Д16 (основний елемент легування Cu) і АМг3 (основний елемент легування Mg) і вплив відпалів в інтервалі температур 600–1280 °C на фазове перетворення γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 . Встановлено, що в покриттях, що формуються при мікродуговому оксидуванні в комплексному (лужно-силікатному) електроліті, виявляються три основні фазово-структурні стани: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 і муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Визначені умови електролізу які дозволяють формуватися двофазному стану (γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3) на сплавах обох типів. Встановлено, що легуючі елементи сплаву АМг3 забезпечують в МДО-покриттях більш високу стабільність структури γ - Al_2O_3 , в порівнянні з аналогічним станом в МДО-покриттях на сплав Д16. Високотемпературний відпал МДО-покриттів дозволив виявити повніше фазове перетворення на сплав Д16 структурною основою якого є поява тетрагональності в дефектної кубічної решітці γ - Al_2O_3 фази. Відпал МДО-покриттів стимулює $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення з найбільшою динамікою зміни в покриттях, отриманих на сплав Д16. При максимальній температурі відпалу 1280 °C (протягом 60 хв.) в результаті $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення відносний вміст α - Al_2O_3 фази в покритті становить 89% (покриття, отримане на сплав Д16) і 30 % (покриття, отримане на сплав АМг3). Запропоновано модель поліморфного γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 перетворення в оксиді алюмінію, яка заснована на впорядкування металевої катіонної підсистеми в октаедричних і тетраедричних міжвузлях і посилення цього процесу при ослабленні зв'язку «метал–кисень» в результаті заміщення іонів Al іонами Cu, які мають відносно малу енергію зв'язку з киснем. Виявлено кореляцію між відносним вмістом α - Al_2O_3 фази і твердістю МДО-покриття. При найбільшому вмісті α - Al_2O_3 фази твердість досягає 16000 МПа.

Ключові слова: мікродугове оксидування; алюмінієвий сплав; лужно силікатний електроліт; γ - Al_2O_3 ; елементи легування; відпал; міжвузля; тетрагональність; поліморфне перетворення.

Introduction

Despite the fact that the theoretical concepts of the nature of the phenomena on which the technology of

microarc oxidation of aluminum coatings is based are still far from perfect, very effective methods of producing

coatings with different properties have been developed empirically [1–3].

However, further development of this technology requires a more in-depth knowledge of the processes occurring during the formation of MAO coatings, which makes it possible to purposefully change the oxidation conditions in order to obtain the required coating characteristics [4–6]. In this aspect, the study of the influence of the elemental composition of the alloy on the phase composition of the formed coating and the features of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ polymorphic transformation during the formation of MAO coatings on aluminum alloys is undoubtedly of interest, since these phases are the main phases in MAO coatings and determine their properties [7,8].

The purpose of the work

Therefore, the aim of this work was to establish the effect of microarc oxidation in complex electrolytes of different composition on the phase composition and properties of D16 (the main alloying element is Cu) and AMg3 (the main alloying element is Mg) alloys, as well as the effect on the phase-structural state of these coatings by annealing in temperature range of 600–1280 °C.

Literature review

The polymorphic modification of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aluminum oxide has a rhombohedral crystal lattice ($a = 0,512$ nm, $\alpha = 55,25^\circ$, for a hexagonal setting $a = 0,475$ nm, $c = 1,299$ nm, space group D_{3d}^6). The crystal lattice of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ has significant stability and strength; therefore, corundum recrystallization requires very high temperatures (about 1800–1900 °C). During recrystallization in the solid phase for the development of exchange processes or self-diffusion, it is necessary to overcome a significant energy barrier [9]. The structure of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxide is built on the basis of dense filling of the anionic lattice and various possibilities of filling octahedral and tetrahedral interstices with cations. In the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lattice 2/3 of octahedral interstices are occupied, as a result of which, due to the strong electrostatic attraction between aluminum cations and oxygen anions, as well as close packing, the formation of solid solutions is difficult.

The structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is traditionally considered as a type of spinel with defects, in which oxygen atoms are located in a cubic close packing, and Al atoms occupy octahedral and tetrahedral positions. However, unlike fully occupied positions in the oxygen sublattice, the aluminum sublattice contains structural vacancies that balance the $[\text{Al}]/[\text{O}]$ ratio. In the $Fd\bar{3}m$ space group, this means that oxygen is in the positions of fcc lattice sites, and Al atoms are in tetrahedral and octahedral positions. To satisfy the stoichiometry of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, in contrast to the chemical formula of spinel, M_3O_4 (M = metal or mixture of metals), the atomic positions of Al are not fully occupied. Vacancies are distributed by both tetrahedral

and octahedral positions. However, until now the exact distribution of Al atoms (and vacancies) has been controversial [10], and apparently depends on the conditions for obtaining $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

During the formation of intermediate phases of aluminum oxide, these vacancies show different degrees of ordering, which usually increases from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12]. Different distribution of vacancies over cation sites: one of the reasons why different structural descriptions of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ can be found in the literature for samples obtained by different technologies, with different crystallite sizes, etc. [13,14].

The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase has a much lower surface energy and higher entropy, and therefore can be more stable at low temperatures [15]. As shown by calculations [16], the value of the free surface energy of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is 1,7 J/m², and for the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase the value of the surface energy is 2.6 J/m².

At temperatures exceeding 1200 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transforms into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17].

Therefore, it is generally accepted that the heat resistance of MAO coatings is about 1200 °C. However, the fact that the properties of MAO coatings are determined not only by the quantitative ratio of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases suggests that during heating at temperatures below 1200 °C, changes in the structure of these phases are possible. It should be noted that the transformation temperature can change in magnitude upon aluminum alloying [18].

Thus, as follows from the literature review, the issues related to the regularities of the formation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase and the degree of its stability during the formation of MAO coatings on alloys of different compositions remain debatable; there is no generally recognized mechanism of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ polymorphic transformation and the influence of the conditions of plasma treatment and thermal annealing. All this is the basis of the structural-phase engineering of MAO coatings and determines their functional properties.

Microarc oxidation and research methodology

Microarc oxidation was carried out in a 100 liter stainless steel bath. During the MAO process, cooling and bubbling of the electrolyte was provided. The average voltage was 380 V. The current density was 20 A/dm².

Based on the results of preliminary studies, D16 and AMg3 aluminum alloys were used as model alloys for microarc oxidation, since at close parameters of MAO treatment, a coating of approximately the same thickness on these alloys, consisting only of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases is formed, but with a significant difference in their ratio. In addition, an important difference between these alloys was the main alloying element: in D16 such an element is Cu, which has a very weak bond with oxygen, and in AMg3 such an element is Mg, which has a relatively high binding energy with oxygen in oxides and belongs to valve elements group [19].

In this case, the composition of the D16 alloy as the main elements includes: Al (90,9–94,7 %), Cu (3,8–4,9 %), Mg (1,2–1,8 %), Mn – in the range of 0,3–0,9 %, Fe – no more than 0,5 %; Si – no more than 0,5 %; Zn – up to 0,25 %; Ti – no more than 0,15 %, and in the AMg3 alloy, the main elements are: Al (93,8–96 %), Mg – (3,2–3,8 %), Mn – (0,3–0,6 %), Si – (0,5–0,8 %), Ti – up to 0,1 %, Fe – up to 0,5 %.

The process of microarc oxidation was carried out in an alkali-silicate electrolyte at an initial pH = 10,0–13,0 and $\rho = 100$ –350 Ohm/cm. However, to obtain a high-quality oxide coating on these alloys, a final adjustment of pH and ρ was necessary. The electrolytes and MAO modes used to optimize the technology of coating deposition on D16 and AMg3 alloys are given in tabl. 1.

Table 1 – Types and characteristics of electrolytes used for microarc oxidation

No	Electrolyte composition, g/L		pH	ρ , Ohm/cm
	KOH	Na ₂ SiO ₃		
1	1	6	11,60	254
2	2	12	11,90	150
3	2	6	12,4	130

To clarify the nature of the processes that led to a change in the lattice period of the γ -Al₂O₃ phase, MAO coatings on D16 and AMg3 alloys were separated. The separation of the MAO coating was carried out by dissolving the aluminum base with exposure in an 18 % hydrochloric acid solution for 20–30 minutes (until the aluminum base is completely dissolved). The absence of an aluminum base was monitored by diffraction spectra.

The separated coatings were annealed for 60 minutes at temperatures of 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1120, 1280 °C.

After exposure to each temperature the phase composition of the coatings and the lattice period of the γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ phases were studied by X-ray diffractometry.

X-ray diffraction studies were carried out on a DRON-3 X-ray diffractometer with point-to-point recording of diffraction reflections. To determine the lattice parameters of the γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ phases, the survey was carried out in λ -Cr radiation with a V filter. The phase concentration was determined using reference points for each of the possible phases. The scanning was carried out in a pointwise mode with a $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ scanning step and a pulse accumulation time at each point of 20 s. For complex diffraction profiles, they were decomposed with the selection of the component peaks. Decomposition was carried out using the «new_profile 3.4» software package [20]. To interpret the diffraction patterns, the tables of the International Center for Diffraction Data (Powder Diffraction File [21]) were used.

Scanning electron microscopic analysis of surface morphology was performed on the REM MA 101.

Microhardness was determined using a PMT-3 device.

Results

Oxidation was carried out for 1 hour, when it is believed that the thickness of the dielectric layer in the microplasma channels does not yet lead to a significant enrichment of the crystalline lattice of the γ -Al₂O₃ phase with impurity atoms of the alloy [19]. In this case, the lattice period of γ -Al₂O₃ should be close to the standard values for the γ -Al₂O₃ phase of 0.7917–0.792 nm.

Fig. 1 shows comparative histograms of compositions of MAO coatings on D16 and AMg3 alloys obtained in different electrolytes.

It can be seen that when using electrolytes of the first 2 types (tabl. 1), mullite is present as one of the phases in the coating composition. Therefore, such electrolytes cannot be used to obtain only the basic α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ phases and at the same time achieve a high-hardness state (with a hardness of more than 15 000 MPa).

Fig. 2 shows the dependence of the hardness of MAO coatings on the composition of the electrolyte.

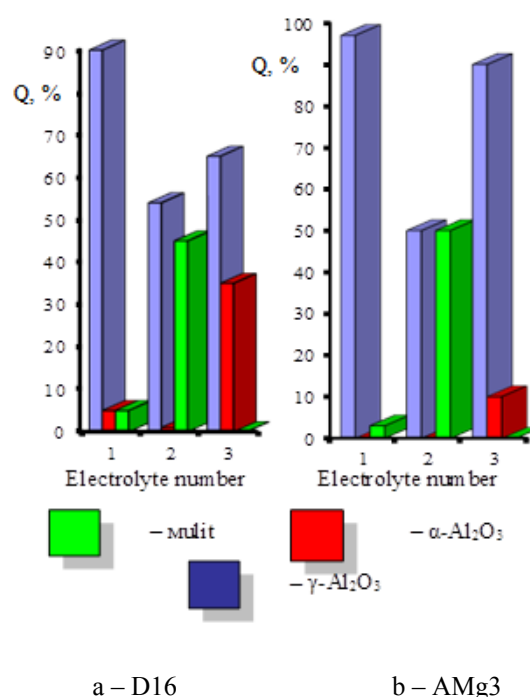


Fig. 1 – Phase composition of MAO coatings on the D16 (a) and AMg3 (b) alloys in electrolytes of different types ($\tau = 1$ hour)

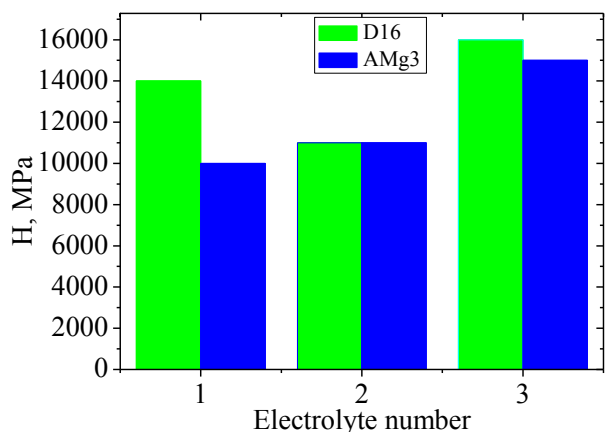


Fig. 2 – Dependence of the hardness of MAO coatings on the electrolyte composition (electrolyte number in accordance with tabl. 1)

As can be seen from the results presented in fig. 2, the highest hardness is inherent in MAO coatings formed during electrolysis in the 3rd electrolyte. In this case, under the same electrolysis conditions, the hardness of MAO coatings on D16 alloy turned out to be higher than in coatings on AMg3 alloy. If we compare the data on hardness and phase composition (fig. 1), we can trace the relationship between the amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the coating composition and the hardness of the coating (with an increase in the relative content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the coating, its hardness increases).

Also, when analyzing the results obtained, it can be seen that the same hardness is not always realized with the same phase composition. Obviously, in addition to a change in the phase composition, there is also a change in the structural characteristics of the phases themselves.

Based on the results presented in Fig. 1 and fig. 2, coatings obtained after MAO treatment of D16 and AMg3 alloys in electrolyte 3 (2 g/L KOH + 6 g/L Na_2SiO_3 solution) were selected for basic studies. The thickness of such coatings was about 80 μm , and the phase composition included only $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases.

Fig. 3 shows the morphology of the lateral surface of such a coating on the AMg3 alloy. It is seen that the coating has a fairly uniform structure with low porosity.

Separated MAO coatings were obtained by dissolving the base of the aluminum alloy in an 18 % hydrochloric acid solution.

It should be noted that the same hardness is not always realized with the same phase composition. Obviously, in addition to a change in the phase composition, there is also a change in the structural characteristics of the phases themselves. Therefore, in the work, both the phase composition and the lattice period of the base $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases were studied.

To analyze the phase composition, reference lines of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases were used. As such lines (113) were chosen for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (400) for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. These peaks have a fairly high relative intensity and are located in a close angular range.

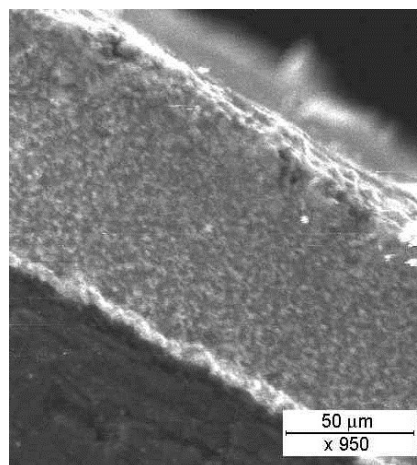


Fig. 3 – Morphology of MAO coating on D16 alloy

Fig. 4 and fig. 5 show the resulting dependences of the relative content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases in the coating on the annealing temperature.

It can be seen that the phase composition remains practically unchanged up to a temperature of about 800 °C. Significant changes in the composition occur at temperatures exceeding 900 °C. In this case, to the greatest extent, this applies to D16 alloy (fig. 4).

Thus, a change in the composition of coatings at high temperatures due to an increase in the relative content of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase indicates the stimulation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transition at these temperatures. An important structural indicator of such a transition is the lattice period.

The lattice period of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the separated MAO coating on the D16 alloy was 0,7917 nm, and in the coating on the AMg3 alloy, the lattice period of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase was 0,7915 nm.

To determine the effect of annealing temperature at high temperatures, a precision measurement of the lattice period of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase was carried out during annealing in a wide temperature range.

From the sections of the diffraction spectra presented in fig 6 and fig. 7, after their decomposition into component profiles, it can be seen that at temperatures up to 900 °C, two diffraction peaks from the (440) planes of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase and (124) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase are revealed. It should be noted that the (440) diffraction line is symmetrical. An increase in the annealing temperature above 900 °C leads to a shift of the diffraction peak from the (440) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ planes to the region of large diffraction angles (which corresponds to a decrease in the period) and the appearance of an additional peak in a smaller angular range.

To determine the lattice parameters of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase, the survey was carried out in $\lambda\text{-Cr}$ radiation at large angles (in the angular range $2\theta = 108\text{--}111^\circ$) with a scanning step of 0,010. This made it possible to determine the shape and position of the most intense reflection in this range of large angles from the (440) plane of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase.

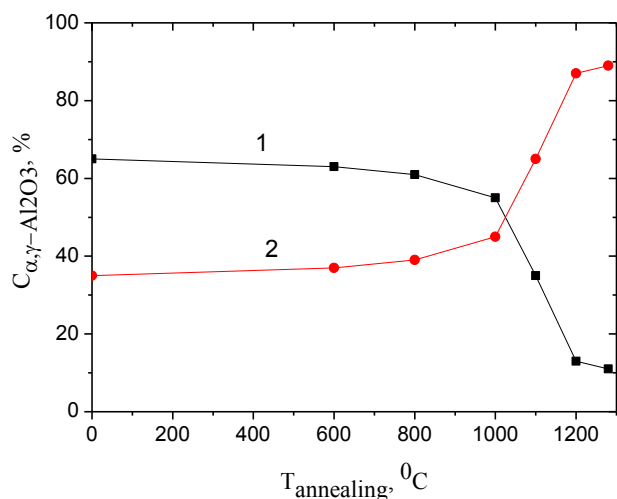


Fig. 4. – Phase composition of MAO coatings on D16 alloy after their annealing: 1 – γ -Al₂O₃, 2 – α -Al₂O₃

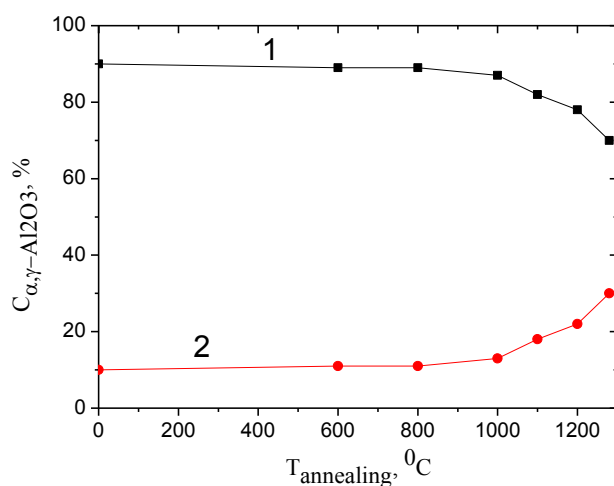


Fig. 5 – Phase composition of MAO coatings on the AMg3 alloy after their annealing: 1 – γ -Al₂O₃, 2 – α -Al₂O₃

It was found that up to a temperature of about 900 °C the lattice period remains practically unchanged and close to 0,7916 nm, which is consistent with the microstructural data for γ -Al₂O₃.

Fig 6 and fig. 7 show a typical view of the spectral regions in the selected angular range.

It should be noted that in this case, the position of the (124) peak of the α -Al₂O₃ phase practically does not change. Precision measurements of the lattice period of α -Al₂O₃ in coatings in the entire temperature range of annealing (600–1280 °C) did not reveal its change, which indicates the stability of the corundum lattice. Thus, in contrast to γ -Al₂O₃, the period of the rhombic lattice of α -Al₂O₃ is practically constant ($a = 0,5127 \pm 0,0002$ nm, $a = 55,280$).

In γ -Al₂O₃, the (440) diffraction peak is divided into two components with an intensity ratio close to 1:2. The appearance of an additional diffraction peak with a simultaneous shift of the basic peak to the region of large angles has signs of the appearance of tetragonality in the cubic lattice of the γ -Al₂O₃ phase.

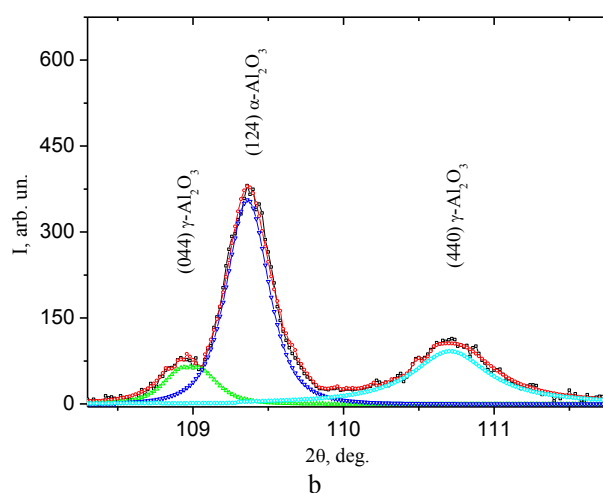
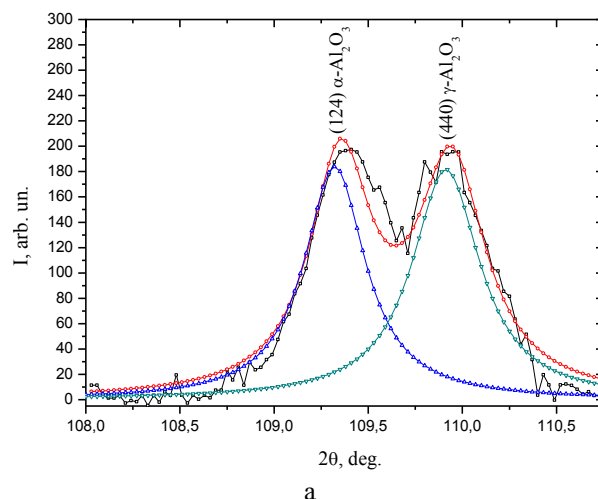


Fig. 6 – X-ray diffraction patterns (with decomposition into components) of MAO coatings obtained on D16 alloy after annealing for 60 minutes at a temperature of 800 °C (a) and 1280 °C (b)

Based on this approach, Fig. 8 shows the change in the interplanar distance of γ -Al₂O₃ for planes of the (440) type and its separation into 2 components (440) and (044) at high temperatures.

The obtained values of the change in the interplanar spacing indicate the appearance of anisomerism of the periods, which indicates that the lattice passes from cubic to tetragonal with a degree of tetragonality $c/a \approx 1.02$. The temperature of such a transition for the coating on D16 and AMg3 alloys is slightly different. As can be seen from the results obtained, the appearance of such a doublet of peaks is clearly revealed on MAO coatings of the D16 alloy at 1000 °C (fig. 8a). At the same time, on the MAO coatings of the AMg3 alloy, a noticeable appearance of the tetragonality doublet manifests itself only at temperatures above 1100 °C (fig. 8b).

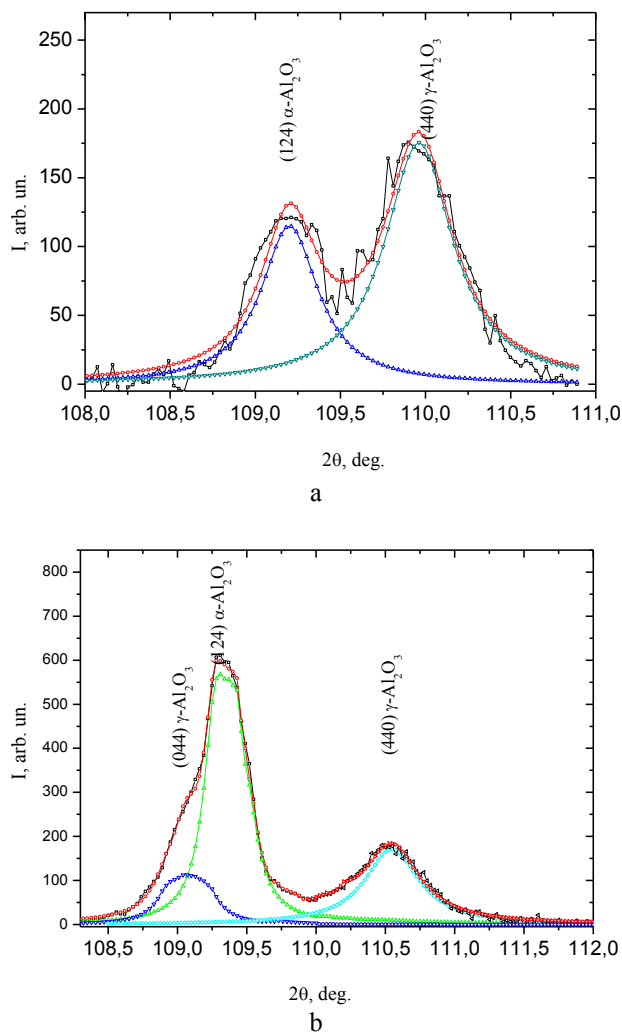


Fig. 7 – X-ray diffraction patterns (with decomposition into components) of MAO coatings obtained on the AMg3 alloy after annealing for 60 minutes at a temperature of 800 °C (a) and 1280 °C (b)

Discussion of results

It is known [19] that in the composition of films obtained by conventional anodizing of aluminum alloys, α - Al_2O_3 , the γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 transition is not detected, since the process temperature is lower than 1000 °C.

With MAO, the temperature in the discharge channels can reach 3000 °C and higher temperatures [19]. However, apparently, due to the high dispersion at the initial formation of the phase from the plasma, at the initial stage of oxidation, the γ - Al_2O_3 phase is mainly formed. The formation of an amorphous or nanocrystalline γ - Al_2O_3 phase during the MAO process is determined by a high degree of nonequilibrium of the processes during microplasma oxidation at which the highly dispersed form of γ - Al_2O_3 is more stable than α - Al_2O_3 due to the lower surface energy [22].

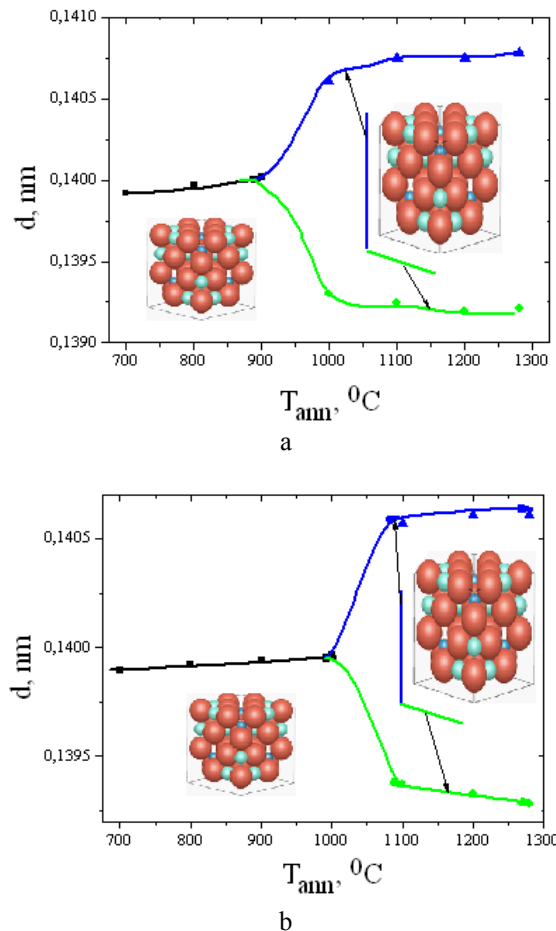


Fig. 8 – Change in the interplanar spacing for the (440) plane of the γ - Al_2O_3 phase with the formation of tetragonality in the lattice of the coating formed on the D16 (a) and AMg3 alloys upon their annealing

In addition, the stabilization of the γ - Al_2O_3 phase is facilitated by the partial replacement of the ionic component at the lattice sites with ions such as Na^+ , K^+ and ions of other metals. Therefore, the different chemical nature of the stabilizer ions of the γ - Al_2O_3 phase during the oxidation of different alloys explains the difference in the γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 transition temperature.

It should be noted that with an increase in the duration of the process, there is a change in the power of microarc discharges and the temperature in the microarc zone, that is, the transformation temperature, and it can be assumed that in this case the processes of redistribution of ions (their type and ratio is determined by the chemical composition of the alloy and electrolyte) into the composition of γ - Al_2O_3 , as well as to undergo ordering in the crystal lattice, which cause a change in its lattice parameter.

The results obtained indicate that at high temperatures ordering occurs in the γ - Al_2O_3 lattice with the formation of tetragonality.

It is known that the γ - Al_2O_3 phase is metastable and is mainly detected with a cubic type unit cell [23]. However, in a number of works, the possibility of the

appearance of tetragonality in such a lattice was noted [24,25]. In this case, the stabilization of the cubic lattice occurs upon separation from the nanocrystalline and amorphous structure [26,27]. This is determined by the relatively low surface free energy [14]. Therefore, with an increase in temperature and an increase in the grain structure, the stability of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decreases.

The cubic crystal cell of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ belongs to the spinel structure. In the spinel structure ($\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$), the unit cell includes 32 O anions, which form the densest cubic packing with 64 tetrahedral (cations occupy 8) and 32 octahedral (cations occupy 16) vacancies. In such vacancies, there should be 24 metal ions. The unit cell of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contains 32 oxygen ions (i.e., the anionic part corresponds to the filling for classical spinel), however, the cationic part accounts for 21 1/3 of the metal ion (that is, it contains 8 Al_2O_3 molecules). This is due to the fact that in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ the Al^{3+} ion plays the role of both Me^{2+} and Me^{3+} cations. Al^{3+} ions are statistically distributed over 8 tetrahedral and 16 octahedral positions. Therefore, the structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is called a defect-type spinel structure, and upon exposure to temperature, a redistribution of Al^{3+} ions over octahedral and tetrahedral positions can occur, which affects the lattice period.

This model is described more fully in [28]. In this case, the traditional structure model is used, such as a defective cubic spinel of the AB_2O_4 formula, where $A = B = \text{Al}$ and in which A atoms occupy 1/8 tetrahedral positions (interstitial sites), B atoms occupy 1/2 octahedral positions (interstitial sites). This structure is shown in Fig. 9.

However, as the works of recent years [29] have shown, the used model of the structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, in which 25% of Al^{3+} cations are located in tetrahedral interstices and tetrahedral interstices are the main vacancies for aluminum ions, must be modified. This is due to the fact that, as shown by NMR studies, a significant part of vacancies can be in octahedral interstices, as in isostructural $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In this case, two Al vacancies in octahedral interstices maximize their distances [30–35].

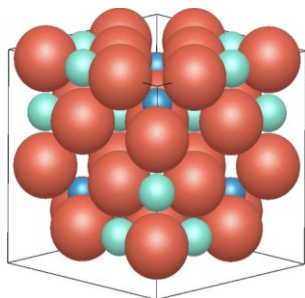


Fig. 9 – Structure of AB_2O_4 spinel. The large red spheres are O atoms at the sites of the fcc lattice, the small blue spheres are the A atoms at the tetrahedral interstices, and the green small spheres are the B atoms at the octahedral interstices

In this case, as is known [36], in the presence of more than 20 % of vacancies in a cubic (with a base of the fcc type) sublattice, their ordering occurs with increasing temperature. The degree of such ordering is influenced by the bond strength between metal and non-metal ions (in this case, oxygen).

In this case, the distortions of the crystalline lattice of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spinel can mainly be associated with displacements of oxygen ions, which lead to «rotations» of the AlO_6 octahedra. And in the case of atomic ordering and the appearance of tetragonality of the lattice, alternation of layers consisting of aluminum octahedra with layers consisting of aluminum octahedra and tetrahedra should be observed.

If we compare these 2 crystalline lattices, then $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ has a structure with the oxygen planes ABAB along the z axis. On the other hand, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has a cubic structure (Fd-3m groups) based on an fcc lattice with the oxygen planes ABCABC along the z axis. Unlike $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, it has free spaces in Al positions. And unlike $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, which occupies 2/3 of the octahedral positions of the insertion, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ occupies not only the octahedral position, but also tetrahedral positions. A schematic view of close-packed planes for these types of lattices is shown in Fig. 10 [37].

Thus, the transition from the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ structural state to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ can occur by a shear path, which requires a transformation of the rhombohedral unit cell. One of the stages of such a transition is the change of the rhombic cell inscribed into the cubic lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to the required parameters in the hexagonal setting of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. Such a change should take place through the tetragonality stage, as shown in Fig. 11.

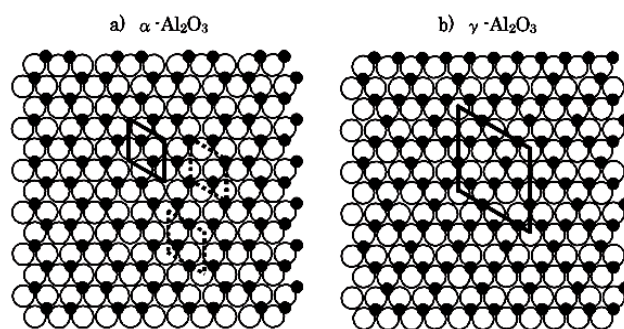


Fig. 10 – Model structures of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (0001) plane and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (111) plane. Rhombuses in the structures show the unit cell (white – oxygen anions, black – aluminum cations) [37]

It should be considered that during MAO treatment of alloys containing several elements, isovalent isomorphism is absent, that is, when the ions replacing each other have the same valence, and heterovalent isomorphism is realized, when the ions replacing the initial one have a different valence. In addition, the alloying metal ions replacing Al^{3+} differ in their ionic radius. For the studied alloys, the Al^{3+} cation has an ionic radius of 0,067 nm, Cu^{2+} (0,087 nm), Cu^{3+}

(0,068 nm), Mg^{2+} (0,086 nm), and the O^{2-} anion (0,126 nm). In this case, it is necessary that the lattice as a whole be neutral, that is, for the compensation of valence (charge) to occur. Vacancies can play the role of charge compensators.

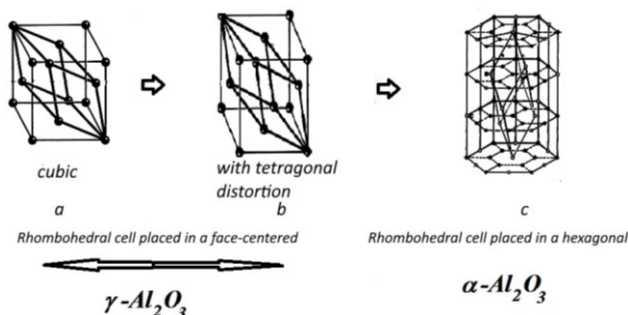


Fig. 11 – Scheme of rhombohedral cell transformation from a cubic (fcc) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ setting (a), through a tetragonally distorted $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lattice (b) to a hexagonal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase setting (c)

Compensation can occur not only for the positions of ions occupying the same sublattice, but also for the positions of different systems. The appearance of vacancies that compensate for the charge during the formation of solid solutions in crystals is accompanied by an increase in the lattice period. Apparently, the formation of defect structures can explain an increase in the lattice period of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase during the formation of coatings on the alloys under study. In addition, the difference in ionic radii also leads to a change in the period.

Since an increase in the oxidation time leads to an increase in the thickness of the dielectric layer, during the MAO process the discharge power increases (the temperature in the discharge channels increases) and the degree of doping of the formed MAO coating with impurity ions increases. Therefore, the observed increase in the period of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ can be associated both with an increase in the content of cations with a larger atomic radius, and with the appearance of compensating vacancies.

In contrast to this, an increase in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ period upon annealing of a coating with a temperature of 600 – 900 °C can be associated only with the appearance of compensating vacancies or rearrangement in the lattice for the transition to a more thermodynamically equilibrium state of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Taking into account the short duration of exposure to microarc discharges (microseconds) at high temperatures (about 3000 °C), which is several times higher than the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation temperature, it can be assumed that the ordering processes during MAO processing occur much more intensively, which complicates the fixation of this transformation stage. $\gamma \rightarrow \alpha$ (formation of tetragonality) in the MAO process.

In the case of prolonged annealing at relatively low temperatures, as was done in this work, the stage of tetragonal distortions appeared during the transition of the

nonequilibrium $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase to the equilibrium close-packed $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase (Fig. 7 and Fig. 8).

The different kinetics of such transformations in the D16 alloy (where the main alloying element is Cu) in comparison with the AMg3 alloy (where the main alloying element is Mg) can be explained in the model of the defect structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal lattice, as the driving force of the polymorphic transformation into thermodynamically stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase.

In the absence of impurity ions, such a transition becomes possible when the $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ bond weakens upon reaching a high temperature (more than 1200 °C), which provides the necessary diffusion mobility for the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation. This transformation is initially thermodynamically favorable due to the presence of vacancy defects in the Al cation sublattice of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. In the case of alloying with magnesium (AMg3 alloy), which also has a relatively large bond strength with oxygen (according to [12], the free energy of formation of aluminum oxide is about 1100 kJ/mol, and for magnesium oxide, about 1160 kJ/mol), its substitution in the Al^{3+} cation sublattice does not lead to a significant change in the kinetics of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation.

In contrast to the AMg3 alloy in the D16 alloy, Cu is the main degassing element. Copper has a very low oxide formation energy (about 300 kJ/mol [19]), which determines a relatively weak bond between oxygen and copper in the lattice. Therefore, when alloying with Cu, the replacement of Al^{3+} cations with Cu^{3+} (or Cu^{2+}) leads to a weakening of the bond with oxygen in the lattice, which makes it possible to increase the kinetics of the diffusion-shear transformation into the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase.

Thus, the above study allows us to state that the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is characterized by different degrees of ordering, and hence properties, as well as different tendencies to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformation.

Based on this approach, it can be recommended to use metals with a low free energy of oxide formation as alloying elements to increase the kinetics of $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation during microarc oxidation of aluminum alloys, which include Cu, Ni, Fe, and W.

Also, taking into account the results of an increase in the degree of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformation during high-temperature annealing, it can be recommended to increase the relative content of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase in MAO coatings on the AMg3 alloy, which determines an increase in the performance characteristics of products made of this alloy with MAO coatings, use the modes of the MAO process leading to an increase in the duration of the pulse.

Conclusions

By the method of microarc oxidation of D16 and AMg3 aluminum alloys, oxide coatings the composition of which includes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) were obtained.

A correlation between the relative content of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase and the hardness of the MAO coating was

found. With the highest content of the α -Al₂O₃ phase (35%), the hardness reaches 16000 MPa.

It has been determined that coatings with a thickness of about 80 μ m, the phase composition of which includes only γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃, can be obtained on both types of alloys by electrolysis in an electrolyte with a composition of 2 g/L KOH + 6 g/L Na₂SiO₃.

It has been established that alloying elements of the AMg3 alloy provide in MAO coatings a higher stability of the γ -Al₂O₃ structure in comparison with the analogous state in MAO coatings on D16 alloy.

Annealing of MAO coatings stimulates the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation with the greatest dynamics of change in the coatings obtained on D16 alloy. At the highest annealing temperature of 1280 °C (for 60 min) as a result of $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation, the relative content of the α -Al₂O₃ phase in the coating is 89 % (coating obtained on D16 alloy) and 30 % (coating obtained on AMg3 alloy).

The effect of displacement of diffraction peaks and the formation of subpeaks at annealing temperatures of MAO coatings of more than 1000 °C are revealed, which is typical for the appearance of tetragonality in the cubic lattice of γ -Al₂O₃ with a spinel structure.

A model of the polymorphic γ -Al₂O₃ $\rightarrow$ α -Al₂O₃ transformation in aluminum oxide is proposed based on the ordering of the metal cationic subsystem in octahedral and tetrahedral interstices and the enhancement of this process upon the weakening of the «metal–oxygen» bond as a result of the replacement of Al ions by Cu ions having low binding energy with oxygen.

Список літератури

- Xiang N., Song R.-g., Zhuang J.-j. Song R.-x., Lu X.-y., Su X.-p. Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy. *Transactions of nonferrous metals society of china*. 2016. 26. Iss. 3. P. 806–813. doi: 10.1016/S1003-6326(16)64171-7.
- Kharanagh V. J., Sani M. A.F., Rafizadeh E. Effect of current frequency on coating properties formed on aluminized steel by plasma electrolytic oxidation. *Surface engineering*. 2014. 30. Iss. 3. P. 224–228. doi: 10.1179/1743294413Y.0000000190.
- Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwicz T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and coatings technology*. 2013. 221. P. 70–76. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.029.
- Lesnevskiy L. N., Lyakhovetskiy M. A., Ivanova S. V., Nagovitsyna O. A. Structure and properties of surface layers formed on zirconium alloy by microarc oxidation. *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*. 2016. 10. Iss. 3. P. 641–647. doi: 10.1134/S1027451016030289.
- Li H. X., Li W. J., Song R. G., Ji Z. Effects of different current densities on properties of MAO coatings embedded with and without α -Al₂O₃ nanoadditives. *Materials science and technology*. 2012. 28. Iss. 5. P. 565–568. doi: 10.1179/1743284711Y.0000000084.
- Veys-Renaux D., Rocca E., Henrion G. Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study. *Electrochemistry communications*. 2013. 31. P. 42–45. doi: 10.1016/j.elecom.2013.02.023.
- Subbotina V., Al-Qawabeha U. F., Belozarov V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T. A., Al-Qawabah S. M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α -Al₂O₃ phase in mao-coatings on aluminum. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2019. 6. Iss. 12 (102). P. 6–13. doi: 10.15587/1729-4061.2019.185674.
- Belozarov V., Mahatlova A., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. 2. Iss. 5 (86). P. 39–43. doi: 10.15587/1729-4061.2017.96721.
- Брон В. А. О рекристаллизации корунда. Доклады Академии Наук СССР. 1951. Т. 80. № 4. С. 661–664.
- Tsybulya S. V., Kryukova G. N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs. *Physical Review B*. 2008. 77. Iss. 2. P. 024112. doi: 10.1103/PhysRevB.77.024112.
- Belozarov V., Sobol O., Mahatlova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. 5. Iss. 12–89. P. 52–57. doi: 10.15587/1729-4061.2017.112065.
- Rudolph M., Motylenko M., Rafaja D. Structure model of γ -Al₂O₃ based on planar defects. *IUCrJ*. 2019. 6. Iss. 1. P. 116–127. doi:10.1107/S2052252518015786.
- Rudolph M., Salomon A., Schmidt A., Motylenko M., Zienert T., Stöcker H., Himcinschi C., Amirkhanyan L., Kortus J., Aneziris C. G., Rafaja D. Thermally induced formation of transition aluminas from boehmite. *Advanced Engineering Materials*. 2017. 19. Iss. 9. P. 1700141. doi:10.1002/adem.201700141.
- Pakharukova V., Yatsenko D., Gerasimov E. Y., Shalygin A., Martyanov O., Tsybulya S. Coherent 3D Nanostructure of γ -Al₂O₃: Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern. *Journal of solid state chemistry*. 2017. 246. P. 284–292. doi:10.1016/j.jssc.2016.11.032.
- Navrotsky A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. *Geochemical transactions*. 2003. 4. № 6. P. 34–37. doi: 10.1186/1467-4866-4-34.
- Castro R. H. R., Ushakov S. V., Gengembre L., Gouvêa D., and Navrotsky A. Surface energy and thermodynamic stability of γ -alumina: effect of dopants and water. *Chemistry of materials*. 2006. 18. Iss. 7. P. 1867–1872. doi: 10.1021/cm052599d.
- Wriedt H. A. The Al-O (Aluminum-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985. 6. P. 548–553.
- Xu Y. N., Ching W. Y. Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO, α -Al₂O₃, and MgAl₂O₄. *Journal physical review B*. 1991. 43. Iss. 5. P. 4461–4472. doi: 10.1103/physrevb.43.4461.
- Clyne T. W., Troughton S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*. 2018. 64. Iss. 3. P. 127–162. doi: 10.1080/09506608.2018.1466492.
- Решетняк М. В., Соболев О. В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных

- характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы $W_2B_5-TiB_2$ при использовании программы обработки рентгенодифракционных данных «new profile». *Фізична інженерія поверхні*. 2008. Т. 6. № 3–4. С. 180–188.
21. Toby B. H., Harlow R. L., Hohmany M. A. The powder suite: Computer Programs for Searching and Accessing the TCPDS-ICDD Powder Diffraction Database. *Powder Diffraction*. 1990. 5. Iss. 1. P. 2–7. doi: 10.1017/S0885715600015153.
 22. McHale J. M., Auroux A., Perrota A. J., Navrotsky A., Surface Energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science*. 1997. 277. Iss. 5327. P. 788–791. doi: 10.1126/science.277.5327.788.
 23. Trueba M., Trasatti S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*. 2005. 2005. № 17. P. 3393–3403. doi: 10.1002/ejic.200500348.
 24. Zhou R. S., Snyder R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta crystallographica Section B*. 1991. 47. Iss. 5. P. 617–630. doi: 10.1107/S0108768191002719.
 25. Wilson S. J., Mc Connell J. D. C. A kinetic study of the system γ - $AlOOH$ - Al_2O_3 . *Journal of solid state chemistry*. 1980. 34. Iss. 3. P. 315–322. doi: 10.1016/0022-4596(80)90429-6.
 26. Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hart R. D., Winter K., Studer A. J., Hunter B. A., Hanna J. V. Boehmite derived γ -alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina. *Chemistry of materials*. 2004. 16. Iss. 2. P. 220–236. doi: 10.1021/cm034917j.
 27. Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hunter B. A., Hart R. D., Hanna J. V., Byrne L. T. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina. *Physical review B*. 2003. 68. Iss. 14. P. 144110.1–11. doi: 10.1103/PhysRevB.68.144110.
 28. Loyola C., Menendez-Proupin E., Gutierrez G., Atomistic study of vibrational properties of γ - Al_2O_3 . *Journal of materials science*. 2010. 45. P. 5094–5100. doi: 10.1007/s10853-010-4477-5.
 29. Prins R. Location of the spinel vacancies in γ - Al_2O_3 . *Angewandte chemie*. 2019. 131. Iss. 43. P. 15694–15698. doi: 10.1002/ange.201901497.
 30. Wolverton C., Hass K. C., Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Physical review B*. 2001. 63. Iss. 2. P. 024102-1–16. doi: 10.1103/PhysRevB.63.024102.
 31. Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of γ - Al_2O_3 . *Physical review B*. 2001. 65. Iss. 1. P. 012101-1–4. doi: 10.1103/PhysRevB.65.012101.
 32. Cai S. H., Rashkeev S. N., Pantelides S. T., Sohlberg K. Atomic scale mechanism of the transformation of γ -alumina to θ -alumina. *Physical review letters*. 2002. 89. Iss. 23. P. 235501-1–4. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.235501.
 33. Cai S. H., Rashkeev S. N., Pantelides S. T., Sohlberg K. Phase transformation mechanism between gamma- and theta-alumina. *Physical review B*. 2003. 67. Iss. 22. P. 224104-1–10. doi: 10.1103/PhysRevB.67.224104.
 34. Pinto H. P., Nieminen R. M., Elliott S. D. Ab initio study of Al_2O_3 surfaces. *Physical review B*. 2004. 70. Iss. 12. P. 125402-1–11. doi: 10.1103/PhysRevB.70.125402.
 35. Menendez-Proupin E., Gutierrez G., Electronic properties of bulk γ - Al_2O_3 . *Physical review B*. 2005. 72. P. 035116-1–9. doi: 10.1103/PhysRevB.72.035116.
 36. Гусев А. И. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 856 с.
 37. Yoshitake M., Bera S., Yamuchi Y., Song W. The growth of well-ordered ultra-thin Al_2O_3 films on Cu-Al alloy. *Hyomen Kagaku*. 2003. 24. № 7. P. 438–440. doi: 10.1380/jsssj.24.438.

References (transliterated)

1. Xiang N., Song R.-g., Zhuang J.-j. Song R.-x., Lu X.-y., Su X.-p. Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy. *Transactions of nonferrous metals society of china*, 2016, 26, Iss. 3, pp. 806–813, doi: 10.1016/S1003-6326(16)64171-7.
2. Kharanagh V. J., Sani M. AF., Rafizadeh E. Effect of current frequency on coating properties formed on aluminized steel by plasma electrolytic oxidation. *Surface engineering*, 2014, 30, Iss. 3, pp. 224–228, doi: 10.1179/1743294413Y.0000000190.
3. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwicz T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and coatings technology*, 2013, 221, pp. 70–76, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.029.
4. Lesnevskiy L. N., Lyakhovetskiy M. A., Ivanova S. V., Nagovitsyna O. A. Structure and properties of surface layers formed on zirconium alloy by microarc oxidation. *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2016, 10, Iss. 3, pp. 641–647, doi: 10.1134/S1027451016030289.
5. Li H. X., Li W. J., Song R. G., Ji Z. Effects of different current densities on properties of MAO coatings embedded with and without α - Al_2O_3 nanoadditives. *Materials science and technology*, 2012, 28, Iss. 5, pp. 565–568, doi: 10.1179/1743284711Y.0000000084.
6. Veys-Renaux D., Rocca E., Henrion G. Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study. *Electrochemistry communications*, 2013, 31, pp. 42–45, doi: 10.1016/j.elecom.2013.02.023.
7. Subbotina V., Al-Qawabeha U. F., Belozarov V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T. A., Al-Qawabeh S. M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α - Al_2O_3 phase in mao-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*, 2019, 6, Iss. 12 (102), pp. 6–13, doi: 10.15587/1729-4061.2019.185674.
8. Belozarov V., Mahatlova A., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 2017, 2, Iss. 5 (86), pp. 39–43, doi: 10.15587/1729-4061.2017.96721.
9. Bron V. A. O rekristallizatsii korunda [About recrystallization of corundum]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1951, 80, no. 4, pp. 661–664.
10. Tsybulya S. V., Kryukova G.N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al_2O_3 polymorphs. *Physical Review B*, 2008, 77, Iss. 2, pp. 024112, doi: 10.1103/PhysRevB.77.024112.
11. Belozarov V., Sobol' O., Mahatlova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabeh S. M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum

- alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 2017, 5, Iss. 12–89, pp. 52–57, doi: 10.15587/1729-4061.2017.112065.
12. Rudolph M., Motylenko M., Rafaja D. Structure model of γ -Al₂O₃ based on planar defects. *IUCrJ*, 2019, 6, Iss. 1, pp. 116–127, doi: 10.1107/S2052252518015786.
 13. Rudolph M., Salomon A., Schmidt A., Motylenko M., Zienert T., Stöcker H., Himcinschi C., Amirkhanyan L., Kortus J., Aneziris C. G. & Rafaja D. Thermally induced formation of transition aluminas from boehmite. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19, Iss. 9, p. 1700141, doi: 10.1002/adem.201700141.
 14. Pakharukova V., Yatsenko D., Gerasimov E. Y., Shalygin A., Martyanov O. & Tsybulya S. Coherent 3D Nanostructure of γ -Al₂O₃: Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern. *Journal of solid state chemistry*, 2017, 246, pp. 284–292, doi: 10.1016/j.jssc.2016.11.032.
 15. Navrotsky A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. *Geochemical transactions*, 2003, 4, no. 6, pp. 34–37, doi: 10.1186/1467-4866-4-34.
 16. Castro R. H. R., Ushakov S. V., Gengembre L., Gouvêa D., and Navrotsky A. Surface energy and thermodynamic stability of γ -alumina: effect of dopants and water. *Chemistry of materials*, 2006, 18, Iss. 7, pp. 1867–1872, doi: 10.1021/cm052599d.
 17. Wriedt H. A. The Al-O (Aluminum-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1985, 6, pp. 548–553.
 18. Xu Y. N., Ching W. Y. Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO, α -Al₂O₃, and MgAl₂O₄. *Journal physical review B*, 1991, 43, Iss. 5, pp. 4461–4472, doi: 10.1103/physrevb.43.4461.
 19. Clyne T. W., Troughton S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*, 2018, 64, Iss. 3, pp. 127–162, doi: 10.1080/09506608.2018.1466492.
 20. Reshetnyak M. V., Sobol O. V. Rasshirenie vozmozhnostey analiza struktury i substrukturnykh harakteristik nanokristallicheskih kondensirovannykh i massivnykh materialov kvazibinarnoy sistemy W2B5-TiB2 pri ispolzovanii programmy obrabotki rentgendifraktsionnykh dannykh «new_profile» [Expanding the capabilities of analyzing the structure and substructural characteristics of nanocrystalline condensed and massive materials of the quasi-binary system W2B5-TiB2 using the X-ray diffraction data processing program "new_profile"]. *Flizhna inzheneriya poverhni*, 2008, 6, no. 3–4, pp. 180–188.
 21. Toby B. H., Harlow R. L., Hohm A. M. A. The powder suite: Computer Programs for Searching and Accessing the TCPDS-ICDD Powder Diffraction Database. *Powder Diffraction*, 1990, 5, Iss. 1, pp. 2–7. doi: 10.1017/S0885715600015153.
 22. McHale J. M., Auroux A., Perrota A. J., Navrotsky A., Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science*, 1997, 277, Iss. 5327, pp. 788–791, doi: 10.1126/science.277.5327.788.
 23. Trueba M., Trasatti S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*, 2005, 2005, № 17, pp. 3393–3403, doi: 10.1002/ejic.200500348.
 24. Zhou R. S., Snyder R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta crystallographica Section B*, 1991, 47, Iss. 5, pp. 617–630. doi: 10.1107/S0108768191002719.
 25. Wilson S. J., Mc Connell J. D. C. A kinetic study of the system γ -AlOOHAl₂O₃. *Journal of solid state chemistry*, 1980, 34, Iss. 3, pp. 315–322, doi: 10.1016/0022-4596(80)90429-6.
 26. Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hart R. D., Winter K., Studer A. J., Hunter B. A., Hanna J. V. Boehmite derived γ -alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina. *Chemistry of materials*, 2004, 16, Iss. 2, pp. 220–236. doi: 10.1021/cm034917j.
 27. Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hunter B. A., Hart R. D., Hanna J. V., Byrne L. T. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina. *Physical review. B*, 2003, 68, Iss. 14, pp. 144110.1–11, doi: 10.1103/PhysRevB.68.144110.
 28. Loyola C., Menendez-Proupin E., Gutierrez G., Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃. *Journal of materials science*, 2010, 45, pp. 5094–5100, doi: 10.1007/s10853-010-4477-5.
 29. Prins R. Location of the spinel vacancies in γ -Al₂O₃. *Angewandte chemie*, 2019, 131, Iss. 43, pp. 15694–15698, doi: 10.1002/ange.201901497.
 30. Wolverton C., Hass K. C. Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Physical review B*, 2001, 63, Iss. 2, pp. 024102-1–16. doi: 10.1103/PhysRevB.63.024102.
 31. Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃. *Physical Review B*, 2001, 65, Iss. 1, pp. 012101-1–4, doi: 10.1103/PhysRevB.65.012101.
 32. Cai S. H., Rashkeev S. N., Pantelides S. T., Sohlberg K. Atomic scale mechanism of the transformation of γ -alumina to θ -alumina. *Physical review letters*, 2002, 89, Iss. 23, pp. 235501-1–4. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.235501.
 33. Cai S. H., Rashkeev S. N., Pantelides S. T., Sohlberg K. Phase transformation mechanism between gamma- and theta-alumina. *Physical review B*, 2003, 67, Iss. 22, pp. 224104-1–10, doi: 10.1103/PhysRevB.67.224104.
 34. Pinto H. P., Nieminen R. M., Elliott S. D. Ab initio study of Al₂O₃ surfaces. *Physical review B*. 2004. 70, Iss. 12, pp. 125402-1–11, doi: 10.1103/PhysRevB.70.125402.
 35. Menendez-Proupin E., Gutierrez G., Electronic properties of bulk γ -Al₂O₃. *Physical review B*, 2005, 72, pp. 035116-1–9, doi: 10.1103/PhysRevB.72.035116.
 36. Gusev A. I. *Nestehiometriya, besporyadok, blizhniy i dalniy poryadok v tverdom tele [Nonstoichiometry, disorder, short-range and long-range order in a solid body]*. M., FIZMATLIT, 2007. 856 p.
 37. Yoshitake M., Bera S., Yamuchi Y., Song W. The growth of well-ordered ultra-thin Al₂O₃ films on Cu-Al alloy. *Hyomen Kagaku*, 2003, 24, no. 7, pp. 438–440, doi: 10.1380/jssj.24.438.

Відомості про авторів (About authors)

Oleg Sobol – Doctor of Physics and Mathematics sciences, professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», professor at the department of materials science, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-4497-4419; e-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Соболь Олег Валентинович – доктор фізико-математичних наук, професор, Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут» професор кафедри матеріалознавства, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-4497-4419; e-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Valeria Subbotina – PhD, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», associate professor at the department of materials science, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-3882-0368; e-mail: subbotina.valeri@gmail.com

Субботіна Валерія Валеріївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри матеріалознавства, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-3882-0368; e-mail: subbotina.valeri@gmail.com

Please cite this article as:

Sobol' O., Subbotina V. Regularities of the influence of microarc oxidation of aluminum alloys on the phase-structural state of the formed oxide coatings and the peculiarities of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ polymorphic transformation during their annealing. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 10–21, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.02.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Соболь О. В., Субботіна В. В. Закономірності впливу мікродугового оксидування алюмінієвих сплавів на фазово-структурний стан формованих оксидних покриттів і особливості $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поліморфного перетворення при їх відпалі. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 10–21. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.02.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Соболь О. В., Субботина В. В. Закономерности влияния микродугового оксидирования алюминиевых сплавов на фазово-структурное состояние формируемых оксидных покрытий и особенности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ полиморфного превращения при их отжиге. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 10–21. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.02.

АННОТАЦІЯ Изучено влияние технологических параметров микродугового оксидирования на закономерности фазово-структурного состояния покрытий, формируемых на алюминиевых сплавах Д16 (основной элемент легирования Си) и АМг (основной элемент легирования Mg) и влияние отжигов в интервале температур 600–1280 °С на фазовое превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что в покрытиях, формируемых при микродуговом оксидировании в комплексном (щелочно-силикатном) электролите, выявляются три основные фазово-структурные состояния: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Определены условия электролиза позволяющие формироваться двухфазному состоянию ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) на сплавах обоих типов. 4. Установлено, что легирующие элементы сплава АМг3 обеспечивают в МДО-покрытиях более высокую стабильность структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с аналогичным состоянием в МДО-покрытиях на сплаве Д16. Высокотемпературный отжиг МДО-покрытий позволил выявить более полное фазовое превращение на сплаве Д16 структурной основой которого является появление тетрагональности в дефектной кубической решетке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы. Отжиг МДО-покрытий стимулирует $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение с наибольшей динамикой изменения в покрытиях, полученных на сплаве Д16. При наибольшей температуре отжига 1280 °С (в течение 60 мин.) в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения относительное содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы в покрытии составляет 89 % (покрытие, полученное на сплаве Д16) и 30% (покрытие, полученное на сплаве АМг3). Предложена модель полиморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращения в оксиде алюминия, основанная на упорядочении металлической катионной подсистемы в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях и усиление этого процесса при ослаблении связи «металл–кислород» в результате замещения ионов Al ионами Си, имеющими низкую энергию связи с кислородом. Выявлена корреляция между относительным содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы и твердостью МДО-покрытия. При наибольшем содержании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы твердость достигает 16000 МПа.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование; алюминиевый сплав; щелочно силикатный электролит; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; элементы легирования; отжиг; междоузлия; тетрагональность; полиморфное превращение

Received 02.09.2020

УДК 629.4.027.11:681.518.5

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.03

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ МОНІТОРИНГУ ТЕХНІЧНОГО СТАНУ БУКСОВИХ ВУЗЛІВ ВАГОНІВ ВБУДОВАНИМИ СИСТЕМАМИ КОНТРОЛЮ**І. Е. МАРТИНОВ¹*, В. М. ПЕТУХОВ¹, А. В. ТРУФАНОВА¹, А. О. БАБЕНКО², В. О. ШОВКУН¹**¹кафедра Вагонів, Український державний університет залізничного транспорту, Харків, УКРАЇНА²кафедра нарисної геометрії та комп'ютерної графіки, Український державний університет залізничного транспорту, Харків, УКРАЇНА

*e-mail: martinov.hiit@gmail.com

АНОТАЦІЯ В роботі розглянуті конструктивні особливості вбудованої системи контролю технічного стану буксових вузлів для вагонів нового покоління. Наведена загальна будова системи, яка складається з бортових і наземних модулів. Бортовий модуль БДС монтується на торець осі колісної пари і, таким чином, датчик температури має безпосередній контакт з шийкою осі. Наземні модулі можуть бути як стаціонарні, які розташовуються безпосередньо на перегоні, так і мобільні - у вигляді ручних терміналів. Представлені результати натурних і експлуатаційних випробувань в рамках науково-дослідної роботи для УЗ на вагонах Полтавського гірничо-збагачувального комбінату. Експлуатаційні випробування показали, що система підвищує достовірність контролю, а на основі отриманих даних можна проводити аналіз технічного стану буксових вузлів. Також було підтверджено, що система здатна надійно функціонувати в реальних умовах експлуатації на залізницях. За результатами аналізу випробувань було запропоновано три технології застосування вбудованих систем: технологія використання на контрольних постах, як окремо, так і спільно з існуючими системами дистанційного контролю; технологія збору даних під час стоянки вагонів при технічному обслуговуванні; комбінована технологія - об'єднання перших двох в одну: оперативні мінімально необхідні дані знімаються на пунктах контролю, а об'ємні дані для аналізу - при стоянці вагону. Зроблено висновки, що в даний час вбудовані системи в поєднанні з дистанційними підвищують достовірність і оперативність контролю. А також інтеграція вбудованих систем в існуючу інфраструктуру дистанційних систем дозволить значно скоротити вартість контролю, а також час розгортання і адаптації системи. Запропоновані три способи контролю технічного стану буксових вузлів в експлуатації, в кінцевому підсумку, дозволять не тільки з великою вірогідністю виявляти перегріті букси в поїздах, але також не допускати постановки в состав вагонів з потенційно аварійними буксами за рахунок аналізу динамічних даних, отриманих від вбудованих засобів контролю. Це, в свою чергу, підвищить безпеку перевезень і їх ритмічність.

Ключові слова: буксовий вузол; вбудований засіб контролю; контрольований параметр; контроль технічного стану; технологія контролю технічного стану; автоматизована система контролю технічного стану

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR MONITORING THE TECHNICAL CONDITION OF BOXING UNITS OF CARS BY THE BUILT-IN CONTROL SYSTEM**I. MARTYNOV^{*1}, V. PETUKHOV¹, A. TRUFANOVA¹, A. BABENKO², V. SHOVKUN¹**¹Department of Wagons, Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, UKRAINE²Department of descriptive geometry and computer graphics, Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The paper considers an integrated system for monitoring the technical condition of axle boxes for new car generation. The general structure of the system, which consists of onboard and ground modules, is considered. The OBD onboard module is mounted on the end face of the wheelset axle and, thus, the temperature sensor has direct contact with the axle journal. BDS ground modules can be both stationary, which are located directly on the stretch, and mobile - in the form of hand-held terminals. The results of full-scale and operational tests in the framework of scientific research work on the cars of the Poltava mining and processing plant for Ukrainian Railways are presented. Operational tests have shown that the system increases the reliability of control, and on the basis of the data obtained, it is possible to analyze the technical condition of the axle boxes. It has also been confirmed that the system is capable of operating reliably under operating conditions. Analyzing the test results, three technologies for the use of embedded systems were proposed: the technology of use at control posts, both separately and in conjunction with existing remote control systems; data collection technology during the parking of cars in maintenance; combined technology - combining the first two into one: operational minimum necessary data is collected at control points, and volumetric data for analysis - when the car is parked. It is concluded that embedded systems, in combination with remote ones, increase the reliability and efficiency of control. As well as the integration of embedded systems into the existing infrastructure of remote systems, it will significantly reduce the cost of control, as well as the time of deployment and adaptation of the system. The proposed three methods for monitoring the technical condition of axle boxes in operation, ultimately, will allow not only with high reliability to identify overheated axle boxes in passing trains, but also prevent the installation of cars with potentially emergency axle boxes by analyzing dynamic data obtained from built-in control tools. This one, in turn, will increase the safety of transportation and their rhythm.

Keywords: axle boxes unit; built-in test equipment; test parameter; technical state inspection; technical condition monitoring technology; computer-aided test system

Вступ

Безупинна експлуатація вантажних вагонів при високих швидкостях руху та збільшених пробігах

багато в чому залежить від надійної роботи буксових вузлів, основним елементом яких є підшипники. Крім того, перспективи входження України у Європейську

спільноту вимагають, щоб характеристики перспективних букс вагонів відповідали не лише національним, але і світовим стандартам.

Історія використання підшипників кочення в буксових вузлах вагонів та локомотивів налічує вже понад 100 років. Переваги підшипників кочення загальновідомі та неодноразово висвітлювалися як у навчальній, так і науковій літературі. Але з підвищенням швидкостей руху загострилось питання забезпечення контролю технічного стану елементів буксових вузлів в умовах експлуатації (особливо під час руху) [1], що є важливою складовою забезпечення безпеки руху. Існуючі засоби безконтактного контролю не дозволяють однозначно та безпомилково визначати технічний стан букс вагона [2]. Це обумовлено тим, що існуюча технологія контролю рівня нагріву букс була розроблена ще в середині минулого століття і була розрахована на буксові вузли вагонів, обладнаних так званими типовими циліндричними роликowymi підшипниками. Принцип дії сучасних безконтактних засобів теплового контролю (СТК) контролю полягає в оцінці теплового випромінювання (температури), яке надходить від буксових вузлів вагонів, що рухаються, на датчики польових камер, встановлених по обидва боки від колії. Камери передають дані про температуру букс на перегінні пристрої, а далі інформація надходить до лінійного пункту контролю (ЛПК) [3].

Різноманітні бортові системи контролю стають невід'ємною частиною рухомого складу завдяки стрімкому розвитку мікроелектроніки [4-6]. У теперішній час провідні світові виробники підшипників для залізничного рухомого складу успішно застосовують вбудовані системи контролю. Основна перевага вбудованих систем – безпосередній контроль, тобто розміщення датчиків безпосередньо на контрольованих підшипникових вузлах, що забезпечує достовірність і оперативність контролю [7-10].

Лідерами в цій технології є компанії FAG і SKF [11-13]. Букси, які вони виготовляють, є мехатроніками системами з декількома опціями, такими як вимір температури підшипника, частоти обертання колісної пари, передавання даних і так далі. До того ж, букси компанії FAG здатні працювати в автономному режимі без зовнішнього джерела електроенергії, що особливо актуально для вантажних вагонів [12,13].

В Україні вбудовані системи контролю букс розробляються і виготовляються НВП "Хартрон-ЕКСПРЕС ЛТД" (ТОВ). Однак їх розробки призначені для використання лише у пасажирських вагонах [14].

Для вітчизняного вантажного рухомого складу фахівцями кафедри «Вагони» УкрДУЗТ у співдружності з ПАТ УЗ була розроблена буксова діагностична система (БДС). Ця система пройшла успішні стендові, а також експлуатаційні випробування в умовах Полтавського гірничозбагачувального комбінату [15]. Відповідно, виникає

потреба в розробці технології їх застосування та адаптації в умовах наших залізниць.

Мета роботи

Визначити основні характеристики технології застосування сучасних вбудованих систем контролю буксових вузлів, які повинні незабаром впроваджуватися на вітчизняному рухомому складі, для їх використання в вагонах нового покоління, а також для вдосконалення системи моніторингу ходових частин іншого рухомого складу.

Виклад основного матеріалу

Система БДС складається з бортових модулів, які встановлюються у кожній буксі вагона, та наземних модулів. Структура системи представлена на рис. 1.

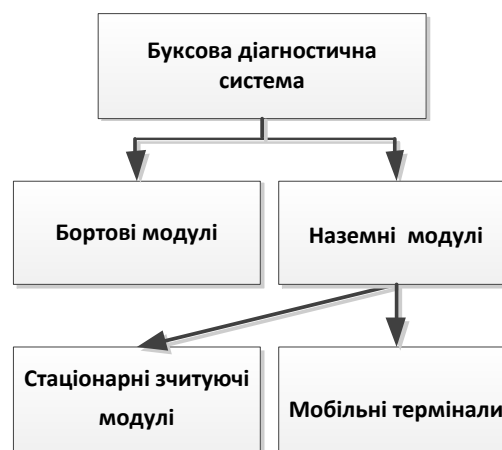


Рис. 1 – Структурна схема БДС

Бортовий модуль БДС монтується на торець осі колісної пари. Таким чином датчик температури має безпосередній контакт з шийкою осі, стан якої і є показником справності вузла. Також він передає дані контролю по безпроводному каналу за запитом наземного модулю. Модуль має у своєму складі мікроконтролер, модуль пам'яті, датчики температури та частоти обертання, радіомодуль та джерело живлення.

Наземні модулі БДС можуть бути як стаціонарними, які розташовуються безпосередньо на перегоні, так і мобільними – у вигляді ручних терміналів. Їх завданням є отримання даних від бортових модулів і передача інформації в систему контролю або її зберігання в пам'яті пристрою.

В рамках науково-дослідної роботи для Державної адміністрації залізничного транспорту України згідно з програмою-методикою випробувань на вагонах-думпкарах Полтавського гірничозбагачувального комбінату (ГЗК) були проведені експлуатаційні випробування БДС.

Основні завдання програми-методики випробувань наведені на рис. 2.



Рис. 2 – Схема програми експлуатаційних випробувань БДС

Вісім бортових модулів БДС були змонтовані в буксах вагона-думпкара, який курсував між кар'єром та збагачувальним комбінатом.

Зчитування результатів контролю відбувалося двома стаціонарними модулями, які були розташовані по обидва боки від колії. А також довготривалі дані для аналізу знімалися під час стоянки при технічному обслуговуванні вагона за допомогою мобільного терміналу (рис. 3).



Рис. 3 – Зчитування даних від бортового модуля за допомогою ручного терміналу під час випробувань

Експлуатаційні випробування показали, що система підвищує достовірність контролю, а на основі отриманих даних можна проводити аналіз технічного стану буксових вузлів. Також було підтверджено, що система здатна надійно функціонувати в умовах експлуатації.

Аналізуючи результати випробувань можна запропонувати наступні три технології застосування вбудованих систем.

1 Технологія використання на контрольних постах окремо або спільно з існуючими системами дистанційного контролю. Дана технологія дозволяє отримувати оперативну інформацію про стан

контрольованої букси, причому, виявляти дефекти підшипників в фазі їх зародження. Також це створює передумови для процедури прогнозування ресурсу несправної букси для прийняття рішення про режим руху поїзда з несправним буксовим вузлом.

При такій технології контролю на наземний модуль буде надходити такі дані:

- ідентифікаційний номер букси;
- поточна температура вузла;
- максимальна температура між пунктами контролю;
- частота обертання колісної пари;
- цілісність торцевого кріплення.

Ідентифікаційний номер букси містить інформацію про тип застосовуваних в ній підшипників і типі мастила. Це дозволить однозначно визначати нормальність температурного режиму даної букси і позбавить від необхідності її класифікації.

Значення максимальної температури між пунктами контролю дає можливість не пропустити аварійну буксу, якщо через зупинки на перегоні вона встигла охолонути.

Порівняння частот обертання колісних пар одного вагона виявляє найбільш поширену несправність механічної частини гальмівної системи вагону – загальмованість однієї з осей.

До того ж існуюча інфраструктура дистанційного теплового контролю (перегінні і станційні системи, а також системи передачі даних) дозволить прискорити впровадження цієї технології (рис. 4).

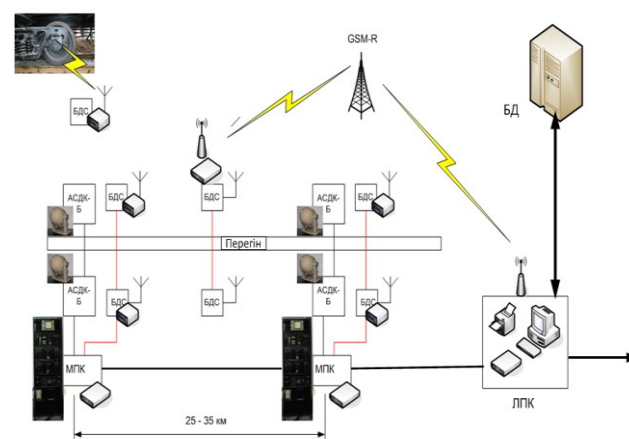


Рис. 4 – Технологія використання БДС окремо та спільно з існуючими системами дистанційного контролю: АСДК-Б – існуюча система теплового дистанційного контролю букс; МПК – мікропроцесорний комплект; БД – база даних; ЛПК – лінійний пункт контролю

2 Наступна технологія являє собою збір даних під час стоянки вагонів при технічному обслуговуванні, наприклад на ПТО вагонів. Оскільки бортовий модуль системи має пам'ять, в яку записуються всі результати контролю, це дає

можливість отримувати дані на ПТО за допомогою бездротового ручного терміналу ОРВ (рис. 5). Обсяг пам'яті розрахований для зберігання даних на протязі 45 діб. При необхідності отримана інформація може передаватися в ЦОД, де вона буде оброблятися і архівуватися.

Програмний аналіз інформації, що надійшла, дозволить уникнути раптових відмов, а також не допустити експлуатацію вагонів з несправними буксовими вузлами.

Також накопичення цих статистичних даних в ЦОД буде давати реальну інформацію про фактичний пробіг вагона і, відповідно, про вичерпаний ресурс буксових підшипників для працівників вагонного господарства.

Застосування комбінованої технології дозволить поєднувати всі переваги вищезгаданих варіантів: оперативність, можливість аналізу, прогнозування залишкового ресурсу і виявлення прихованих дефектів. Тобто оперативні мінімально необхідні дані знімаються на пунктах контролю, а об'ємні дані для аналізу – при стоянці вагону. Схема отримання, зберігання та передавання даних при комбінованій технології наведена на рисунку 5.

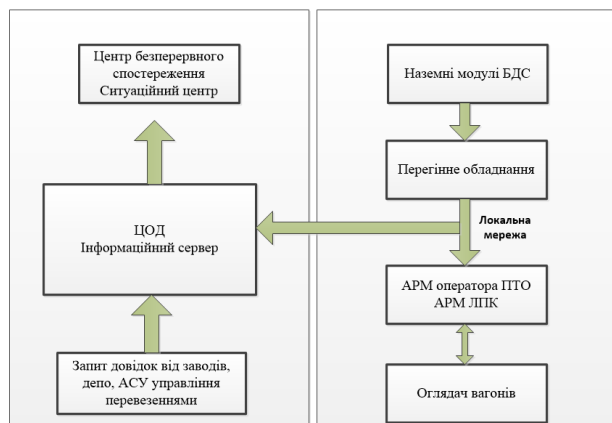


Рис. 5 – Схема отримання, зберігання та передавання даних при комбінованій технології контролю букс за допомогою БДС

Висновки

У підсумку можна зазначити, що вбудовані системи в даний час в поєднанні з дистанційними підвищують достовірність і оперативність контролю технічного стану буксових вузлів. Інтегрування вбудованих систем в існуючу інфраструктуру дистанційних систем дозволити значно скоротити вартість контролю, а також час розгортання і адаптації системи.

При цьому також необхідно враховувати, що алгоритми виявлення і розпізнавання технічного стану букс вбудованими засобами контролю, а також структура і діагностична модель буксового вузла вже розроблені [16].

Запропоновані способи контролю технічного стану буксових вузлів в експлуатації в підсумку

дозволять не тільки виявляти букси з надмірним нагрівом в поїздах, що рухаються, але також не допускати постановки в состав поїзду вагонів з потенційно аварійними буксами за рахунок аналізу динамічних даних, отриманих від вбудованих засобів контролю. Що, в свою чергу, підвищить безпеку перевезень і їх ритмічність.

Список літератури

1. Lunys O., Bureika G. Heating processes of the axle-boxes of rolling-stock on railway track curves. Riedmenų sąsijų šilumokaitos procesai važiuojant geležinkelio kreivėmis. *Mokslas – Lietuvos Ateitis. Science – Future of Lithuania*, 2013. 5(5). P. 552-557. doi:10.3846/mla.2013.87.
2. Constantine M. Tarawneh, Arturo A. Fuentes, Javier A. Kypuros, Lariza A. Navarro, Andrei G. Vaipan, Brent M. Wilson. Thermal Modeling of a Railroad Tapered-Roller Bearing Using Finite Element Analysis. *J. Thermal Sci. Eng. Appl.* 2012. 4(3). P. 031002. doi: 10.1115/1.4006273.
3. Миронов А., Павлюков А. Средства реализации автоматизированной системы контроля и мониторинга нагрева буксовых узлов. *Control Engineering Россия*. 2016. 3 (63). С. 53-59.
4. Gray Robert, Watson Jeff. Onboard Detection of Rail Friction Conditions. *Proceedings of the ASME 2013 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2013 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (October 15–17, 2013)*. Altoona, Pennsylvania, USA. 2013. V001T01A013. doi:10.1115/RTDF2013-4721.
5. Ваганов О. І., Добровольська С. В., Возикова Л. М., Першочергові завдання розробки і впровадження сучасних засобів контролю та діагностики стану рухомого складу. *Збірник наукових праць Одеської державної академії технічного регулювання та якості*. 2017. 2(11). С. 81-84. doi:10.32 684/2412-5288-2017-2-11-81-84.
6. Борзилов І. Д., Калуга Г. А. Впровадження сучасних засобів технічного діагностування буксових вузлів рухомого складу залізниць. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Машинознавство та САПР*. 2018. 25 (1301). С. 36-39.
7. Kypuros Javier A., Tarawneh Constantine M., Zagouris Andoni, Woods Sean, Wilson Brent M., Martin Andrew. Implementation of Wireless Temperature Sensors for Continuous Condition Monitoring of Railroad Bearings. *Proceedings of the ASME 2011 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2011 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (September 21–22, 2011)*. Minneapolis, Minnesota, USA. 2011. P. 97-105. doi: 10.1115/RTDF2011-67017.
8. Wilson Brent M., Martin Andrew. Bearing Condition Monitoring Using Wireless Technology to Reduce the Risk of Bearing Failure. *Proceedings of the ASME 2012 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2012 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (October 16–18, 2012)*. Omaha, Nebraska, USA. 2012. P. 213-222. doi:10.1115/RTDF2012-9441.
9. Edwards Mark C., Donelson John, Zavis Wayne M., Prabhakaran Anand, Brabb David C., Jackson Allen S. Improving Freight Rail Safety with On-Board Monitoring and Control Systems. *Proceedings of the ASME/IEEE 2005 Joint Rail Conference. Joint Rail (March 16–18, 2005)*. Pueblo, Colorado, USA. 2005. P. 117-122. doi: 10.1115/RTD2005-70047.

10. Myhrea B., Petersena S., Ugarellib R. Using Wireless Vibration Monitoring to Enable Condition-Based Maintenance of Rotating Machinery in the Water and Wastewater Industries. *Procedia Engineering*. 2014. 89. P. 1397-1403. doi:10.1016/j.proeng.2014.11.465.
11. Axlebox solutions for reliable railway operations in any conditions. URL: <https://www.skf.com/in/industries/railways/solutions/axlebox-solutions> (дата звернення 04.07.2020).
12. FAG Wheelset Bearings with an Integrated Generator. URL: https://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/publication/downloads_18/wl_07518_de_en.pdf (дата звернення 04.07.2020).
13. Axlebox Rolling Bearing Arrangements. URL: https://www.schaeffler.co.id/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/tpi/downloads_8/tpi_256_de_en.pdf (дата звернення 04.07.2020).
14. Комплект электрооборудования автоматизированной информационно-диагностической системы "ВИД" ААОТ.421417.106. URL: <https://www.hartron-express.com.ua/ru/page/cat> (дата звернення 04.07.2020).
15. Петухов В. М., Варницький М. І. Удосконалення технічного обслуговування буксових вузлів за допомогою вбудованих засобів контролю. *Збірник наукових праць УкрДАЗТ*. 2014. вип. 147. С. 9-13.
16. Петухов В. М. Разработка структуры диагностического обеспечения и диагностической модели буксовых узлов современных вагонов. *Международный технический журнал «Технологический аудит и резервы производства»*. 2015. №5/3(25). С. 26-29. doi: 10.15587/2312-8372.2015.51923.
6. Borzilov I. D., Kaluga G. A. Vprovadzhennya suchasnihi zasobiv tehničnogo dīagnostuvannya buksovih vuzliv ruhomogo skladu zaliznits. *Visnik Natsionalnogo tehničnogo universitetu "HPI". Seriya: Mashinoznavstvo ta SAPR*, 2018, 25 (1301), pp. 36-39.
7. Kypuros Javier A., Tarawneh Constantine M., Zagouris Andoni, Woods Sean, Wilson Brent M., Martin Andrew. Implementation of Wireless Temperature Sensors for Continuous Condition Monitoring of Railroad Bearings. *Proceedings of the ASME 2011 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2011 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (September 21–22, 2011)*. Minneapolis, Minnesota, USA, 2011, pp. 97-105, doi: 10.1115/RTDF2011-67017.
8. Wilson Brent M., Martin Andrew. Bearing Condition Monitoring Using Wireless Technology to Reduce the Risk of Bearing Failure. *Proceedings of the ASME 2012 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2012 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (October 16–18, 2012)*. Omaha, Nebraska, USA, 2012, pp. 213-222, doi: 10.1115/RTDF2012-9441.
9. Edwards Mark C., Donelson John, Zavis Wayne M., Prabhakaran Anand, Brabb David C., Jackson Allen S. Improving Freight Rail Safety with On-Board Monitoring and Control Systems. *Proceedings of the ASME/IEEE 2005 Joint Rail Conference. Joint Rail (March 16–18, 2005)*. Pueblo, Colorado, USA, 2005, pp. 117-122, doi: 10.1115/RTD2005-70047.
10. Myhrea B., Petersena S., Ugarellib R. Using Wireless Vibration Monitoring to Enable Condition-Based Maintenance of Rotating Machinery in the Water and Wastewater Industries. *Procedia Engineering*, 2014, 89, pp. 1397-1403, doi:10.1016/j.proeng.2014.11.465.
11. Axlebox solutions for reliable railway operations in any conditions. Available at: <https://www.skf.com/in/industries/railways/solutions/axlebox-solutions> (accessed 04.07.2020).
12. FAG Wheelset Bearings with an Integrated Generator. Available at: https://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/publication/downloads_18/wl_07518_de_en.pdf (accessed 04.07.2020).
13. Axlebox Rolling Bearing Arrangements. Available at: https://www.schaeffler.co.id/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/tpi/downloads_8/tpi_256_de_en.pdf (accessed 04.07.2020).
14. Комплект электрооборудования автоматизированной информационно-диагностической системы "ВИД" ААОТ.421417.106. Available at: <https://www.hartron-express.com.ua/ru/page/cat> (accessed 04.07.2020).
15. Petuhov V. M., Varnitskiy M. I. Udoskonalennya tehničnogo obslugovuvannya buksovih vuzliv za dopomogoyu vbudovanihi zasobiv kontrolyu. *Zbirnik naukovih prats UkrDAZT*, 2014, 147, pp. 9-13.
16. Petuhov V. M. Razrabotka struktury diagnosticheskogo obespecheniya i diagnosticheskoy modeli buksovyih uzlov sovremennyih vagonov. *Mezhdunarodnyiy tehnichestkiy zhurnal «Tehnologicheskii audit i rezervy proizvodstva»*, 2015, 5/3(25), pp. 26-29. doi: 10.15587/2312-8372.2015.51923.

References (transliterated)

1. Lunys, O., Bureika, G. Heating processes of the axle-boxes of rolling-stock on railway track curves. Riedmenų sąsijų šilumokaitos procesai važiuojant geležinkelio kreivėmis. *Mokslas – Lietuvos Ateitis. Science – Future of Lithuania*, 5(5), 2013, pp. 552-557, doi: 10.3846/mla.2013.87.
2. Constantine M. Tarawneh, Arturo A. Fuentes, Javier A. Kypuros, Lariza A. Navarro, Andrei G. Vaipan, Brent M. Wilson. Thermal Modeling of a Railroad Tapered-Roller Bearing Using Finite Element Analysis. *J. Thermal Sci. Eng. Appl.*, 2012, 4(3), p. 031002, doi: 10.1115/1.4006273.
3. Mironov A., Pavlyukov A. Sredstva realizatsii avtomatizirovannoy sistemyi kontrolya i monitoringa nagreva buksovyih uzlov. *CONTROL ENGINEERING Rossiya*, 2016, 3 (63), pp. 53-59.
4. Gray Robert, Watson Jeff. Onboard Detection of Rail Friction Conditions. *Proceedings of the ASME 2013 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2013 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (October 15–17, 2013)*. Altoona, Pennsylvania, USA, 2013, V001T01A013, doi: 10.1115/RTDF2013-4721.
5. Vaganov O. I., Dobrovolska S. V., Vozikova L. M. Pershochergovi zavdannya rozrobki i vprovadzhennya suchasnihi zasobiv kontrolyu ta diagnostiki stanu ruhomogo skladu. *Zbirnik naukovih prats Odeskoyi derzhavnoyi akademiyi tehničnogo reguluvannya ta yakosti*, 2017, 2 (11), pp 81-84, doi: 10.32 684/2412-5288-2017-2-11-81-84.
6. Borzilov I. D., Kaluga G. A. Vprovadzhennya suchasnihi zasobiv tehničnogo dīagnostuvannya buksovih vuzliv ruhomogo skladu zaliznits. *Visnik Natsionalnogo tehničnogo universitetu "HPI". Seriya: Mashinoznavstvo ta SAPR*, 2018, 25 (1301), pp. 36-39.
7. Kypuros Javier A., Tarawneh Constantine M., Zagouris Andoni, Woods Sean, Wilson Brent M., Martin Andrew. Implementation of Wireless Temperature Sensors for Continuous Condition Monitoring of Railroad Bearings. *Proceedings of the ASME 2011 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2011 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (September 21–22, 2011)*. Minneapolis, Minnesota, USA, 2011, pp. 97-105, doi: 10.1115/RTDF2011-67017.
8. Wilson Brent M., Martin Andrew. Bearing Condition Monitoring Using Wireless Technology to Reduce the Risk of Bearing Failure. *Proceedings of the ASME 2012 Rail Transportation Division Fall Technical Conference. ASME 2012 Rail Transportation Division Fall Technical Conference (October 16–18, 2012)*. Omaha, Nebraska, USA, 2012, pp. 213-222, doi: 10.1115/RTDF2012-9441.
9. Edwards Mark C., Donelson John, Zavis Wayne M., Prabhakaran Anand, Brabb David C., Jackson Allen S. Improving Freight Rail Safety with On-Board Monitoring and Control Systems. *Proceedings of the ASME/IEEE 2005 Joint Rail Conference. Joint Rail (March 16–18, 2005)*. Pueblo, Colorado, USA, 2005, pp. 117-122, doi: 10.1115/RTD2005-70047.
10. Myhrea B., Petersena S., Ugarellib R. Using Wireless Vibration Monitoring to Enable Condition-Based Maintenance of Rotating Machinery in the Water and Wastewater Industries. *Procedia Engineering*, 2014, 89, pp. 1397-1403, doi:10.1016/j.proeng.2014.11.465.
11. Axlebox solutions for reliable railway operations in any conditions. Available at: <https://www.skf.com/in/industries/railways/solutions/axlebox-solutions> (accessed 04.07.2020).
12. FAG Wheelset Bearings with an Integrated Generator. Available at: https://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/publication/downloads_18/wl_07518_de_en.pdf (accessed 04.07.2020).
13. Axlebox Rolling Bearing Arrangements. Available at: https://www.schaeffler.co.id/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/tpi/downloads_8/tpi_256_de_en.pdf (accessed 04.07.2020).
14. Комплект электрооборудования автоматизированной информационно-диагностической системы "ВИД" ААОТ.421417.106. Available at: <https://www.hartron-express.com.ua/ru/page/cat> (accessed 04.07.2020).
15. Petuhov V. M., Varnitskiy M. I. Udoskonalennya tehničnogo obslugovuvannya buksovih vuzliv za dopomogoyu vbudovanihi zasobiv kontrolyu. *Zbirnik naukovih prats UkrDAZT*, 2014, 147, pp. 9-13.
16. Petuhov V. M. Razrabotka struktury diagnosticheskogo obespecheniya i diagnosticheskoy modeli buksovyih uzlov sovremennyih vagonov. *Mezhdunarodnyiy tehnichestkiy zhurnal «Tehnologicheskii audit i rezervy proizvodstva»*, 2015, 5/3(25), pp. 26-29. doi: 10.15587/2312-8372.2015.51923.

Відомості про авторів (About authors)

Мартинов Ігор Ернстович – доктор технічних наук, професор, Український державний університет залізничного транспорту, завідувач кафедри вагонів; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-0481-3514; e-mail: martinov@kart.edu.ua.

Igor Martynov – Dr. Sc. (Tech.), professor, department of wagons, Ukrainian State University of Railway Transport; ORCID: 0000-0002-0481-3514; e-mail: martinov.hiit@gmail.com

Петухов Вадим Михайлович – кандидат технічних наук, доцент, Український державний університет залізничного транспорту, доцент кафедри вагонів; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-4781-9956; e-mail: petuhov@kart.edu.ua.

Vadym Petukhov – PhD (Tech), associate professor, department of wagons, Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-4781-9956; e-mail: petuhov@kart.edu.ua.

Труфанова Альона Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент, Український державний університет залізничного транспорту, доцент кафедри вагонів; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-1702-1054; e-mail: alena.hiit.vagons@gmail.com

Alena Trufanova – PhD (Tech), associate professor, department of wagons, Ukrainian State University of Railway Transport; Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-1702-1054; e-mail: alena.hiit.vagons@gmail.com

Бабенко Андрій Олександрович – кандидат технічних наук, доцент, Український державний університет залізничного транспорту, доцент кафедри нарисної геометрії та комп'ютерної графіки; ORCID: 0000-0002-6486-468X; e-mail: babenko_spprm@ukr.net

Andrey Babenko – PhD (Tech), associate professor, Ukrainian State University of Railway Transport, department of descriptive geometry and computer graphics; ORCID: 0000-0002-6486-468X; e-mail: babenko_spprm@ukr.net

Шовкун Вадим Олександрович – кандидат технічних наук, Український державний університет залізничного транспорту, старший викладач кафедри вагонів; ORCID: 0000-0003-1826-6053; e-mail: adimshovkun@kart.edu.ua

Vadym Shovkun – PhD (Tech), department of wagons, Ukrainian State University of Railway Transport.; Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-1826-6053; e-mail: adimshovkun@kart.edu.ua

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мартинов І. Е., Петухов В. М., Труфанова А. В., Бабенко А. О., Шовкун В. О. Інноваційні технології моніторингу технічного стану буксових вузлів вагонів вбудованими системами контролю. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 22-27. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.03.

Please cite this article as:

Martynov I., Petukhov V., Trufanova A., Babenko A., Shovkun V. Innovative technologies for monitoring the technical condition of boxing units of cars by the built-in control system. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 22-27, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.03.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мартынов И. Э., Петухов В. М., Труфанова А. В., Бабенко А. А., Шовкун В. А. Инновационные технологии мониторинга технического состояния буксовых узлов вагонов встроенной системой контроля. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 22-27. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.03.

АННОТАЦІЯ В роботі розглянута вбудована система контролю технічного стану буксових вузлів для вагонів нового покоління. Розглянуто загальне пристрій системи, яка складається з бортових та наземних модулів. Бортовий модуль БДС монтується на торець осі колісної пари і, таким образом, датчик температури має безпосередній контакт з шийкою осі. Наземні модулі БДС можуть бути як стаціонарними, які розташовані безпосередньо на перегоні, так і мобільними - в формі ручних терміналів. Представлені результати натурних та експлуатаційних випробувань в рамках науково-дослідницької роботи для УЗ на вагонах Полтавського гірсько-обогатительного комбінату. Експлуатаційні випробування показали, що система підвищує достовірність контролю, а на основі отриманих даних можна проводити аналіз технічного стану буксових вузлів. Також було підтверджено, що система здатна надійно функціонувати в умовах експлуатації. Аналізуючи результати випробувань, було запропоновано три технології застосування вбудовуваних систем: технологія застосування на контрольних постах, як окремо, так і спільно з існуючими системами дистанційного контролю; технологія збору даних в момент стоянки вагонів при технічному обслуговуванні; комбінована технологія - об'єднання перших двох в одну: оперативні мінімально необхідні дані знімаються на пунктах контролю, а об'ємні дані для аналізу - при стоянці вагона. Сделані висновки, що вбудовані системи в даний час в поєднанні з дистанційними підвищують достовірність і оперативність контролю. А також інтеграція вбудованих систем в існуючу інфраструктуру дистанційних систем дозволить значно скоротити вартість контролю, а також час розгортання та адаптації системи. Предложені три способи контролю технічного стану буксових вузлів в експлуатації, в кінцевому підсумку, дозволять не тільки з великою достовірністю виявляти перегріті букси в проїждячих поїздах, але також не допускати постановки в склад вагонів з потенційно аварійними буксами за рахунок аналізу динамічних даних, отриманих від вбудованих засобів контролю. Це, в свою чергу, підвищить безпеку перевезень і їх ритмічність.

Ключові слова: буксовий вузол; вбудоване засіб контролю; контролюваний параметр; контроль технічного стану; технологія контролю технічного стану; автоматизована система контролю; технічне стан

Надійшла (received) 30.08.2020

УДК 331.4-047.44

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.04

БАГАТОКРИТЕРІАЛЬНЕ ОЦІНЮВАННЯ УМОВ ПРАЦІ НА ВИРОБНИЦТВІ

О. М. ЧЕРНЯК*, Ю. С. ЛИС, Г. С. ГРІНЧЕНКО, І. В. КАНИЦЬКА

кафедра охорони праці, стандартизації та сертифікації, Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків, УКРАЇНА
*e-mail: olena-cheraniak@ukr.net

АНОТАЦІЯ Проведено аналіз національних та зарубіжних наукових публікацій на предмет наукових підходів, щодо методик багатокритеріального оцінювання. У результаті аналізу доведено актуальність теми та визначено мету роботи. Так як показники шкідливих чинників, що впливають на здоров'я людини, мають різну природу, тобто їх показники різні та вони мають різні шкали оцінювання, і не існує єдиної методики їх оцінювання, то доцільним буде застосувати систему залежностей між різнорозмірними показниками шкідливих чинників на виробництві та їх оцінками на безрозмірній шкалі, які би враховували важливість шкідливого чинника для людського організму незалежно від типу виробничих приміщень. У статті запропоновано для оцінювання показників шкідливих чинників застосовувати залежності, які враховують максимальні, мінімальні та оптимальні значення і параметр форми, змінюючи який, можна отримувати різні оцінки на безрозмірній шкалі. Визначено дві групи показників шкідливих чинників та побудовано для кожної групи залежності, що дозволило уніфікувати систему залежностей для оцінки показників шкідливих чинників. Для визначення параметра форми запропоновано застосувати теорію експертних оцінок, де прийняття рішення розуміється як вибір альтернативи з безлічі на основі аналізу факторів або критеріїв. Застосовуючи запропоновані коефіцієнти в якості параметра форми системи залежності дозволяють в кожному окремому випадку, в залежності від показника шкідливого чинника, рекомендувати жорсткіші чи слабші вимоги до показників. Проаналізовано небезпечні та шкідливі чинники у ковбасному цеху на м'ясопереробному підприємстві та визначено їх допустимі норми згідно з нормативними документами. Запропонована апробація методики багатокритеріального оцінювання показників шкідливих чинників. Графічно побудовано оцінку показників шкідливих чинників. На шкали нанесено максимально-допустимі та мінімально-допустимі значення показників шкідливих чинників. Визначено узагальнений показник шкідливих чинників для підстави приймати рішення стосовно подальших дій щодо поліпшення умов праці.

Ключові слова: багатокритеріальне оцінювання; управління; система залежностей; показник шкідливих чинників; узагальнений показник

MULTICRITERIA ASSESSMENT OF WORKING CONDITIONS IN THE WORKPLACE

O. CHERNIAK, Y. LYS, H. HRINCHENKO, I. KANYTSKA

Department of labor safety protection, standardization and certification, Ukrainian Engineering Pedagogics Academy, Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The analysis of national and foreign scientific publications for scientific approaches, according to the method of multicriteria assessment. As a result of the analysis, the relevance of the topic was proved and the purpose of the work was determined. Since the indicators of harmful factors affecting human health are of a different nature, that is, their indicators are different, and they have different assessment scales, and there is no single methodology for their assessment, it would be advisable to apply a system of dependencies between different-sized indicators of harmful factors in production and their estimates on a dimensionless scale, which would take into account the importance of a harmful factor for the human body, regardless of the type of industrial premises. The article proposes to assess the indicators of harmful factors, to apply dependencies that take into account the maximum, minimum and optimal values and the shape parameter, changing which you can get various estimates on a dimensionless scale. Two groups of indicators of harmful factors were determined and built for each group of dependence, which made it possible to unify the system of dependencies for assessing indicators of harmful factors. To determine the shape parameter, it is proposed to apply the theory of expert assessments, where decision making is understood as choosing an alternative from a set based on the analysis of factors or criteria. Applying the proposed coefficients as a parameter of the form of the dependency system, in each individual case, depending on the indicator of the harmful factor, it is possible to recommend strict or weaker requirements for indicators. Hazardous and harmful factors in a sausage shop at a meat processing plant have been analyzed and their permissible norms have been determined in accordance with regulatory documents. The approbation of the methodology for multi-criteria assessment of indicators of harmful factors was proposed. The assessment of indicators of harmful factors is graphically constructed. The scales are marked with the maximum and minimum allowable values of indicators of harmful factors. A generalized indicator of harmful factors has been determined for the basis for making a decision on further actions to improve working conditions.

Keywords: multicriteria assessment management; dependency system; indicator of harmful factors; generalizing indicator

Вступ

Якість нашого життя, в цілому, визначають багато чинників, такі як освіта, стан охорони

здоров'я, свобода слова, безпека праці. За станом безпеки праці в державі можна визначити ставлення суспільства до таких вищих цінностей, як людське життя. У зв'язку з цим актуальною стає необхідність

забезпечення безпеки праці на етапах проектування, виготовлення та експлуатації продукції й створення безпечних технологій для життя і здоров'я працівників. Для досягнення поставлених цілей в організації безпечних умов праці необхідний постійний процес їх оцінки, аналізу та безперервного управління.

Сутність управління безпекою праці полягає у розробці системи заходів, що забезпечують отримання об'єктивної інформації про об'єкт управління, для розробки і прийняття управлінського рішення щодо зміни його стану на більш безпечний. Для ефективного управління необхідні більш досконалі й економічні методи збору та обробки інформації. На практиці оцінювання умов праці зводиться до ідентифікації шкідливих і небезпечних факторів, пов'язаних з трудовою діяльністю, і до встановлення кількісної міри ризику порушення здоров'я робітника.

Для належного прогнозування та мінімізації шкідливих і небезпечних факторів необхідно здійснювати їх оцінки і оцінки повинні мати кількісне визначення. Тому виникає потреба у дослідженнях і розробці сучасних управлінських рішень, спрямованих на посилення захисту працівників від впливу шкідливих факторів, у тому числі й за рахунок удосконалення методів оцінки умов праці, пошуку нових їх критеріїв.

Мета роботи

Метою роботи є застосування методики багатокритеріального оцінювання умов праці на виробництві.

Виклад основного матеріалу

Добре відомо, що в процесі трудової діяльності на людину впливають чинники виробничого середовища і трудового процесу, що можуть позначитися на здоров'ї. Але повне виключення з виробничого середовища несприятливих факторів неможливо навіть на тих виробництвах, де впроваджена передова технологія процесу, сучасне обладнання і де є висока культура виробництва і добре медичне обслуговування.

Система управління охороною праці та ризиками є частиною загальної системи управління підприємства та функціонує з метою підвищення рівня безпечності виконання робіт на підприємстві, зменшення, запобігання та усунення впливу небезпечних чинників і управління ризиками, пов'язаними з небезпеками.

Протягом останніх десятиліть багатокритеріальне оцінювання використовувалось як допоміжний засіб для прийняття складних рішень, оскільки воно сприяє участі зацікавлених сторін у спільному прийнятті рішень і дозволяє враховувати безліч критеріїв, як вимірюваних, так і не

вимірюваних, поєднуючи кількісні та якісні критерії [1–3].

Автор у своїй роботі [4] стверджує, що розвиток систем управління охороною праці та безпекою праці та тенденція до їх інтеграції з іншими системами управління у компанії створюють серйозні вимоги для оцінки їх ефективності. Дослідник пропонує використовувати процедуру Simos на етапі визначення вад окремих елементів системи управління охороною праці, а також метод середнього арифметичного на етапах агрегування оцінок.

Автори статті пропонують оцінювати систему менеджменту якості на етапі експлуатації за допомогою оцінки набору взаємопов'язаних процесів, тобто об'єднувати оцінки різних процесів в одному наборі даних і оцінювати його в цілому. На думку дослідників, процедура збільшить обсяг інформації про оцінку якості системи як сукупність процесів, що дозволить оцінити всю систему з більшою об'єктивністю і надійністю. Для вирішення цього завдання автори пропонують застосовувати статистичні методи із використанням непараметричної статистики [5].

У дослідженнях [6–8] науковці для оцінки різних соціальних об'єктів, у тому числі процесів в організаціях, використовували такі багатокритеріальні методи як PROMETHEE (метод організації рейтингу переваг для оцінки збагачення), MOORA (багатоцільова оптимізація за допомогою аналізу відносин), WASPAS (зважена сукупність оцінок показника якості).

Проаналізовані методики оцінювання застосовуються для оцінки якості продукції та різних процесів системи управління якістю, тому вважаємо, що проведений огляд літератури підтвердив актуальність дослідження, спрямованого на розвиток методів багатокритеріального оцінювання безпеки умов праці на виробництві.

Визначення узагальненого показника шкідливих факторів на робочому місці пов'язано з отриманням єдиної оцінки, що кількісно виражає безпеку через її окремі показники, для її знаходження необхідно виконати наступне:

- 1) встановити за якими характеристиками буде здійснюватися оцінювання;
- 2) визначити з якою періодичністю буде здійснюватися моніторинг та вимірювання показників шкідливих факторів;
- 3) визначити максимально і мінімально допустиме значення кожного показника шкідливого фактора;
- 4) встановити оптимальне значення кожного показника шкідливого фактора;
- 5) залежно від оптимального значення одиничного показника, визначити до якої групи належить даний показник шкідливих факторів.

У статті [9] автори пропонуються такі групи показників шкідливих чинників:

- група показників шкідливих чинників, у яких оптимальне (найкраще) значення прямує до нижньої межі допустимих значень згідно з нормативними вимогами.

- група показників шкідливих чинників, у яких оптимальне (найкраще) значення прямує до середини межі допустимих значень згідно з нормативними вимогами.

Так як, різні групи показників шкідливих чинників мають різні оптимальні значення. В роботі [10] запропоновано побудувати для кожної групи залежності, які дозволять уніфікувати систему для оцінки показників шкідливих чинників.

Залежність, яку пропонується застосувати для одержання оцінки показників шкідливих чинників на безрозмірній шкалі (від 0 до 1) має вигляд:

$$S_q = \begin{cases} 0 & q_i \leq q_{i\min} \\ \left[\frac{q_i - q_{i\min}}{q_{i\max} - q_{i\min}} \right]^{(r)} & q_{i\min} < q_i < q_{i\max} \\ 1 & q_i \geq q_{i\max} \end{cases} \quad (1)$$

де q_i – дійсне значення показника шкідливого чинника; $q_{i\min}$ – мінімальне значення показника шкідливого чинника; $q_{i\max}$ – максимальне значення показника шкідливого чинника; r – параметр форми.

Якщо параметр форми r – змінювати від 0,1 до одиниці з кроком 0,1, то залежності будуть вигнутими вгору, а якщо параметр форми змінювати від 1 до десяти з кроком 1, то залежність буде вгнута донизу (рис. 1).

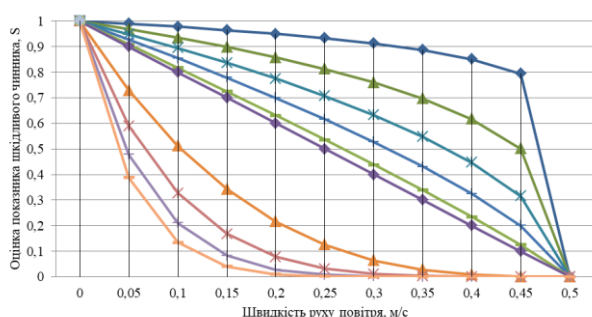


Рис. 1 – Показники шкідливих чинників, у яких оптимальне (краще) значення прямує до нижньої межі поля допуску, наприклад, (швидкість руху повітря, не більше 0,5 м/с)

Якщо оптимальний (найкращий) показник шкідливого чинника прямує до середини межі допустимих значень, то залежність буде мати вигляд:

$$S_q = \begin{cases} 1 & q_{i\min} \leq q_i \leq t_i \\ \left[\frac{q_i - q_{i\min}}{t_i - q_{i\min}} \right]^{(r)} & q_{i\min} < q_i < t_i \\ \left[\frac{q_i - q_{i\max}}{t_i - q_{i\max}} \right]^{(r)} & t_i < q_i \leq q_{i\max} \\ 0 & q_{i\min} > q_i > q_{i\max} \end{cases} \quad (2)$$

де t_i – середина межі допустимих значень.

У такому випадку система залежності буде мати вигляд, показаний на рис. 2.

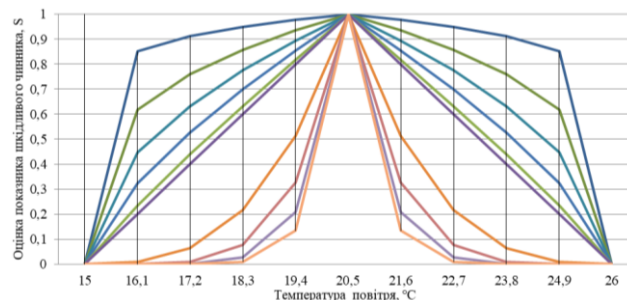


Рис. 2 – Оптимальний (кращий) показник шкідливого чинника прямує до середини межі допустимих значень (температура повітря)

Для переведення одиничних різнорозмірних показників шкідливих чинників в єдину безрозмірну шкалу та знаходження кількісної оцінки необхідно визначити залежність. Кількісно визначити цей вибір неможливо, оскільки кожний показник має свої характеристики та допустимі нормативні вимоги, які з часом змінюються. Отже, необхідно застосувати теорію експертних оцінок, де прийняття рішення розуміється як вибір альтернативи з безлічі на основі аналізу факторів або критеріїв.

З метою підтвердження працездатності розробленої методики багатокритеріального оцінювання умов праці, дослідження були проведені на м'ясопереробному підприємстві. Умови праці на підприємствах м'ясопереробної галузі характеризуються великою кількістю шкідливих і небезпечних виробничих факторів, що роблять несприятливий вплив на здоров'я і працездатність працівників, а також провокують розвиток професійних захворювань. Практично на всіх етапах виробництва мають місце шкідливі викиди – волога, теплота, пил, пари та газу. До шкідливих факторів відносяться також неприємні запахи й інтенсивний розвиток мікроорганізмів за певних умов [11,12].

Дослідження проводилось у липні 2020 р. у ковбасному цеху. Необхідні вимірювання в приміщеннях проводилися із використанням обладнання, що має сертифікат калібрування. Допустимі норми шкідливих чинників визначено у ДНАОП 15.1-1.06-99. Правила охорони праці для працівників м'ясопереробних цехів [13].

Отримані експериментальні значення наведених вище показників шкідливих факторів і результати математичних перетворень з використанням залежності наведені в табл. 1.

Для того щоб налаштувати шкали для кожного показника шкідливого виробничого фактора, необхідно різницю між мінімальним і максимальним його значенням поділити на ту кількість інтервалів (таких інтервалів буде 10), яка є на відповідній проміжній шкалою. Графічна модель оцінки

показників шкідливих факторів має вигляд як показано на рис. 3.

Таблиця 1 – Результати впровадження методики оцінки безпеки умов праці на виробництві

№	Показники шкідливих чинників	Q _{min}	Q _{max}	Q _{опт}	q _i	r	S _q
1	температура повітря, °С	15	26	20,5	23	0,2	0,89
2	відносна вологість повітря, %	40	75	50	52	0,9	0,87
3	швидкість руху повітря, м/с	0	0,5	0	0,1	0,3	0,62
4	шум, дБа	60	80	70	69	0,5	0,67

Так як оцінки одиничних показників шкідливих чинників мають однакову шкалу вимірювання (0 – 1), то можна знайти узагальнений показник, застосувавши одну із середніх значень. В даному

випадку застосовується середнє геометричне значення.

$$Q = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n F_{xi}} = \sqrt[4]{0,89 \times 0,87 \times 0,62 \times 0,67} = 0,75$$

Отже, за допомогою залежності і експертів, для визначення параметра форми, можна отримати узагальнений показник безпеки умов праці на виробництві. Таким чином, застосування розробленої системи взаємозв'язків між окремими показниками шкідливих виробничих факторів і їх значеннями на безрозмірною шкалою забезпечує кількісну оцінку безпеки умов праці на виробництві.

За допомогою запропонованої методики можна приймати управлінські рішення, які призводять до мінімізації відхилення дійсних значень шкідливих чинників від допустимих.

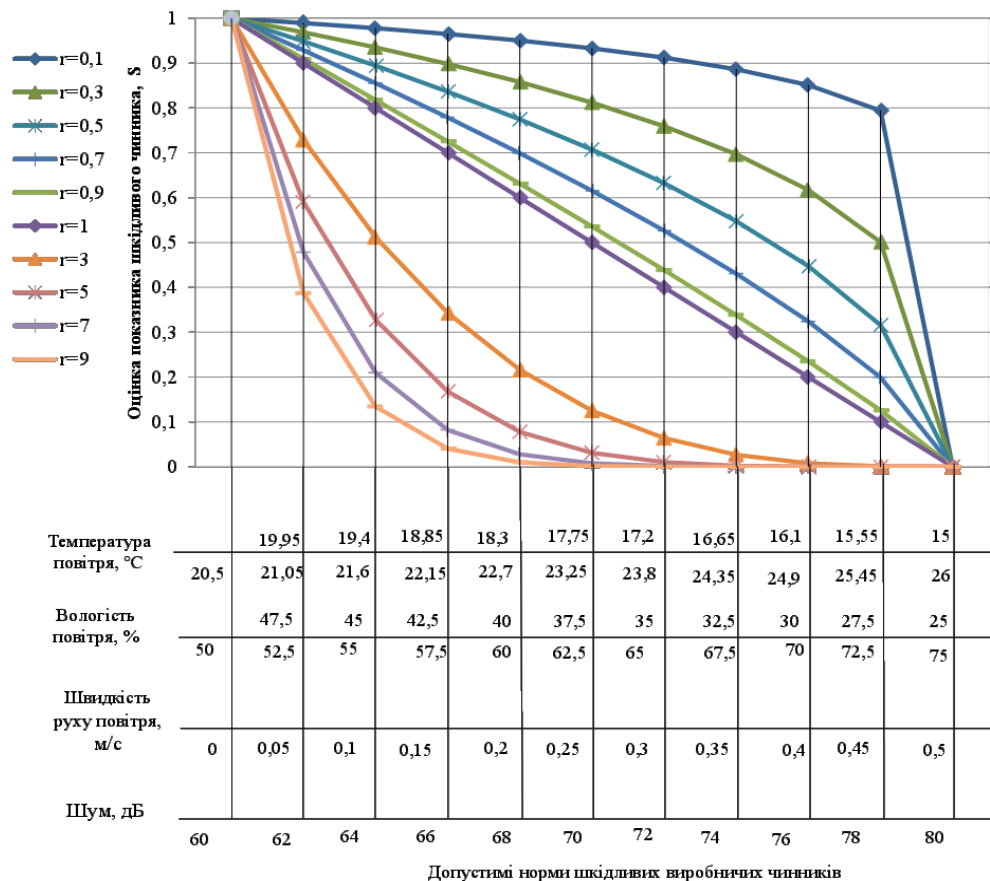


Рис. 3 – Графічна модель оцінки показників шкідливих чинників

Висновки

Застосована система з 10-ти математичних залежностей між поодинокими різнорозмірними показниками шкідливих факторів і їх оцінками на безрозмірній шкалі від 0 до 1, яка дає можливість отримати кількісну безрозмірну оцінку безпеки умов праці на виробництві. Запропонована методика була випробувана на одному конкретному підприємстві. Результати підтвердили, що на основі цієї методики можна отримати кількісну оцінку безпеки умов праці

на виробництві. Все перераховане закладає основу для поліпшення системи управління безпеки праці на виробництві.

Список літератури

1. Ilbahr E., Karaşan A., Cebi S., Kahraman C. A novel approach to risk assessment for occupational health and safety using Pythagorean fuzzy AHP & fuzzy inference system. *Safety Science*. 2018. 103. P. 124–136. doi: 10.1016/j.ssci.2017.10.025.

2. Muhammet Gul. A review of occupational health and safety risk assessment approaches based on multi-criteria decision-making methods and their fuzzy versions. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2018. 24(1). P. 1–38. doi: 10.1080/10807039.2018.1424531.
3. Мальяр М. М., Поліщук В. В., Поліщук А. В. Інформаційна модель оцінювання банківських установ. *Науковий вісник Ужгородського Університету, Серія: Економіка*. 2019. 1 (53). С. 168–172. doi: 10.24144/2409-6857.2019.1(53).168-172.
4. Tabor J. A grey-based decision-making approach to the improvement of OHS management system. *Polish Journal of Management Studies*. 2018. 18. P. 389–402. doi: 10.17512/pjms.2018.18.1.29.
5. Trisch R., Gorbenko E., Dotsenko N., Kim N., Kiporenko A. Development of qualimetric approaches to the processes of quality management system at enterprises according to international standards of the ISO 9000 series. *Eastern-Europ. J. of Enterprise Tech.* 2016. 4/3 (82). P. 18–24. doi: 10.15587/1729-4061.2016.75503.
6. Hashemkhani Zolfani S., Maknoon R., Zavadskas E. K. Multiple Nash equilibriums and evaluation of strategies. New application of MCDM methods. *Journal of Business Economics and Management*. 2015. 16, 290–305. doi: 10.3846/16111699.2014.967715.
7. Brauers W., Ginevičius R., Podvieszko A. Development of a methodology of evaluation of financial stability of commercial banks. *Panoeconomicus*. 2014. 61. P. 349–367. doi: 10.2298/PAN1403349B.
8. Stefanovića V., Urošević S., Mladenović- Ranisavljević I., Stojilković P. Multi-criteria ranking of workplaces from the aspect of risk assessment in the production processes in which women are employed. *Safety Science*. 2019. 116. P. 116–126. doi: 10.1016/j.ssci.2019.03.006.
9. Черняк О. М., Триш Р. М., Денисенко А. М. Методика оцінювання шкідливих чинників, які впливають на здоров'я робітників машинобудівного підприємства. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2019. 5 (1330). С. 70–76. doi: 10.20998/2413-4295.2019.05.09.
10. Cherniak O., Trishch R., Kim N., Ratajczak S. Quantitative assessment of working conditions in the workplace. *Engineering Management in Production and Services*. 2020. 12 (2). P. 99–106. doi: 10.2478/emj-2020-0014.
11. Свистунова Т. Н., Кот Т. П. Анализ условий и безопасности труда в мясоперерабатывающей отрасли. *Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции. Сборник статей III Международной научно-практической конференции. (23–24 марта 2017, г. Минск)*. Минск: БГАТУ, 2017. С. 355–356.
12. Lourenço M., Lima T. M., Gaspar P. D., Santos F. C. Assessment and Improvement Opportunities for Occupational Health and Safety in the Portuguese Food Processing Industry. *Occupational and Environmental Safety and Health. Studies in Systems, Decision and Control*. 2019. 202. P. 731–738. doi:10.1007/978-3-030-14730-3_76.
13. ДНАОП 15.1-1.06-99. Правила охорони праці для працівників м'ясопереробних цехів. URL: <https://dnaop.com> (дата звернення: 30.08.2020).
- safety using Pythagorean fuzzy AHP & fuzzy inference system. *Safety Science*, 2018, 103, pp. 124–136, doi: 10.1016/j.ssci.2017.10.025.
2. Muhammet Gul. A review of occupational health and safety risk assessment approaches based on multi-criteria decision-making methods and their fuzzy versions. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2018, 24, no. (1), pp. 1–38, doi: 10.1080/10807039.2018.1424531.
3. Malyar M. M., Polishchuk V. V., Polishchuk A. V. Informatsiyna model otsinyuvannya bankivskykh ustanov [Information model of evaluation of banking institutions] *Scientific Bulletin of Uzhhorod University, Series: Economics*, 2019, no. 1 (53), pp. 168–172, doi: 10.24144/2409-6857.2019.1(53).168-172.
4. Tabor J. A grey-based decision-making approach to the improvement of OHS management system. *Polish Journal of Management Studies*, 2018, no. 18, pp. 389–402, doi: 10.17512/pjms.2018.18.1.29.
5. Trisch R., Gorbenko E., Dotsenko N., Kim N., Kiporenko A. Development of qualimetric approaches to the processes of quality management system at enterprises according to international standards of the ISO 9000 series. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, 4/3, no. 82, pp. 18–24, doi: 10.15587/1729-4061.2016.75503.
6. Hashemkhani Zolfani S., Maknoon R., Zavadskas E. K. Multiple Nash equilibriums and evaluation of strategies. New application of MCDM methods. *Journal of Business Economics and Management*, 2015, 16, pp. 290–305. doi: 10.3846/16111699.2014.967715.
7. Brauers W., Ginevičius R., Podvieszko A. Development of a methodology of evaluation of financial stability of commercial banks. *Panoeconomicus*, 2014, no. 61, pp. 349–367, doi: 10.2298/PAN1403349B.
8. Stefanovića V., Urošević S., Mladenović- Ranisavljević I., Stojilković P. Multi-criteria ranking of workplaces from the aspect of risk assessment in the production processes in which women are employed. *Safety Science*, 2019, no. 116, pp. 116–126, doi: 10.1016/j.ssci.2019.03.006.
9. Cherniak O. M., Trishch R. M., Denysenko A. M. Metodyka otsinyuvannya shkidlyvykh chynnykiv, yaki vplyvayut na zdorovya robotnykiv mashynobudivnoho pidpryyemstva [Methods of assessing the harmful factors affecting the health of workers of a machine-building enterprise]. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*, 2019, no. 5 (1330), pp. 70–76, doi:10.20998/2413-4295.2019.05.09.
10. Cherniak O., Trishch R., Kim N., Ratajczak S. Quantitative assessment of working conditions in the workplace. *Engineering Management in Production and Services*, 2020, 12, no. 2, pp. 99–106, doi: 10.2478/emj-2020-0014.
11. Svistunova T. N., Kot T. P. Pererabotka i upravleniye kachestvom sel'skokhozyaystvennoy produktsii [Analysis of working conditions and safety in the meat processing industry]. *Cbornik statey III Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. (23-24 marta 2017 g., Minsk) [Processing and quality management of agricultural products. Collection of articles of the III International Scientific and Practical Conference. (March 23–24, 2017, Minsk)]*. Minsk, BSATU, 2017, pp. 355–356.
12. Lourenço M., Lima T. M., Gaspar P. D., Santos F. C. Assessment and Improvement Opportunities for Occupational Health and Safety in the Portuguese Food Processing Industry. *Occupational and Environmental Safety and Health. Studies in Systems, Decision and*

References (transliterated)

1. Ilbahar E., Karaşan A., Cebi S., Kahraman C. A novel approach to risk assessment for occupational health and

Control, 2019, no. 202. pp. 731–738, doi:10.1007/978-3-030-14730-3_76.

13. DNAOP 15.1-1.06-99. Pravyla okhorony pratsi dlya pratsivnykiv myasopererobnykh tsekhiv. Available at: <https://dnaop.com> (accessed 30.08.2020).

Відомості про авторів (About authors)

Черняк Олена Миколаївна – кандидат технічних наук, Українська інженерно-педагогічна академія, асистент кафедри охорони праці, стандартизації та сертифікації; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6167-8809; e-mail: olena-cheraniak@ukr.net.

Olena Cherniak – Candidate of Technical sciences, Ukrainian Engineering Pedagogics Academy, assistant at the Department of Labour Safety, Standardization and Certification, Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0001-6167-8809; e-mail: olena-cheraniak@ukr.net.

Лис Юлія Станіславівна – кандидат технічних наук, доцент, Українська інженерно-педагогічна академія, доцент кафедри охорони праці, стандартизації та сертифікації; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-7427-6008; e-mail: ysliss1970@gmail.com.

Yuliya Lys – Candidate of Technical sciences, docent, Ukrainian Engineering Pedagogics Academy, docent at the Department of Labour Safety, Standardization and Certification; Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7427-6008; e-mail: ysliss1970@gmail.com.

Грінченко Ганна Сергіївна – кандидат технічних наук, доцент, Українська інженерно-педагогічна академія, доцент кафедри охорони праці, стандартизації та сертифікації; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6498-6142; e-mail: a.kiporenko@ukr.net.

Hanna Hrinchenko – Candidate of Technical sciences, docent, Ukrainian Engineering Pedagogics Academy, docent at the Department of Labour Safety, Standardization and Certification; Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0002-6498-6142; e-mail: a.kiporenko@ukr.net.

Каницька Ірина Вікторівна – Українська інженерно-педагогічна академія, аспірантка кафедри охорони праці, стандартизації та сертифікації; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-7001-8340; e-mail: irinadovgopolaya@icloud.com.

Iryna Kanytska – graduate student at the Department of Labour Safety, Standardization and Certification, Ukrainian Engineering Pedagogics Academy, Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0002-7001-8340; e-mail: irinadovgopolaya@icloud.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Черняк О. М., Лис Ю. С., Грінченко Г. С., Каницька І. В. Багатокритеріальне оцінювання умов праці на виробництві. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 28-33. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.04.

Please cite this article as:

Cherniak O., Lys Y., Hrinchenko H., Kanytska I. Multicriteria assessment of working conditions in the workplace. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 28-33, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.04.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Черняк Е. Н., Лис Ю. С., Гринченко А. С., Каницкая, И. В. Многокритериальное оценивание условий труда на производстве. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 28-33. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.04.

АНОТАЦІЯ Проведен аналіз національних і зарубіжних наукових публікацій на предмет наукових підходів, по методикі многокритеріального оцінювання. В результаті аналізу доказано актуальність теми і определена цель роботи. Так як показателі вредних факторів, впливаючих на здоров'я человека, имеют разную природу, то есть их показатели разные, и они имеют разные шкалы оценивания, и не существует единой методики их оценки, то целесообразно будет применить систему зависимостей между разноразмерными показателями вредных факторов на производстве и их оценками на безразмерной шкале, которые бы учитывали важность вредного фактора для человеческого организма, независимо от типа производственных помещений. В статье предложено для оценки показателей вредных факторов, применять зависимости, учитывающие максимальные, минимальные и оптимальные значения и параметр формы, изменяя которые можно получить различные оценки на безразмерной шкале. Определены две группы показателей вредных факторов и построены для каждой группы зависимости, что позволило унифицировать систему зависимостей для оценки показателей вредных факторов. Для определения параметра формы предложено применить теорию экспертных оценок, где принятие решения понимаются как выбор альтернативы из множества на основе анализа факторов или критериев. Применяя предложенные коэффициенты в качестве параметра формы системы зависимости, позволяют в каждом отдельном случае, в зависимости от показателя вредного фактора, рекомендовать жесткие или более слабые требования к показателям. Проанализированы опасные и вредные факторы в колбасном цехе на мясоперерабатывающем предприятии и определены их допустимые нормы в соответствии с нормативными документами. Предложена апробация методики многокритериальной оценки показателей вредных факторов. Графически построена оценка показателей вредных факторов. На шкалы нанесены максимально допустимые и минимально допустимые значения показателей вредных факторов. Определен обобщенный показатель вредных факторов для основания принимать решение относительно дальнейших действий по улучшению условий труда.

Ключевые слова: многокритериальное оценивание; управление; система зависимостей; показатель вредных факторов; обобщенный показатель

Надійшла (received) 02.09.2020

УДК 637.441

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.05

ВПЛИВ БОРОШНА ПРОРОЩЕНИХ БОБОВИХ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ КИСЛОМОЛОЧНОГО ПРОДУКТУ ПРОТЯГОМ ЗБЕРІГАННЯ

Я. О. БІЛЕЦЬКА

Кафедра міжнародної електронної комерції та готельно-ресторанної справи, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, УКРАЇНА
*e-mail: monika3384@ukr.net

АНОТАЦІЯ У статті приведені результати дослідження впливу борошна пророщених бобових на показники якості кисломолочного продукту протягом зберігання. Актуальність проведених досліджень зумовлена нестачею кисломолочних виробів для осіб, які страждають на ендокринні порушення, незаповненість ринку яких сягає близько 23 % від загального виробництва продукції. В результаті дослідження встановлено, що зовнішній вигляд і консистенція кисломолочного продукту, виготовленого за новою рецептурою, желеподібна із рівними краями, однорідним згустком молочно-бежевого кольору. Продукт має чистий кисломолочний запах та приємним кисломолочним смак. Комплексний органолептичний показник розробленого продукту на 0,1 бал вищий порівняно з контролем. Встановлено, що масова частка жиру у дослідному зразку на 1,7 % зменшується, а масова частка білка на 0,28 % зростає порівняно з контролем. Використання борошна пророщених бобових впливає на зміну титрованої кислотності та час ферментації. Кислотність збільшується на 0,5 ° Т, а час ферментації зменшується на 1 годину. За досліджуваними показниками якості, які регламентуються нормативно-технічною документацією, продукт, де використовували борошно пророщених бобових відповідає встановленим нормам. Визначені закономірності зміни показників якості протягом зберігання кисломолочного продукту із вмістом борошна пророщених бобових, які дали можливість встановити, що на фоні підвищення кислотності спостерігається збільшення кількості кисломолочних бактерій та погіршуються органолептичні показники продукту. На підставі експериментальних досліджень встановлено строк реалізації розробленої продукції, який сягає 9 діб. У даному діапазоні часу нові вироби мають звичні органолептичні показники, кислотність – 95°Т. Вміст кисломолочних бактерій, біфідобактерій та бактерій ацидофільної палички – $\leq 10 \times 10^7$. Розроблений кисломолочний продукт є носієм органічного йоду та селену у кількості 25,2 ($n \pm 0,2$) та 14 ($n \pm 0,3$) мкг, чим забезпечує 16,8 та 24,5 % покриття добової потреби у йоді та селені для дорослої та зрілої людини і 28 та 46,6 % (відповідно) для дітей шкільного віку.

Ключові слова: йод; селен; молоко; кисломолочні продукти; спеціальні продукти; ендокринні порушення

THE EFFECT OF SPROUTED LEGUME FLOUR ON THE QUALITY OF FERMENTED MILK PRODUCT DURING STORAGE

Y. BILETSKA

Department of international ecommerce and hotel and restaurant business, V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The article presents the results of a study of the effect of germinated legume flour enriched with iodine and selenium on the quality of fermented milk product during storage. The relevance of the research is due to the lack of fermented milk products for people suffering from endocrine disorders, the market void of which reaches about 23 % of total production. As a result of research it is inserted that appearance and a consistence of the sour-milk product made according to a new compounding is jelly-like with equal edges, a uniform clot, milk-beige color. The product has a pure sour milk smell and a pleasant sour milk taste. The complex organoleptic index of the developed product is 0,1 point higher compared to the control. It was found that the mass fraction of fat in the test sample decreases by 1.7%, and the mass fraction of protein by 0,28% increases compared to the control. The use of germinated legume flour affects the change in titratable acidity and fermentation time. The acidity increases by 0,5 ° T, and the fermentation time decreases by 1 hour. According to the studied quality indicators, which are regulated by the normative and technical documentation, the product, where germinated bean flour was used, meets the established norms. Regularities of change of indicators of quality of sour-milk product with use of flour of the germinated bean during storage are defined. It was found that there is a change in acidity, which increases with increasing storage time. Against the background of increasing acidity, there is an increase in the number of lactic acid bacteria. The recommended terms of consumption which make 9 days are established. At this time of consumption, the developed products will have the usual organoleptic characteristics, acidity – 95 ° T. The content of lactic acid bacteria, bifidobacteria and acidophilic bacteria $\leq 10 \times 10^7$. The developed fermented milk product is a carrier of organic iodine and selenium in the amount of 25,2 ($n \pm 0,2$) and 14 ($n \pm 0,3$) μg . Which provides 16,8 and 24,5% coverage of the daily requirement of iodine and selenium for adults and adults and 28 and 46,6 % (respectively) for school-age children.

Keywords: iodine; selenium; milk; fermented milk products; special products; endocrine disorders

Вступ

У світі велике значення надається розробці спеціалізованих продуктів [1].

Харчування, є основною умовою здоров'я людини, яке не можливо без достатнього споживання кисломолочних продуктів [2].

Світовий та вітчизняний досвід показує [3-5], що перспективним напрямком у створенні нових кисломолочних продуктів для спеціального харчування є комбінування молочної і рослинної сировини, які здатні заповнювати дефіцит необхідних речовин, важливих нашому організму.

Кисломолочні продукти забезпечують організм

білками, вуглеводами, ліпідами, кисломолочними бактеріями, які позитивно сприяють функціонуванню кишечника, зростанню сприятливої мікрофлори і витісненню умовно-патогенних мікроорганізмів. Але лишається невирішеною проблема дефіциту мікроелементів, який виявлено у 34 % населення Європи, серед яких йод та селен займають лідируючі позиції [6-8].

Добову потребу в йоді та селені для різних вікових груп наведено в табл. 1 відповідно до встановлених Міністерством охорони здоров'я України норм [9].

Таблиця 1 – Добова потреба в йоді та селені для різних вікових груп

Шкільний вік		Середній вік		Зрілий вік	
7...12	12...19	20...45		45 ≥ 65	
Добова потреба, мкг					
I	Se	I	Se	I	Se
90	30	100	30	150	75

Одним із можливих шляхів вирішення проблеми дефіциту мікроелементів може стати використання рослинної сировини, яка є носіями органічних форм мікроелементів. Відомо [10], що органічні форми йоду та селену є безпечними для організму людини, бо мікроелементи знаходяться у хімічному зв'язку з органічною сполукою (цукром, амінокислотою) і потрапляючи до травного тракту не вступають у хімічні реакції з іншими речовинами, виключаючи можливість накопичення та передозування. На базі ХНУ імені В. Н. Каразіна розроблено технологію борошна пророщених бобових, за якою мікроелементи прибувають у органічному зв'язку з рослинним білком. «Борошно соєве харчове збагачене йодом», ТУ У 10.6-0271205-001:2019, та «Борошно нуту харчове збагачене селеном» ТУ У 10.6-0271205-002:2019.

Кисломолочні вироби, на основі молока кіз можливо розглядати, як базову основу для розробки спеціалізованих продуктів для осіб з ендокринними порушеннями. Відомо [11], що незаповненість ринку кисломолочних спеціалізованих виробів сягає близько 23 % від загального виробництва продукції.

Питання розробки технологій кисломолочних продуктів збагачених на йод та селен, стоїть досить гостро і є актуальним. Проведення досліджень щодо впливу борошна пророщених бобових на показники якості кисломолочного продукту та дослідження їх зміни протягом зберігання є необхідними та своєчасними.

Мета роботи

Метою дослідження є вивчення впливу борошна пророщених бобових на показники якості кисломолочного продукту на протязі зберігання.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- вивчити органолептичні та фізико-хімічні показники кисломолочного продукту із

використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен;

- встановити залежність зміни показників якості кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових на протязі зберігання;

- встановити вміст масової частки йоду та селену у кисломолочному продукті із використанням борошна пророщених бобових.

Виклад основного матеріалу

На попередньому етапі досліджень [12], науково обґрунтовано рецептурний склад кисломолочного продукту з використанням борошна пророщених бобових, рецептура кисломолочного продукту зображена у табл. 2.

Таблиця 2 – Рецептура кисломолочного продукту

Рецептурний інгредієнт	Кількість, %
Молоко козине	93
Борошно пророщеного зерна сої	1
Борошно пророщеного зерна нута	1
<i>Lactobacillus delbrueckii Bulgaricus</i>	2
<i>Streptococcus thermophile</i>	1
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	1
<i>Bifidobacterium lactis</i>	1
Всього	100

Під час проведення експериментальних досліджень, використовували молоко кіз породи «Зааненська» вирощених на фермі «Бабині кози», Київська область, с. Галайки. Працювали із зразками молока добового удою. Відповідно до розробленої рецептури кисломолочного продукту використовували козине молоко у кількості 93% до маси кисломолочного продукту, борошно пророщеного зерна бобових (1:1) у кількості 2 % до маси виробу, та закваску (болгарська паличка, термофільний стрептокок, ацидофільна паличка, біфідобактерії) у кількості 5 % до маси продукту. Підігрівали козине молоко до $t - 35...40^{\circ}\text{C}$. Вносили борошно пророщеного зерна бобових та закваску. Скважували при $t 40^{\circ}\text{C}$. Охолоджували до $t - 25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 6 годин. Зберігали при $t 6 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Відповідно до мети наших досліджень вивчено органолептичні показники якості кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен, табл. 3.

Проведено порівняльний аналіз із контрольним зразком та вимогами нормативно-технічної документації на даний вид продукції.

Із експерименту встановлено, що зовнішній вигляд і консистенція кисломолочного продукту виготовленого за новою рецептурою желеподібна із рівними краями, однорідним згустком, молочно-бежевого кольору. Продукт має чистий кисломолочний запах та приємним кисломолочним смак та, як і контрольний зразок, відповідає за показниками якості регламентуючій нормативно-технічній документації.

Таблиця 3 – Органолептичні показники кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен

Показник	Згідно ДСТУ 4343:2004	Контроль	Дослід
Зовнішній вигляд і консистенція	Згусток однорідний, в міру в'язкий, при додаванні загусника, або стабілізуючих добавок – консистенція желеподібна, або кремоподібна.	В'язка, тягуча, згустку немає	Желеподібна із рівними краями, згусток однорідний
Смак і запах	Чистий, кисломолочний із смаком і ароматом внесених компонентів	Запах чистий, кисломолочний. Смак приємний кисломолочний	Запах чистий, кисломолочний. Смак приємний кисломолочний
Колір	Молочно-білий, або обумовлений кольором внесених компонентів, однорідний, або із вкрапленнями нерозчинних частинок	Білий з кремовим відтінком, рівномірний по всій масі	Молочний-беж рівномірний по всій масі
Бал	Дегустаційна оцінка органолептичних показників виробів: (max – 5 балів; min – 1 бал)	4,9	5,0

У табл. 4 приведені результати дослідження фізико-хімічних показників кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен.

Таблиця 4 – Фізико-хімічні показники кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен

Показник	ДСТУ	Контроль	Дослід
Масова частка жиру, %, не більше ніж	10	3,2±0,5	1,5±0,5
Масова частка білка, %, не менше ніж	2,5	3,0±0,8	3,28±0,5
Титрована кислотність, ° Т	75...140	75±0,3	80±0,3
Час ферментації, год.	≥ 14	4,0	3,0

Встановлено, що масова частка жиру у зразку виготовленому за новою рецептурою на 1,7 % менше ніж у контролі. Масова частка білка на 0,28 % більша ніж у контролі. За показником кислотність, зразок розроблений за новою рецептурою можливо класифікувати, як більш кислий. Титрована кислотність у дослідному зразку збільшується на 0,5 ° Т, відносно контрольного зразку. Час ферментації кисломолочного продукту виготовленого за новою рецептурою на 1 годину менше ніж контрольного зразку.

Наступним етапом наших досліджень було вивчення залежності зміни показників якості кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових на протязі зберігання.

Результати дослідження зображені у табл. 5.

Дослідження проводили на 3, 6, 9, 12, 15 добу після виготовлення. Кисломолочні вироби оцінювали

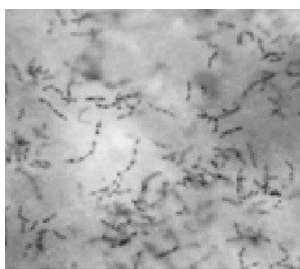
в балах по п'ятибальній шкалі за такими показниками як: зовнішній вигляд і консистенція, смак і запах, колір. У роботі дегустаційної комісії приймали участь 15 фахівців, які знайомі із правилами дегустації, умовами виробництва та критеріями якості до кисломолочних виробів. Досліджували залежність зміни вмісту кисломолочних бактерій *Lactobacillus delbrueckii*, *Bulgaricus*, *Streptococcus thermophiles*; біфідобактерій *Bifidobacterium lactis*; бактерій ацидофільної палички *Lactobacillus acidophilus*.

Встановлено, що органолептичні показники продукту розробленого за новою рецептурою погіршуються після 9...10 діб зберігання, на 15 добу відбувається виділення сироватки та порушення кисломолочного згустку який набуває в'язкої і тягучої консистенції. З'являється різкий кисломолочний запах та присмак. Змінюється рівномірність розподілення забарвлення по всій масі. Продукт виглядає, як біло-жовта суспензія із жовтими вкрапленнями.

Як показала проведена оцінка вміст кисломолочних бактерій у контрольному зразку на протязі 15 діб зберігання становив 10×10^7 , тоді як у зразках із використанням борошна пророщених бобових він зростає до $\leq 10 \times 10^7$ на 6 добу зберігання та до $\leq 11 \times 10^7$ на 12 добу зберігання. Вміст біфідобактерій та бактерій ацидофільної палички у дослідному зразку становив $\leq 10 \times 10^7$ на протязі всього терміну зберігання. У контрольному зразку вміст вищезгаданих досліджених речовин сягав $> 10 \times 10^7$. На рис. 1 зображено мікрофотографії кількості мікроорганізмів в полі зору мікроскопа контрольного та дослідного зразка на 10 добу зберігання.

Таблиця 5 – Залежність зміни показників якості кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових на протязі зберігання

Показник	Контроль					Дослід				
	Час зберігання, діб									
	3	6	9	12	15	3	6	9	12	15
Органолептичні показники, бал	4,9	4,9	4,5	4,3	3,9	5,0	5,0	5,0	4,5	3,2
Титрована кислотність, ° T, (n ±0,3)	75	85	95	120	150	80	85	95	120	140
<i>Lactobacillus delbrueckii</i> , <i>Bulgaricus</i> та <i>Streptococcus thermophiles</i> , КУО в 1 см ³	10×10 ⁷ =	10×10 ⁷ =	10×10 ⁷ =	10×10 ⁷ =	10×10 ⁷ =	10×10 ⁷ =	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤
Біфідобактерії, <i>Bifidobacterium lactis</i> , КУО в1 см ³	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤
Бактерії ацидофільної палички, <i>Lactobacillus acidophilus</i> , КУО в 1 см ³	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≥	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤	10×10 ⁷ ≤



Контроль
9 % мікроорганізмів



Дослід
20 % мікроорганізмів

Рис. 1 – Мікрофотографії кількості мікроорганізмів у полі зору мікроскопа (збільшення 16×100)

Наступним етапом дослідження було вивчення масової частки йоду та селену у кисломолочному продукті із використанням борошна пророщених бобових через 10 діб зберігання. Масову частку йоду та селену визначали на базі Наукового центру превентивної токсикології Інституту токсикології харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя, МОЗ України. Вольтамперометричним методом за допомогою аналізатора «АВА-2» та «АВА-3» (Буревісник, Росія). Встановлено, що вміст масової частки йоду та селену у 100 г кисломолочного виробу із використанням борошна пророщених бобових через 10 діб після виготовлення становив 25,2 (n±0,2) та 14 (n±0,3) мкг.

Обговорення результатів

Досліджено органолептичні, фізико-хімічні показники кисломолочного продукту із

використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен встановлено, що відмінності із контрольним зразком спостерігаються за кольором та консистенцією. Дослідний зразок за показником колір має більш темніше (молочний-беж) забарвлення, з'являється однорідний згусток з чіткими рівними краями (табл. 2). Спостерігається підвищення кислотності у зразку із використанням борошна пророщених бобових, (табл. 3). Зміна кольору та підвищення кислотності можливо пояснити введенням рослинної сировини, яка впливає на ці показники. За результатами досліджень, які приведені у табл. 2-3 можна зробити висновок про відповідність досліджуваних зразків кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових збагачених на йод та селен вимогам ДСТУ 4343:2004 «Вироби кисломолочні».

Визначено закономірності зміни показників якості кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових на протязі зберігання. У дослідному зразку на 15 добу зберігання показник титрована кислотність становить 150 ° Т (у порівнянні із контролем 140 ° Т), що за нормативно-технічною документацією перевищує допустимі рівні (норма 80...140 ° Т) на 10 ° Т.

На фоні підвищення кислотності спостерігається збільшення кількості кисломолочних бактерій. Об'єднуючи обидва результати експериментальних досліджень, результати дослідів можливо пояснити тим, що під час сквашування відбувається розщеплення казеїну утворюються поліпептиди, глікопептиди, аміноцукри, які стимулюють ріст кисломолочних бактерій, а борошно пророщених бобових впливає, як синергіст на ці процеси [12]. Визначено рекомендовані терміни

споживання кисломолочного продукту, які становлять 9 діб. У даному діапазоні часу розроблені вироби мають звичні органолептичні показники, кислотність – 95 ° Т. Вміст кисломолочних бактерій, біфідобактерій та бактерій ацидофільної палички – $\leq 10 \times 10^7$. Відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України № 656 від 14.01.2020 року вміст споживчого кошику пересічного українця регулюється споживання молочних виробів, яке становить 365 г., на добу, на частку кисломолочних виробів припадає 100 г., на добу [13]. Розроблений кисломолочний продукт забезпечить надходження до організму 16,8 та 24,5 % добової потреби у йоді та селені (відповідно), для дорослої та зрілої людини і 28 та 46,6 % (відповідно) для дітей шкільного віку.

Висновки

З проведених досліджень можливо зробити висновки, що за органолептичними та фізико-хімічними показниками кисломолочний продукт із використанням борошна пророщених бобових відповідає нормативно-технічні документації та вимогам ДСТУ 4343:2004 «Вироби кисломолочні». За допомогою експериментально отриманих залежностей визначено зміни показників якості на протязі зберігання кисломолочного продукту із використанням борошна пророщених бобових. Визначено рекомендовані терміни споживання, які становлять 9 діб. За даного часу розроблені вироби будуть мати звичні органолептичні показники, кислотність 95 ° Т. Вміст кисломолочних бактерій, біфідобактерій та бактерій ацидофільної палички $\leq 10 \times 10^7$. Розроблений кисломолочний продукт є носієм органічного йоду та селену у кількості 25,2 ($n \pm 0,2$) та 14 ($n \pm 0,3$) мкг. При споживанні кисломолочного продукту у кількості 100 г., на добу забезпечує 16,8 і 24,5 % покриття добової потреби у йоді і селені для людей середнього та зрілого віку та 28 та 46,6 % (відповідно) для дітей шкільного віку.

Список літератури

1. Крупицын В., Пономарева И., Шилев Ю., Рыжков Е. Оценка качества и микробиологических показателей йогуртов обогащенных прополисом. *Вестник Воронежского государственного аграрного университета*. 2016. 1 (48). С. 148-155. doi: 10.17238/issn2071-2243.2016.1.148.
2. Канарейкина С., Канарейкин В., Бикбова Р. Популярный кисломолочный продукт – йогурт. *Вестник мясного скотоводства*. 2016. 2(94). С. 44-47.
3. Канарейкина С. Г., Ахатова И. А. Новые подходы к переработке молочного сырья для производства продуктов детского и диетического питания. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2014. 136 с. doi:10.17122/ogbus-2015-6-467-480.
4. Palomo M., Gutierrez A., Perez C. Metallomics during lactic fermentation of Seenriched yogurt. *Food Chemistry*. 2014. 12(4). P. 371–379. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.05.007.
5. Carneau S., Martin N., Vederas C. Two-peptide bacteriocins

- produced by lactic acid bacteria. *Biochemie*. 2002. 84, P. 577-592. doi: 10.1016/s0300-9084(02)01414-1.
6. Biletska Y., Plotnikova R., Danko N., Bakirov M., Chuiko M., Perepelytsya A. Substantiation of the expediency to use iodine-enriched soya flour in the production of bread for special dietary consumption. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. 12/10. P. 48-55. doi: 10.15587/1729-4061.2019.179809.
7. Biletska Y., Plotnikova R., Skyrda O., Bakirov M., Lurchenko S., Botshtein B. Devising a technology for making flour from chickpea enriched with selenium. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. 1/11. 103. P. 50-58. doi: 10.15587/1729-4061.2020.193515.
8. Biletska Y., Djukareva G., Ryzhkova T., Kotlyar O., Khaustova T., Andrieieva S., Bilovska O. Substantiating the use of germinated legume flour enriched with iodine and selenium in the production of cooked-smoked sausages. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. 3/11(105). P. 46-55. doi: 10.15587/1729-4061.2020.204796.
9. Накази МОН України № 1073 від 03.09.2017, «Про затвердження норм фізіологічних потреб населення в основних харчових речовинах і енергії». URL: <https://www.kmu.gov.ua/news/moz-poyasnyuye-chim-nebezpechnij-jododeficit-i-yak-uberegitsya>.
10. Ryzhkova T., Bondarenko T., Dyukareva G., Biletskaya Y. Development of a technology with an iodine-containing additive to produce kefir from goat milk. *Eastern-European Journal of Enterprise Technology*. 2017. 3/11. P. 37- 44. doi: 10.15587/1729-4061.2017.103824.
11. Global Iodine Nutrition Scorecard. 2015. URL: <http://www.ign.org>.
12. Капрельянц Л., Лівенцова О., Трегуб Н. Культивування біфідо- і лактобактерій в середовищі із натрію селенітом. *Харчова наука і технологія*. 2016. 1 (10). С. 26-31. doi: 10.21691/fst.v10i1.75.
13. Постанови Каб. Мін. Укр. № 656 від 14.01.2020 року «Споживчий кошик пересічного українця». URL: <http://fpsu.org.ua/mobile/napryamki-diyalnosti/organizatsijna-roboty/8104-pro-spozivchij-koshik-peresichnogo-gromadyanina-ukrajini>.

References (transliterated)

1. Krupitsyn V., Ponomareva I., Shilov Yu., Ryzhkov E. Evaluation of the quality and microbiological parameters of yogurts enriched with propolis. *Bulletin of Voronezh State Agrarian University*. 2016, 1 (48), pp. 148-155, doi: 10.17238/issn2071-2243.2016.1.148.
2. Kanareikina S., Kanareikin V., Bikbova R. A popular fermented milk product is yogurt. *Bulletin of beef cattle breeding*, 2016, 2 (94), pp. 44-47.
3. Kanareikina S. G., Akhatova I. A. *New approaches to the processing of raw milk for the production of baby food and dietary food*. Ufa, Gilem, Bashk. Encycl., 2014. 136 p., doi: 10.17122/ogbus-2015-6-467-480.
4. Palomo M., Gutierrez A., Perez S. Metallomics during lactic fermentation of Seenriched yogurt. *Food Chemistry*, 2014, 12 (4), pp. 371–379, doi: 10.1016/j.foodchem.2014.05.007.
5. Carneau S., Martin N., Vederas C. Two-peptide bacteriocins produced by lactic acid bacteria. *Biochemistry*, 2002, 84, pp. 577-592, doi: 10.1016/s0300-9084(02)01414-1.
6. Biletska Y., Plotnikova R., Danko N., Bakirov M., Chuiko M., Perepelytsya A. Substantiation of the expediency to use iodine-enriched soya flour in the production of bread for

- special dietary consumption. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019, 12/10, pp. 48-55, doi: 10.15587/1729-4061.2019.179809.
7. Biletska Y., Plotnikova R., Skyrda O., Bakirov M., Iurchenko S., Botshtein V. Devising a technology for making flour from chickpea enriched with selenium. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, 1/11, 103, pp. 50-58, doi: 10.15587/1729-4061.2020.193515.
8. Biletska Y., Djukareva G., Ryzhkova T., Kotlyar O., Khaustova T., Andrieieva S., Bilovska O. Substantiating the use of germinated legume flour enriched with iodine and selenium in the production of cooked-smoked sausages. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, 3/11 (105), pp. 46-55, doi: 10.15587/1729-4061.2020.204796.
9. Order № 1073 of 03.09.2017, «On approval of the norms of physiological needs of the population of Ukraine in basic nutrients and energy». Available at: <https://www.kmu.gov.ua/news/moz-poyasnyuye-chim-nebezpechnij-jododeficit-i-yak-uberegtisya>.
10. Ryzhkova T., Bondarenko T., Dyukareva G., Biletskaya Y. Development of a technology with an iodine-containing additive to produce kefir from goat milk. *Eastern-European Journal of Enterprise Technology*, 2017, 3/11, pp. 37- 44, doi: 10.15587/1729-4061.2017.103824.
11. Global Iodine Nutrition Scorecard, 2015. Available at: <http://www.ign.org>.
12. Kaprelyants L., Liventsova O., Tregub N. Cultivation of bifidobacteria and lactobacilli in a medium with sodium selenite. *Food science and technology*, 2016, 1 (10), pp. 26-31, doi: 10.21691/fst.v10i1.75.
13. Resolutions № 656 of 14.01.2020, "Consumer basket of the average Ukrainian". Available at: <http://fpsu.org.ua/mobile/napryamki-diylalnosti/organizatsijna-roboty/8104-pro-spozhyvchij-koshik-peresichnogo-gromadyanina-ukrajini>.

Відомості про авторів (About authors)

Білецька Яна Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, доцент кафедри міжнародної електронної комерції та готельно-ресторанної справи, м. Харків; Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8060-6579>; e-mail: monika3384@ukr.net

Yana Biletska – PhD., docent, V. N. Karazin Kharkiv National University, docent of department of international e-commerce and hotel and restaurant business, Kharkiv, Ukraine ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8060-6579>; e-mail: monika3384@ukr.net

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Білецька Я. О. Вплив пророщеного борошна бобових на показники якості кисломолочного продукту протягом зберігання. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 33-39. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.05.

Please cite this article as:

Biletska Y. The effect of sprouted legume flour on the quality of fermented milk product during storage. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 33-39, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.05.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Белецкая Я. А. Влияние муки из пророщенных бобовых на показатели качества кисломолочного продукта на протяжении хранения. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 33-39. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.05.

АННОТАЦІЯ В статті приведені результати дослідження впливу муки із пророщених бобових на показники якості кисломолочного продукту на протязі зберігання. Актуальність проведених досліджень обумовлена нехваткой кисломолочных изделий для лиц, страдающих эндокринными нарушениями, незаполненность рынка которых составляет около 23% от общего производства продукции. В результате исследования установлена, что внешний вид и консистенция кисломолочного продукта, изготовленного по новой рецептуре, желеобразная с ровными краями, однородным сгустком молочно-бежевого цвета. Продукт имеет чистый кисломолочный запах и приятный кисломолочный вкус. Комплексный органолептический показатель разработанного продукта на 0,1 балл выше, по сравнению с контролем. Установлено, что массовая доля жира в опытном образце уменьшается на 1,7 %, а массовая доля белка возрастает на 0,28 % по сравнению с контролем. Использование муки пророщенных бобовых влияет на изменение титруемой кислотности и времени ферментации. Кислотность увеличилась на 0,5 ° Т, а время ферментации уменьшается на 1 час. По исследуемым показателям качества, которые регламентируются нормативно-технической документацией продукт, где использовали муку пророщенных бобовых соответствовал установленным нормам. Определены закономерности изменения показателей качества кисломолочного продукта с использованием муки пророщенных бобовых на протяжении хранения. Установлено, что наблюдается изменение кислотности, которая увеличивается с увеличением времени хранения. На фоне повышения кислотности наблюдается увеличение количества кисломолочных бактерий. Установлены рекомендованные сроки потребления, составляют 9 суток. Новые изделия имеют привычные органолептические показатели, кислотность – 95 ° Т. Содержание кисломолочных бактерий, бифидобактерий и бактерий ацидофильной палочки – $\leq 10 \times 10^7$. Разработанный кисломолочный продукт является носителем органического йода и селена в количестве 25,2 ($n \pm 0,2$) и 14 ($n \pm 0,3$) мкг, чем обеспечивает 16,8 и 24,5 % покрытия суточной потребности в йоде и селене для взрослого и зрелого человека и 28 и 46,6 % (соответственно) для детей школьного возраста.

Ключевые слова: йод; селен; молоко; кисломолочные продукты; специальные продукты; эндокринные нарушения.

Надійшла (received) 01.09.2020

УДК 338.27/ 637.51

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.06

ВПЛИВ РЕЖИМІВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТІВ ІЗ М'ЯСА ПТИЦІ З ВИКОРИСТАННЯМ ЦІЛЬОВОЇ ФЕРМЕНТАЦІЇ

Д. В. ГАРМАШ^{1*}, В. М. ПАСІЧНИЙ²

¹ аспірант Проблемної науково-дослідної лабораторії Національного Університету Харчових Технологій, Київ, УКРАЇНА

² завідувач кафедри технології м'яса та м'ясопродуктів Національного Університету Харчових Технологій, Київ, УКРАЇНА

*e-mail: garmash93@gmail.com

АНОТАЦІЯ У статті розкрито деякі аспекти впливу тривалості термічної обробки та різних видів функціональних сумішей на функціонально-технологічні характеристики продуктів із м'яса курчат-бройлерів при низькотемпературній обробці, за умови використання цільової ферментації. М'ясо курчат-бройлерів має ряд переваг для використання у якості сировини при виробництві продуктів за технологією Sous-Vide. До цих переваг можна віднести високий вміст вологи, високі органолептичні показники, та порівняно низьку вартість даної сировини. Проте, існує ряд недоліків, які ускладнюють обробку м'яса курчат-бройлерів за технологією Sous Vide. Серед них можна виділити – велику кількість відділеної у процесі виробництва вологи та низьку вологозв'язувальну здатність деяких партій сировини (що часто пов'язана із порушеннями автолітичних процесів у м'ясі курчат-бройлерів). Для того, щоб досягнути бажаної консистенції та високих органолептичних показників, в м'ясопереробній промисловості широко застосовують ферментні препарати. Для усунення даних недоліків запропоновано використання функціональних сумішей, які вводяться у м'ясу сировину шляхом ін'єктування, а також застосування цільової ферментації. В ході експерименту було розроблено 2 рецептури виробів із м'яса курчат-бройлерів (філе), які в свою чергу обробляли за двома режимами термічної обробки та піддавали обробці ферментом трансглютамінази. У першій партії зразків застосовували ін'єктування 15% розчину функціональної суміші на основі цитратів, тоді як у другій партії – аналогічний рівень ін'єктування суміші на основі фосфатів. Термічну обробку проводили після попередньої аплікації у пакети та вакуумування при 62° протягом 120 та 140 хв для різних груп зразків. У всіх зразках визначали вихід готового продукту, відносну масу відділеної вологи у пакеті, значення рН, вологозв'язувальної та вологостримуючої здатності, а також загальний вміст вологи у готовому продукті. Оптимальними серед 4 досліджуваних зразків визнано зразки із застосуванням фосфатів, та тривалістю термічної обробки 120 хв.

Ключові слова: технологія Sous-Vide; ферментація; м'ясо птиці; термічна обробка; цитрати; фосфати

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT REGIMENS ON THE CHARACTERISTICS OF POULTRY PRODUCTS USING TARGETED FERMENTATION APPLICATION

D. GARMASH*, V. PASICHNYI

¹ postgraduate student of Problematic scientific laboratory of NUFT, Kyiv, UKRAINE

² full professor, Head of Department of meat and meat products technology of NUFT, Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT The article reveals some aspects of the influence of the duration of heat treatment and different types of functional mixtures on the functional and technological characteristics of broiler meat products at low temperature processing under the condition of target fermentation. Broiler meat has several advantages for use as a raw material in the production of Sous-Vide products. These advantages include high moisture content, high organoleptic characteristics, and relatively low cost of this raw material. However, there are a few disadvantages that complicate the processing of broiler chicken meat by Sous Vide technology. These include the high amount of moisture released during production and the low moisture-binding capacity of some batches of raw materials (often associated with excessive moisture or disruption of autolytic processes in broiler chickens). To achieve the desired consistency and high organoleptic characteristics, enzyme preparations are widely used in the meat processing industry. To eliminate these shortcomings, it is proposed to use functional mixtures, which are introduced into the raw meat by injection, as well as the use of targeted fermentation. During the experiment, 2 formulations of broiler chicken meat products were developed, which in turn were treated in two heat treatment regimens and treated with the enzyme transglutaminase. In the first batch of samples, an injection of 15% solution of a functional mixture based on citrates was used, while in the second batch - a similar level of injection of a mixture based on phosphates. Heat treatment was performed after pre-application in bags and vacuum at 62 °C for 120 and 140 min for different groups of samples. In all samples, the yield of the finished product, the relative weight of the separated moisture (broth) in the package, the values of pH, water holding and moisture-retaining capacities, as well as the total moisture content in the finished product were determined. According to the obtained results, the optimal is samples with the use of phosphates, and 120 minutes the duration treatment is 120 minutes.

Keywords: Sous-Vide technology; fermentation; poultry meat; heat treatment; citrates; phosphates

Вступ

М'ясо курчат-бройлерів має ряд переваг для використання у якості сировини при виробництві продуктів за технологією Sous-Vide. До цих переваг

можна віднести високий вміст вологи, низьке напруження деформації тканин, високі органолептичні показники, та порівняно низьку вартість даної сировини [1]. Проте, існує ряд недоліків, які ускладнюють обробку м'яса курчат-

бройлерів за технологією Sous Vide. Серед них можна виділити – велику кількість відділеної у процесі виробництва вологи та низьку вологозв'язувальну здатність деяких партій сировини (що часто пов'язана із надмірною вологістю або порушеннями автолітичних процесів у м'ясі курчат-бройлерів) [2]. В процесі тривалої термічної обробки можуть виникнути певні дефекти готових продуктів з м'яса птиці, серед яких надмірно м'яка та неоднорідна консистенція. Для того, щоб досягнути бажаної консистенції та високих органолептичних показників, в м'ясопереробній промисловості широко застосовують ферментні препарати. Джерелами ферментів можуть виступати як і нативні тканини тваринного походження, так і мікроорганізми або рослинна сировина. Існує кілька ендегенних ферментів, таких як кальпаїн і лізосомні катепсини, які відповідають за зниження жорсткості м'яса при дозріванні [3,4]. Проте, у м'ясній промисловості використовують також екзогенні ферменти, такі як папаїн, бромелайн і фіцин, отримані з рослинних джерел, для досягнення бажаної консистенції м'яса [5]. Кілька інших джерел, таких як бактерії і гриби, також широко відомі як джерела ферментів для розм'якшення м'яса (особливо протеаз). Протеази можуть бути використані в якості допоміжної сировини для виробництва біоактивних пептидів з метою поліпшення якості м'яса, так як ці пептиди можуть справляти позитивний вплив на здоров'я людини [6]. Окрім протеаз в технології м'ясопродуктів часто використовують ферменти для впливу на консистенцію готового продукту. З цієї точки зору вирішення технологічних завдань, фермент, відомий як трансклутаміназа, знайшов своє використання в м'ясній промисловості, оскільки він зв'язує шматки м'яса нижчої сортності, утворюючи цільном'язові продукти бажаного розміру і більш високої якості [7]. Трансклутаміназа широко використовуються в рецептурах різних м'ясних продуктів, оскільки вона дозволяє утворити стабільні поперечні зв'язки між білковими молекулами і проявляє дію в якості сполучного агента [8].

Трансклутаміназа — фермент, який відноситься до класу трансфераз. Трансферази - клас ферментів, що каталізують перенесення різних груп від одного з'єднання (донор групи) до іншого (акцептор групи). Таким чином, в процесі досліджень мікробіологічних протеаз встановлено такі їхні переваги – низька вартість відтворення ферментної сировини (згадані вище мікроорганізми, більшість з яких можуть виживати при екстремальних умовах, мають також і високу швидкість росту), широкий спектр умов активності отримуваних ферментів, можливість підбору широкого спектру мікроорганізмів для продукування потрібного виду ферментів та перспектива створення нових видів ферментів шляхом виведення нових підвидів мікроорганізмів або редагування геному вже існуючих видів [8,9].

Виходячи з характеристик обраного ферменту (трансклутамінази), обмеження щодо його використання у технології м'ясопродуктів обумовлені лише економічними та суто технологічними факторами, так, як власне сам фермент трансклутаміназа інактивується навіть при температурах, що зазвичай використовуються у технології Sous Vide [1]. Зважаючи на режими обробки, для введення функціональних сумішей доцільно використовувати розсоли для ін'єктування. Даний технологічний крок дозволяє виробляти цільном'язові продукти, проте вимагає додаткового етапу обробки для рівномірного розповсюдження речовин у розсолі по всьому об'єму сировини (філе курчат-бройлерів). Зважаючи на досить високий рівень вмісту вологи у вхідній сировині, доцільним вважаємо рівень введення розсолу 15%.

При переробці м'яса курчат-бройлерів використовуємо такі режими масування, які дозволили мінімально пошкодити структуру м'язу грудей курчат-бройлерів. З огляду на це, проводимо масування у масажері діаметром 0,35 м протягом 30 хв при швидкості обертання барабану 5 об/хв. Перед пакуванням усі зразки додатково дозрівають у розсолі протягом 2 год. Після дозрівання зразки пакують у полімерну плівку, вакуумують та запаюють. Упаковані напівфабрикати вміщують у попередньо розігріту до робочої температури (62 °) термошафу та проводимо термічну обробку при 90-95 % вологості 120 та 140 хв відповідно для зразків 1-3 та 2-4. Після завершення термічної обробки готові вироби вивантажували та остуджували при температурі 4-6 ° до досягнення температури поверхні 6-7°. Вимірювання температури в товщі виробу ускладнене, зважаючи на вакуумне середовище у пакеті, але завдяки не великій масі продукту (450-500 г) процеси формування органолептичних характеристик завершуються уже при температурі в товщі 10-12 °, яка відповідає наведеній вище температурі на поверхні. В рецептури розсолів вносили фосфати та цитрати харчові у вигляді комплексних функціональних сумішей. Загальний план експерименту та рецептури розсолів наведено у табл. 1.

Серед досліджуваних показників визначали вихід готового продукту, кількість відділеної вологи в процесі обробки, кількість вологи у готовому продукті, рН готового продукту, вологозв'язувальну здатність (ВЗЗ) та вологоутримуючу здатність (ВУЗ).

Мета роботи

Проведене дослідження мало на меті встановити оптимальну тривалість обробки та тип функціонального інгредієнту для використання у процесі переробки філе курчат-бройлерів за технологією Sous-Vide та встановити рівень функціонально-технологічних характеристик отриманих продуктів.

Виклад основного матеріалу

Результати, отримані після визначення обраних згідно плану характеристик, наведені у табл. 2.

Таблиця 1 – План експерименту

Кількість, г/ 100 г	1	2	3	4
Філе курчат-бройлерів	85,0	85,0	85,0	85,0
Розсіл, в т.ч.	15,0	15,0	15,0	15,0
Цитрат натрію	-	-	0,4	0,4
Суміш триполіфосфатів	0,4	0,4	-	-
Сіль кухонна	1,3	1,3	1,3	1,3
Трансглутаміназа	0,01	0,01	0,01	0,01
Вода питна	13,29	13,29	13,29	13,29
Тривалість обробки, хв	120	140	120	140

Таблиця 2 – Результати досліджень

Зразок	1	2	3	4
Вихід, %	92,20	88,14	82,75	80,24
Відділення вологи, %	7,36	10,78	16,32	19,20
Вміст вологи, %	72,22	70,84	66,49	64,85
V33, %	82,56	77,98	74,05	73,66
VУ3, %	74,34	76,36	80,32	83,14
pH	5,70	5,70	5,25	5,20

Як видно з наведених даних, можна провести чітку взаємозалежність між більшістю значень досліджуваних показників та типом застосовуваного функціонального інгредієнту. З іншої точки зору, вплив тривалості термічної обробки не спричинив вагомих розбіжностей між показниками зразків у одній групі за типом інгредієнту.

За значеннями pH водної витяжки (1:10) готового продукту можна простежити значне зміщення у кислотну сторону для зразків із використанням цитратів (3-4). Загалом усі значення pH знаходять в діапазоні, характерному для м'ясопродуктів, проте значення pH $5,2 \pm 0,5$ можуть бути фактором, який знижує функціонально-технологічні характеристики продукту, зокрема V33 та VУ3. Даний діапазон значень pH пересікає ізоелектричну точку більшості білків м'яса курчат-бройлерів, що в свою чергу може призводити до ранньої денатурації та зниження функціональності білків у продукті.

Виходячи з особливостей обробки продуктів за технологією Sous Vide, значення виходу готового продукту та кількості відділеної вологи в упаковці, є умовно взаємно оберненими. Врахувати також варто деяку частину вологи, яка випаровується за рахунок проникності покриття пакування (таким чином сума значення виходу та кількості відділеної вологи не завжди дорівнюватиме 100%). Максимальний вихід та мінімальну кількість відділеної вологи зафіксовано у зразку 1 (92,20 та 7,36 %, відповідно), який обробляли протягом 120 хв та у рецептурі якого застосовували

суміш триполіфосфатів. Усі зразки, у рецептурах яких використовували цитрат натрію продемонстрували нижчі значення виходу, ніж аналогічні зразки із використанням суміші триполіфосфатів, та ніж кожен із зразків 1-2, не залежно від тривалості термічної обробки. З огляду на тривалості термічної обробки, можна зробити висновок, що дана величина для даних умов є взаємно оберненою до значень виходу готового продукту, так, як в усіх зразках з більшою тривалістю обробки вихід знижувався не залежно від використовуваних інгредієнтів [10].

Обговорення результатів

Значення V33 також знаходились на нижчому рівні у групі зразків 3-4, що підтверджує визначену на прикладі втрат вологи та виходу тенденцію. Мінімальні значення як і виходу, так і V33 зафіксовано у зразку 4 (80, 24 та 73,66 %, відповідно).

Значення VУ3 стали єдиною характеристикою, яка мала більші (позитивні) значення для зразків 3-4 у порівнянні зі зразками 1-2. Максимальне значення цієї характеристики 83,14 % зафіксовано у зразку 4, який обробляли протягом 140 хв у присутності цитрату натрію у продукті. Виходячи із того, що залежність від впливу досліджуваних факторів для VУ3 є оберненою, порівнюючи з такою ж залежністю для V33 та виходу готового продукту, можна припустити, що головною причиною низького відділення вологи в процесі повторного нагрівання є її велика (ближча до повної) втрата тими зразками, які відповідно мають нижчі значення V33 та більші втрати при термічній обробці [11,12]. Вплив тривалості обробки не спричиняв такого значущого впливу на значення VУ3, як вплив на значення V33 та виходу, тому частково пояснити це можна власне тривалістю визначення даного показника, яка не перевищує тривалість нагрівання продукту при термічній обробці за даних умов.

Вміст вологи у готових продуктах знаходився у межах 64-73 %, що є загалом прийнятним для більшості видів м'ясопродуктів. Максимальний вміст вологи у продукті зафіксовано у зразку 1 – 72,22 %, а мінімальний – 64,85 % - у зразку 4.

Висновки

Беручи за основу наведені результати та літературні джерела, а також дані попередніх досліджень [1,2], можна зробити наступні висновки – використання фосфатів має ряд переваг в порівнянні з цитратними сумішами і дозволяє досягнути більшого виходу готового продукту та менших втрат вологи у процесі термічної обробки, порівняно із продуктом-аналогом на основі цитрату натрію.

Тип внесених інгредієнтів має більш виражений вплив, ніж тривалість термічної обробки, що проявляється у більших різницях значень показників між групами зразків з різними

рецептурним складом інгредієнтів, ніж різниці значень між групами зразків із однаковою тривалістю термічної обробки

Серед двох відпрацьованих режимів термічної обробки оптимальним слід вважати обробку при 62 ° протягом 120 хв. Усі отримані продукти мали високі функціонально-технологічні характеристики. Подальших досліджень потребують терміни зберігання готової продукції.

Список літератури

1. Гармаш Д. В., Пасічний В. М. Оптимізація процесу термічної обробки м'яса птиці за технологією Sous Vide із застосуванням фосфатної суміші. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ "ХПІ". 2020. 2(4). С. 96-102. doi: 10.20998/2413-4295.2020.02.12.
2. Гармаш Д. В., Пасічний В. М. Вплив застосування технології sous vide на функціонально-технологічні характеристики продуктів на основі різних видів м'ясної сировини. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ "ХПІ". 2019. 1. С. 67-74. doi: 10.20998/2413-4295.2019.01.08.
3. Padmapriya B., Rajeswari T., Noushida E., Sethupalan D. G., Venil C. K. Production of lipase enzyme from *Lactobacillus* spp. and its application in the degradation of meat. *World applied sciences journal*. 2011. 12. 10. P. 1798-1802.
4. Toldrá Fidel. The Storage and Preservation of Meat: III—Meat Processing. *Lawrie's Meat Science*. Woodhead Publishing. 2017. P. 265-296. doi: 10.1016/B978-0-08-100694-8.00009-1.
5. Kumar P., Chatli M. K., Verma A. K., Mehta N., Malav O. P., Kumar D., Sharma N. Quality, functionality, and shelf life of fermented meat and meat products: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2017. 57(13). P. 2844-2856. doi: 10.1080/10408398.2015.1074533.
6. Singh P. K., Kumar P., Shrivastava N., Ojha B. K. Enzymes in the meat industry. In: *Enzymes in Food Biotechnolog. Academic Press*. 2019. P. 111-128. doi: 10.1016/B978-0-12-813280-7.00008-6.
7. Fernández-Lucas J., Castañeda D., Hormigo D. New trends for a classical enzyme: Papain, a biotechnological success story in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*. 2017. 68. P. 91-101. doi: 10.1016/j.tifs.2017.08.017.
8. Uran H., Yilmaz I. A research on determination of quality characteristics of chicken burgers produced with transglutaminase supplementation. *Food Science and Technology*. 2018. 38(1). P. 19-25. doi: 10.1590/1678-457x.33816.
9. Kim T. K., Hwang K. E., Ham Y. K., Kim H. W., Paik H. D., Kim Y. B., Choi, Y. S. Interactions between raw meat irradiated by various kinds of ionizing radiation and transglutaminase treatment in meat emulsion systems. *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. P. 166. doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.108452.
10. Українець А. І., Пасічний В. М., Желуденко Ю. В., Полумбрик М. М. Вплив білоквмісних композицій на основі колагену на якість ковбасних виробів. *Харчова наука і технологія*. 2016. 3. С. 50-55. doi: 10.15673/fst.v10i3.181.

11. Paszkiewicz W., Muszyński S., Kwiecień M., Zhyla M., Świątkiewicz S., Arczewska-Włosek A., Tomaszewska E. Effect of Soybean Meal Substitution by Raw Chickpea Seeds on Thermal Properties and Fatty Acid Composition of Subcutaneous Fat Tissue of Broiler Chickens. *Animals*. 2020. 10. 3. P. 533. doi: 10.3390/ani10030533.
12. Park C. H., Lee B., Oh E., Kim Y. S., Choi Y. M. Combined effects of sous-vide cooking conditions on meat and sensory quality characteristics of chicken breast meat. *Poultry Science*. 2020. 99. 1.6. P. 3286-3291. doi: 10.1016/j.psj.2020.03.004.

References (transliterated)

1. Garmash D. V., Pasichnyi V. M. Optymizatsiia protsesu termichnoi obrobky miasa ptytsi za tekhnolohiieiu Sous Vide iz zastosuvanniam fosfatnoi sumishi. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. 2(4), pp. 96-102, doi: 10.20998/2413-4295.2020.02.12.
2. Garmash D. V., Pasichnyi V. M. Vplyv zastosuvannia tekhnolohii sous vide na funktsionalno-tekhnolohichni kharakterystyky produktiv na osnovi ryznykh vydiv miasnoi syrovyny. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, 2019, 1, pp. 67-74, doi: 10.20998/2413-4295.2019.01.08.
3. Padmapriya B., Rajeswari T., Noushida E., Sethupalan D. G., Venil C. K. Production of lipase enzyme from *Lactobacillus* spp. and its application in the degradation of meat. *World applied sciences journal*, 2011, 12, 10, pp. 1798-1802.
4. Toldrá Fidel. The Storage and Preservation of Meat: III—Meat Processing. In: *Lawrie's Meat Science*. Woodhead Publishing, 2017, pp. 265-296, doi: 10.1016/B978-0-08-100694-8.00009-1.
5. Kumar P., Chatli M. K., Verma A. K., Mehta N., Malav O. P., Kumar D., Sharma N. Quality, functionality, and shelf life of fermented meat and meat products: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2017, 57(13), pp. 2844-2856, doi: 10.1080/10408398.2015.1074533.
6. Singh P. K., Kumar P., Shrivastava N., Ojha B. K. Enzymes in the meat industry. In: *Enzymes in Food Biotechnolog. Academic Press*, 2019, pp. 111-128, doi: 10.1016/B978-0-12-813280-7.00008-6.
7. Fernández-Lucas J., Castañeda D., Hormigo D. New trends for a classical enzyme: Papain, a biotechnological success story in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 68, pp. 91-101, doi: 10.1016/j.tifs.2017.08.017.
8. Uran H., Yilmaz I. A research on determination of quality characteristics of chicken burgers produced with transglutaminase supplementation. *Food Science and Technology*, 2018, 38(1), pp. 19-25, doi: 10.1590/1678-457x.33816.
9. Kim T. K., Hwang K. E., Ham Y. K., Kim H. W., Paik H. D., Kim Y. B., Choi, Y. S. Interactions between raw meat irradiated by various kinds of ionizing radiation and transglutaminase treatment in meat emulsion systems. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, pp. 166, doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.108452.
10. Ukraïnec A. I., Pasichnyj V. M., Zheludenko J. V., Polumbryk M. M. Vplyv bilokvmisnyh kompozycji na osnovi kolagenu na yakist'kovbasnyh h vyrobiv. *Naukovo-vyrobnychij zhurnal «Harchov a nauka i tehnologija*, 2016, 3, pp. 50-55, doi: 10.15673/fst.v10i3.181.

11. Paszkiewicz W., Muszyński S., Kwiecień M., Zhyla M., Świątkiewicz S., Arczewska-Włosek A., Tomaszewska E. Effect of Soybean Meal Substitution by Raw Chickpea Seeds on Thermal Properties and Fatty Acid Composition of Subcutaneous Fat Tissue of Broiler Chickens. *Animals*, 2020, 10, 3, pp. 533, doi: 10.3390/ani10030533.
12. Park C. H., Lee B., Oh E., Kim Y. S., Choi Y. M. Combined effects of sous-vide cooking conditions on meat and sensory quality characteristics of chicken breast meat. *Poultry Science*, 2020, 99, 1.6, pp. 3286-3291, doi: 10.1016/j.psj.2020.03.004.

Інформація про авторів (About authors)

Пасичний Василь Миколайович – доктор технічних наук, професор, Національний Університет Харчових технологій, завідувач кафедри Технології м'яса та м'ясних продуктів; м. Київ, Україна; e-mail: pasww1@ukr.net.

Vasyl Pasichnyi – Doctor of Science, Professor, National University of Food Technologies, Head of Department of meat and meat products, Kyiv, Ukraine; e-mail: pasww1@ukr.net.

Гармаш Дмитро Вікторович – аспірант, Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний Університет Харчових технологій, м. Київ; e-mail: garmash93@gmail.com

Dmytro Garmash – postgraduate student, National University of Food Technologies, Problematic scientific-research laboratory, Kyiv, Ukraine; e-mail: garmash93@gmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Гармаш Д. В., Пасичний В. М. Вплив режимів термічної обробки на характеристики продуктів із м'яса птиці з використанням цільової ферментації. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 40-44. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.06.

Please cite this article as:

Garmash D., Pasichnyi V. Influence of heat treatment regimens on the characteristics of poultry products using targeted fermentation application. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Series: New solutions in modern technology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 40-44, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.06.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Гармаш Д. В., Пасичний В. Н. Влияние режимов термической обработки на характеристики продуктов из мяса птицы с использованием целевой ферментации. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 40-44. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.06.

АННОТАЦІЯ В статті раскрыты некоторые аспекты влияния продолжительности термической обработки и различных видов функциональных смесей на функционально-технологические характеристики продуктов из мяса цыплят-бройлеров при низкотемпературной обработке при использовании целевой ферментации. Мясо цыплят-бройлеров имеет ряд преимуществ для использования в качестве сырья при производстве продуктов по технологии Sous-Vide. К этим преимуществам можно отнести высокое содержание влаги, низкое напряжение деформации тканей, высокие органолептические показатели, и сравнительно низкую стоимость данного сырья. Однако, существует ряд недостатков, которые затрудняют обработку мяса цыплят-бройлеров по технологии Sous Vide. Среди них можно выделить - большое количество отделенной в процессе производства влаги и низкой влагосвязывающей способностью некоторых партий сырья (часто связана с чрезмерной влажностью или нарушениями автолитических процессов в мясе цыплят-бройлеров). Для устранения данных недостатков предложено использование функциональных смесей, которые вводятся в мясное сырье путем инъектирования, а также применение целевой ферментации. В ходе эксперимента было разработано 2 рецептуры изделий из мяса цыплят-бройлеров (филе), которые обрабатывали с двумя режимами термической обработки и подвергали обработке ферментом трансглутаминаза. В первой партии образцов применяли инъектирование 15% раствора функциональной смеси на основе цитратов, во второй партии - аналогичный смесью на основе фосфатов. Термическую обработку проводили после предварительной аппликации в пакеты и вакуумирования при 62 ° в течение 120 и 140 мин для различных групп образцов. Во всех образцах определяли выход готового продукта, относительную массу отделенной влаги (бульона) в пакете, значение pH, влагосвязывающей (ВСС) и влагоудерживающей (ВУС) способности, а также общее содержание влаги в готовом продукте. Согласно полученным результатам, оптимальными среди 4 исследуемых образцов группу образцов с применением фосфатов, и продолжительность термической обработки 120 мин.

Ключевые слова: технология Sous-Vide; ферментация; мясо птицы; термическая обработка; цитраты; фосфаты.

Надійшла (received) 02.09.2020

УДК 542.943.7

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07

ТЕХНІЧНІ РІШЕННЯ ЗІ ЗНИЖЕННЯ ВИКИДІВ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ДИМОВИМИ ГАЗАМИ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ВИПАЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОДІВ

О. І. ІВАНЕНКО^{1*}, М. Д. ГОМЕЛЯ¹, Є. М. ПАНОВ², Т. А. ОВЕРЧЕНКО¹

¹ кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, УКРАЇНА

² кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, УКРАЇНА

*e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

АНОТАЦІЯ Показано, що потрапляння близько 1,7611 млн тон в рік отруйного монооксиду вуглецю в атмосферу України становить серйозну проблему, що повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв. Обґрунтовано необхідність розробки технічних рішень щодо зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів виробництва електродів, що утворюються головним чином у печах для випалювання. Визначено, що необхідними умовами для вибору каталізатора окислення монооксиду вуглецю є дешевизна, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та поліфункціональність з точки зору екологічного каталізу, забезпечуючи принципово безвідходну екологічну чисту технологію. При цьому вимогою до розміщення контейнерів з каталізатором є їх розташування безпосередньо в камерах печі для випалювання електродів, що забезпечує незначні матеріальні витрати на проведення процесу каталітичного окислення СО. Доведено, що при врахуванні адсорбційних властивостей цеолітів-кліноптилолітів Сокирицького родовища Закарпатській області України та можливості їх практичного застосування в промислових масштабах, використання даних природних матеріалів з метою вирішення екологічних проблем є актуальним і не викликає сумніву. В результаті проведення дослідження процесу окислення СО в створеній лабораторній установці було визначено, що для досягнення 100 %-вої конверсії монооксиду вуглецю за температури 390 °С необхідно застосовувати оксидно-мідно-марганцевий каталізатор 30:70 (30 % CuO +70 % MnO_2) на основі цеоліту. Разом з тим, більшість переваг для використання має оксидно-марганцевий каталізатор на основі цеоліту, при застосуванні якого ступінь перетворення СО складає 92,8 %. Даний висновок обґрунтовано не лише можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, навіть з відпрацьованих сорбентів очищення марганцевмісної природної води, що притаманно Україні, але і нетоксичністю у випадку захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора мають природне походження. Мікрорентгеноспектральним аналізом шліфа зразка визначено вміст основних елементів оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту. Розраховано його питому поверхню, загальний об'єм пор і розподіл пор за розміром за допомогою адсорбційних даних, отриманих низькотемпературними методами адсорбції / десорбції азоту, з використанням методів Брунера-Еммета-Теллера, Барретта-Джойнера-Халенди та теорії функціональної щільності. Шляхом якісного рентгенофазового аналізу, визначено фазовий склад зразку порошку поверхні каталізатора. Розроблено технічне рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів, яке включає розміщення контейнерів прямокутного перерізу з оксидно-марганцевим каталізатором на основі цеоліту у вогневих каналах цих печей у камерах, що підігріваються димовими газами.

Ключові слова: монооксид вуглецю; димові гази; викиди; каталізатор; окислення; конверсія; багатокамерні печі

TECHNICAL SOLUTIONS FOR REDUCING EMISSIONS OF CARBON MONOXIDE WITH FLUE GASES OF FURNACES FOR BAKING ELECTRODES

O. IVANENKO¹, N. GOMELYA¹, Ye. PANOV², T. OVERCHENKO¹

¹ Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, UKRAINE

² Department of Chemical, Polymeric and Silicate Mechanical Engineering, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT It is shown that the entry of about 1.7611 million tons per year of toxic carbon monoxide into the atmosphere of Ukraine is a serious problem that must be addressed at the level of industrial enterprises. The necessity of developing technical solutions to reduce emissions of carbon monoxide from flue gases from the production of electrodes, which are formed mainly in kilns, is substantiated. It has been determined that the necessary conditions for choosing a catalyst for the oxidation of carbon monoxide are cheapness, availability, prevalence in Ukraine, high performance and multifunctionality in terms of environmental catalysis, providing a fundamentally waste-free environmentally friendly technology. In this case, the requirement for the placement of containers with a catalyst is their location directly in the chambers of the furnace furnaces for baking electrode blanks, which provides insignificant material costs for the catalytic oxidation of CO. It is proved that taking into account the adsorption properties of zeolites-clinoptilolites of the Sokiritsky deposit of the Transcarpathian region of Ukraine and the possibility of their practical application on an industrial scale, the use of these natural materials in order to solve environmental problems is relevant and beyond doubt. As a result of the study of the CO oxidation process in the created laboratory setup, it was determined that to achieve 100 %

conversion of carbon monoxide at a temperature of 390 °C, it is necessary to use an oxide-copper-manganese catalyst 30:70 (30 % CuO+70 % MnO₂) on based on zeolite. At the same time, most of the advantages for use have a manganese oxide catalyst based on zeolite, when using which the CO conversion is 92.8 %. This conclusion is justified not only by the possibility of obtaining a catalyst without preliminary treatment of zeolite, even from spent sorbents for purification of manganese-containing natural water, which is inherent in Ukraine, but also by non-toxicity in the case of burial or storage in landfills, since the catalyst components are of natural origin. The content of the main elements of an oxide-manganese catalyst based on zeolite was determined by X-ray microprobe analysis of the sample section. The content of the main elements of an oxide-manganese catalyst based on zeolite was determined by X-ray microprobe analysis of the sample section. Its specific surface area, total pore volume and pore size distribution were calculated using adsorption data obtained by low-temperature nitrogen adsorption / desorption methods, using Brunner-Emmett-Teller, Barrett-Joyner-Halenda, and functional density theory. The phase composition of the catalyst surface powder sample was determined by qualitative X-ray phase analysis. A technical solution has been developed to reduce emissions of carbon monoxide with flue gases of furnaces for baking electrodes, which includes the placement of rectangular containers with a manganese oxide catalyst based on zeolite in the firing channels of these furnaces in chambers heated by flue gases.

Keywords: carbon monoxide; flue gases; emissions; catalyst; oxidation; conversion; multi-chamber furnaces

Вступ

У результаті антропогенної діяльності людини в атмосферному повітрі промислово розвинених центрів щорічно концентрується 350–600 млн. т. токсичного монооксиду вуглецю, з яких 56–62 % припадає на частку автотранспорту, причому вміст монооксиду вуглецю у вихлопних газах може сягати 12 % [1]. Не дивлячись на те, що СО має високу токсичність та великі об'єми викидів в атмосферу, до останнього часу ні в нашій країні, ні за кордоном не були запроваджені ефективні методи санітарної очистки відхідних газів промислових виробництв від цього небезпечного компонента. Винятком є лише викиди автомобільних газів, очистка яких проходить за методом каталітичного окислення СО [2]. Це найбільш результативний та найдорожчий метод боротьби з монооксидом вуглецю. Проте використання обладнання з каталізатором, що містить в основному благородні метали, дуже дороге, має низьку пропускну здатність і не може задовільнити потреби великих підприємств.

В Україні викиди монооксиду вуглецю становлять близько 1,7611 млн тон в рік (2018 рік), що відповідає 45,81 % викидів забруднюючих речовин крім діоксиду вуглецю від стаціонарних джерел та автомобільного транспорту. Потрапляння значних кількостей отруйного СО в атмосферу становить серйозну проблему, котра повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв [3].

Зокрема, скупчення у місті Запоріжжі екологічно небезпечних промислових підприємств [4] з переважанням важкої промисловості, до переліку яких входить ПрАТ «Український графіт», призвело до утворення території значного техногенного впливу, навантаження якого на довкілля України за рахунок монооксиду вуглецю становить близько 7 %. Якщо врахувати, що у викидах ПрАТ «Український графіт» присутній монооксид вуглецю у кількості 41,97 % [5], в цілях підвищення екологічної безпеки підприємства та України в цілому, необхідно розробляти заходи зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів, що утворюються головним чином у печах для випалювання виробництва електродів.

Серед запропонованих кроків по знешкодженню СО при випалюванні електродних заготовок шляхом каталітичного окислення пропонується використання інтерметалідів NiAl, NiAl₃, Ni₂Al₃ в каталітичних реакторах [6]. Проте впровадження даного технічного рішення на підприємстві обмежено або взагалі неможливо внаслідок значних капітальних витрат на модернізацію виробництва. Крім того, необхідними умовами для вибору каталізатора є дешевизна, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та поліфункціональність з точки зору екологічного каталізу, забезпечуючи принципово безвідходну екологічну чисту технологію. При цьому повинно забезпечуватись застосування каталізатора без суттєвого переоснащення виробництва.

Використання цеолітів в каталізі відомо давно завдяки гарній комбінації структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей поєднання з оксидами металів, що вільно вбудовуються в середину їх пор [7]. Модифікований оксидами перехідних металів, зокрема, MnO₂, цеоліт-клинотиллоліт викликає значний інтерес з точки зору сорбційно-каталітичних процесів в водному середовищі [8]. Крім того, в роботах [9, 10] показана можливість застосування MnO₂ в якості каталізатора для окислення СО. Також відомо, що широке застосування при окисленні СО знайшли гокаліти складу 60 % MnO₂, 40 % CuO та 70% MnO₂, 30% CuO [11].

Щодо вибору матеріалу каталізатора з врахуванням дешевизни та розповсюдженості, то Сокирицьке родовище природних цеолітів в Закарпатській області України є одним із найбільших в світі, балансові запаси якого розвідані і затверджені в кількості 126,1 млн. т. на площі 161 га. Щодо використання природних цеолітів Сокирицького родовища для окислення монооксиду вуглецю, то авторами пропонується використовувати висококатартичний Pd-Cu-каталізатор, нанесений на кислототермально модифікований клинотиллоліт [12]. В інших працях акцентується увага на модифікацію клинотиллоліту Сокирицького родовища оксидом марганцю (IV) шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в матриці клинотиллоліту та подальшого його окислення перманганат-іоном [8]. Враховуючи

зацікавленість світової науки адсорбційними властивостями клиноптилолітів Сокирицького родовища та можливості їх практичного застосування у промислових масштабах, використання даних природних матеріалів з метою вирішення екологічних проблем є актуальним і не викликає сумніву.

Мета роботи

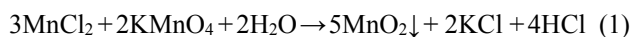
Метою роботи є розробка технічних рішень зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів печей випалювання електродів, які будуть базуватись на використанні оксидно-мідно-марганцевих та оксидно-марганцевих каталізаторів на основі цеоліту. При цьому вимогою до розміщення контейнерів з каталізатором є їх розташування безпосередньо в камерах печі для випалювання електродів, що забезпечує незначні матеріальні витрати для проведення процесу каталітичного окислення СО.

Виклад основного матеріалу

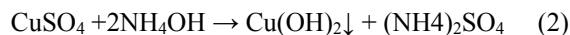
В дослідженнях процесу окислення СО використовувалась партія цеолітової породи Сокирицького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3-5-8 мм марки ПЦО типу А з виходом цільової фракції 85 % згідно технічних умов ТУ У 19.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту. Сокирицьке родовище». За даними підприємства досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітизованих туфів клиноптилолітового типу з вмістом клиноптилоліту в породі близько 83 %. Можуть бути присутні домішки у вигляді монтморилоніту, польового шпату, кварцу, опалу, вулканічного скла. Хімічний склад цеолітової породи (мас. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 3,03; P_2O_5 – 0,014; Cu – 0,02; F – 0,025; Pb – 0,002; As – 0,0015. Щільність складає 2,37 кг/м³, ємність катіонного обміну – 1,5 мг-екв/г, термічна стійкість – до 700 °С, механічна міцність на стискання – до 150 кг/см², механічна міцність на стирання – не більше 4%, механічна міцність на подрібнення – не більше 0,5%, сумарна питома активність природних радіонуклідів – 144,5 Бк/кг.

Для отримання оксидно-мідно-марганцевого та оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту його просушені наважки масою 150 г приводили в контакт в статичному режимі з робочими модельними розчинами солей Mn^{2+} , Mn^{6+} , Cu^{2+} об'ємом 150 см³ за наступними методиками.

При отриманні оксидно-мідно-марганцевого каталізатора 30:70 (30 % CuO +70 % MnO_2) наважку цеоліту обробляли 0,333М розчином MnCl_2 протягом 1 год, після чого осаджували MnO_2 шляхом додавання 0,221М розчину KMnO_4 за реакцією:



та витримували протягом 24 годин. Після цього модифікований оксидом марганцю цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та обробляли 0,094М розчином CuSO_4 протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 25 % розчином NH_4OH за реакцією:



та витримували протягом 24 годин. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

При отриманні оксидно-мідно-марганцевого каталізатора 40:60 (40 % CuO +60 % MnO_2) відповідно реакцій (1), (2) використовували розчини 0,285М MnCl_2 , 0,190М KMnO_4 , 0,125М CuSO_4 . Для отримання оксидно-марганцевого каталізатора відповідно реакції (1) використовували 0,475М розчин MnCl_2 та 0,316М розчин KMnO_4 .

Дослідження процесу окислення СО відбувалось в установці (рис. 1), що включає термокамеру 4, що складається з металеві трубки з нержавіючої сталі 6 та керамічної трубки 7 з нагрівачим елементом 3, в якій за допомогою термопар 5 та регулятора температури 8 підтримується за допомогою елемента 3 задана температура. Зразок каталізатора з розміром зерна 3-5-8 мм в циліндричному контейнері 2 поміщали в металеву трубку 6. Контейнер з каталізатором вставляли в трубку 6 таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1–5 дм³/хв за допомогою газових витратомірів 9. В процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. За необхідності в якості інертного газу використовували азот. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора 1 з точністю ± 20 ppm або ± 5 % значень вимірювання. Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці при 450 °С на протязі 2 годин. Перед та після нагрівання і охолодження визначали втрату маси каталізатора. Каталітичну очистку газової суміші від СО досліджували в інтервалі 200-400 °С. Мольна частка монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор дорівнювала 1,1.

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували відповідно до формули:

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{поч}} - C_{\text{CO}}^{\text{кін}}}{C_{\text{CO}}^{\text{поч}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де $C_{\text{CO}}^{\text{поч}}$ – мольна частка СО на вході в реактор, $C_{\text{CO}}^{\text{кін}}$ – мольна частка СО на виході з реактору.

Вміст основних елементів зразку каталізатора на основі цеоліту Сокирицького родовища

визначався мікрорентгеноспектральним аналізом шліфа зразка, виконаного при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням обладнання PEM-1061.

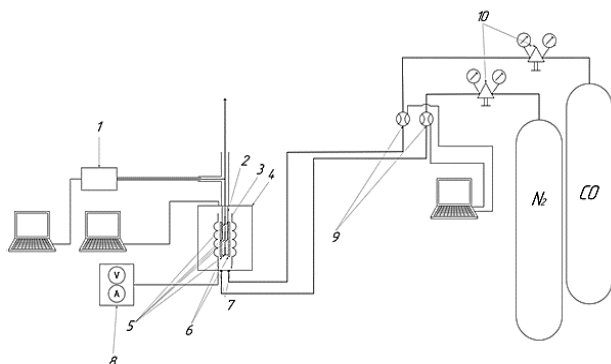


Рис. 1 – Схема лабораторної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю: 1 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 2 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 3 – нагрівальний елемент; 4 – термокамера; 5 – термопари; 6 – трубка із нержавіючої сталі; 7 – керамічна трубка; 8 – регулятор температури; 9 – газові витратоміри; 10 – редуктори

Структурні параметри зразків каталізаторів визначалися низькотемпературними методами адсорбції / десорбції азоту. Для цього зразки подрібнювали до отримання зерна діаметром 0,5–1 мм, промивали дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі на повітрі (25 °C, відносна вологість повітря 45 %). Підготовку зразків здійснювали шляхом їх дегазації азотом при температурі 150 °C протягом 6 год. Питома поверхня, загальний об'єм пор і розподіл пор за розміром були розраховані за допомогою адсорбційних даних, отриманих за допомогою аналізатора сорбції газу Nova Quntachrome 4200e при температурі (-196) °C. Використовуючи метод Брунера-Еммета-Теллера (BET), була розрахована питома поверхня. Загальний об'єм пор оцінювали шляхом перетворення об'єму азоту, адсорбованого при $p/p_0 \approx 0.98$, до об'єму рідкого адсорбату. Розподіл пор за розмірами обчислювали за допомогою методу Барретта-Джойнера-Халенди (BJH) та теорії функціональної щільності (DFT), використовуючи при розрахунках електронну щільність каркасного кисню.

Фазовий склад зразку порошку поверхні каталізатора, просушеного на повітрі до постійної маси, визначався шляхом якісного рентгенофазового аналізу, проведеного на дифрактометрі Ultima IV.

Обговорення результатів

Втрата маси каталізаторів під час термообробки складала 8–10 %, що не суперечить

даним про вміст води в цеоліті Сокирницького родовища [13].

Дослідження процесу окислення CO в газовій суміші в порожньому реакторі показало, що в усьому інтервалі температур (200–400 °C) ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0. Як видно з температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю на отриманих каталізаторах (рис. 2), 100 %-ва конверсія CO досягається за температури 390 °C у разі використання окисно-мідно-марганцевого каталізатора 30:70. Для окисно-марганцевого та окисно-мідно-марганцевого 40:60 каталізаторів ступінь перетворення CO складає відповідно 92,8 та 85,3 %.

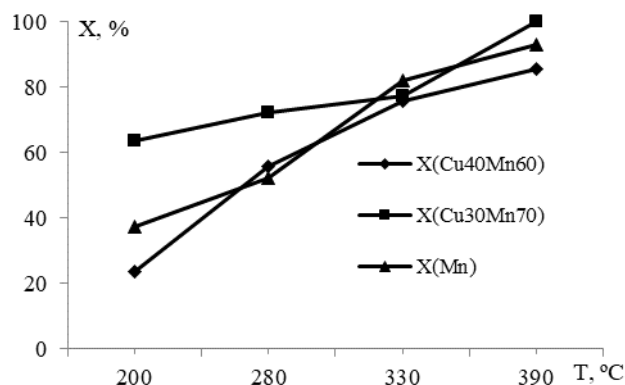


Рис. 2 – Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю X при використанні каталізаторів на основі цеоліту: Cu40Mn60 – окисно-мідно-марганцевого 40:60, Cu30Mn70 – окисно-мідно-марганцевого 30:70, Mn – окисно-марганцевого

Аналізуючи отримані дані з точки зору вибору каталізатора за умови високої ефективності окислення монооксиду вуглецю відхідних газів печей для випалювання та поліфункціональності при використанні в області екологічного каталізу, більшість переваг для застосування серед отриманих каталізаторів має окисно-марганцевий каталізатор на основі цеоліту. Даний висновок можна обґрунтовувати не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, навіть з відпрацьованих сорбентів очищення марганцевмісної природної води [14], що притаманна Україні, але і нетоксичністю у випадку захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора мають природне походження.

Після вибору окисно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту для окислення монооксиду вуглецю був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз шліфа зразка без термообробки. За отриманими даними масове співвідношення Si/Al на шліфі зразка складає 27,72 (мас. %) / 5,84 (мас. %) = 4,74, що добре співвідноситься з даними [13,15] та відповідає співвідношенню Si/Al для клинотиліоліту. Очевидна

присутність марганцю в кількості 0,31 мас. % говорить про його наявність у матеріалі цеоліту.

За результатами ВЕТ після модифікації цеоліту MnO_2 відбувається зменшення питомої поверхні цеоліту з 218,752 до 210,345 $\text{м}^2/\text{г}$ та загального об'єму пор з 0,227 до 0,198 $\text{см}^3/\text{г}$, що можна пояснити утворенням на поверхні цеоліту гідратованого MnO_2 . Крім того, надходження іонів калію з перманганату калію, що використовувався для отримання оксидно-марганцевого каталізатора, в канали цеоліту внаслідок їх високої селективності та значних розмірів також призводить до зменшення питомої поверхні та загального об'єму пор. Після термообробки (450 $^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин) також відбувається зменшення питомої поверхні модифікованого MnO_2 цеоліту майже в 3 рази до 71,823 $\text{м}^2/\text{г}$ та загального об'єму пор приблизно в 2,6 рази до 0,077 $\text{см}^3/\text{г}$ через видалення каркасоутворюючих молекул води та відповідне схлопування цеолітних каналів. Внаслідок незворотної кристалічної деструкції відповідно значна частина внутрішньої поверхні кліноптилоліту стає недоступною для адсорбції молекул азоту [16]. Також через втрату води гідратованим MnO_2 відбувається його фазовий перехід, та, відповідно, укрупнення мікрокристалічної структури цеоліту.

Відносно розподілу пор за розмірами, то для зразків модифікованого MnO_2 цеоліту без термообробки, модифікованого MnO_2 цеоліту після термообробки та цеоліту без термообробки середній радіус пор, обчислений за методом BJH, складає відповідно 1,538, 1,524 та 1,530 нм. Визначений за методом DFT радіус пор у всіх зразках становить 1,585 нм. Аналізуючи отримані дані можна сказати, що вибрані методи і моделі розрахунку дають дещо завищені приблизно в 3 рази результати порівняно з відомими підтвердженими розмірами каналів кліноптилоліту [17] через особливості геометрії перегинів двовимірної системи цеолітних каналів і специфіки будови молекул азоту.

За допомогою якісного рентгенофазового аналізу поверхні зразків каталізатора визначено фази октаедричних молекулярних сит, які складаються з піролюзиту кількістю 6 %, рамделліту – 51 %, ахтенскіту – 43 % (рис. 3, табл. 1). Використання в якості каталізатора діоксиду марганцю з структурами піролюзиту, рамделліту та ахтенскіту обумовлені тим, що це хімічно чисті та однорідні модифікації MnO_2 . Хімічна чистота обумовлена їх структурою, що в своїй основі складається з рутилоподібних ланцюгів MnO_6 -октаєдрів, кожен з яких має по два ребра, спільних із сусідніми октаєдрами. До того ж, в піролюзиті ланцюги одинарні, а у рамделліті та ахтенскіті – подвоєні, тому містять тільки катіони Mn^{4+} . Даний факт є підтвердженням стійкості каталізатора до отруєння, оскільки його ефективність обумовлена каталітичною дією Mn^{4+} відповідно до реакцій:

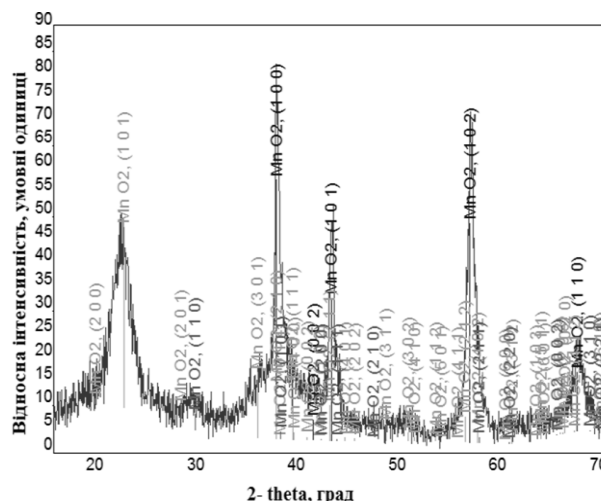
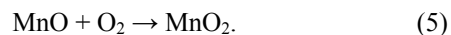
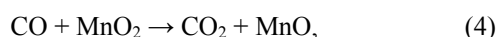


Рис. 3 – Результати рентгенофазного аналізу зразка порошку поверхні MnO_2 -каталізатора

Таблиця 1 – Фази MnO_2 у відповідності з 2-theta

№	2-theta, град.	Фази MnO ₂
1	18,4727	Рамсделліт γ -MnO ₂ (2,0,0)
2	21,73(9)	Рамсделліт γ -MnO ₂ (1,0,1)
3	37,21(4)	Ахтенскіт ε -MnO ₂ (1,0,0), рамсделліт γ -MnO ₂ (2,1,0), піролюзит β -MnO ₂ (1,0,1)
4	42,57(6)	Ахтенскіт ε -MnO ₂ (1,0,1), рамсделліт γ -MnO ₂ (2,1,1), піролюзит β -MnO ₂ (1,1,1)
5	56,33(4)	Ахтенскіт ε -MnO ₂ (1,0,2), рамсделліт γ -MnO ₂ (2,1,2), піролюзит β -MnO ₂ (2,1,1)
6	67,29(8)	Ахтенскіт ε -MnO ₂ (1,1,0), рамсделліт γ -MnO ₂ (4,1,2), піролюзит β -MnO ₂ (3,1,0)



Як видно з рис. 4, технічним рішенням проблеми очистки димових газів багатокамерних печей [19] для випалювання електродних заготовок від монооксиду вуглецю може бути розміщення у вогневих каналах 5 цих печей контейнерів з каталізатором у камерах, що підігріваються димовими газами. Контейнери повинні бути прямокутного перерізу, щоб унеможливити проходження газової суміші повз каталізатор.

Враховуючи результати досліджень газовиділення в печах випалювання ПрАТ «Український графіт», максимальне підвищення концентрації монооксиду вуглецю в димових газах зростає за температури 300–400 °С, тож контейнери слід розмішувати у вогневих каналах камер з відповідною температурою [18].

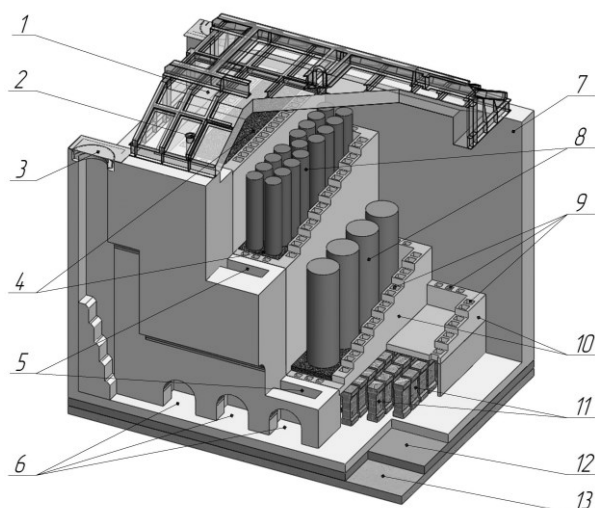


Рис. 4 – Камера печі випалу: 1 – склепіння; 2 – місце встановлення пальників; 3 – канал для відводу димових газів; 4 – пересипка; 5 – вогневі канали; 6 – вікна входу димових газів із попередньої камери; 7 – вогнетривка футерівка камери; 8 – вуглеграфітові заготовки; 9 – муфельні канали; 10 – касети; 11 – стовпчики подини касети; 12 – цегляна кладка; 13 – бетон

Висновки

У результаті проведених досліджень було розроблено конструктивне технічне рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів, яке включає розміщення контейнерів прямокутного перерізу з окисно-марганцевим каталізатором на основі цеоліту у вогневих каналах цих печей у камерах, що підігріваються димовими газами. Дане рішення було прийнято за умови високої ефективності окислення монооксиду вуглецю відхідних газів печей для випалювання та поліфункціональності при використанні в області екологічного каталізу. При цьому впровадження такого технічного рішення вимагає незначних в порівнянні з встановленням каталітичних реакторів матеріальних витрат на проведення процесу каталітичного окислення CO.

Список літератури

1. Курсов С. В. Монооксид углерода: физиологическое значение и токсикология. *Медицина неотложных состояний*. 2015. № 6 (69). С. 9–16.
2. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*. 2019. P. 97. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118838.
3. Статистичний збірник «Довкілля України за 2018 рік». Державна служба статистики України. Київ, 214 с.
4. Ivanenko O. Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix. *ScienceRise*. 2020. № 2. P. 26–38. doi: 10.21303/2313-8416.2020.001340
5. Екологічний паспорт Запорізької області за 2018 р. *Офіційний портал Міністерства енергетики та захисту довкілля України*. 173 с. URL: <https://menr.gov.ua/news/33529.html> (дата звернення: 30.07.2020).
6. Belokon K. V., Belokon Y. A., Kozhemyakin G. B., Matukhno E. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2016. 3. P. 87–94.
7. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers. 2012. 705 p.
8. Кораблев В. В., Чечевичкин А. В., Боричева И. К., Самонин В. В. Структура и морфологические свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2017. № 10 (1). С. 100–111. doi: 10.18721/JPM.10110.
9. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. № 2/6 (98). P. 43–50. doi: 10.15587/1729-4061.2019.162474.
10. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. № 55(16). P. 4443–4450. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04985.
11. Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers. 1983. № 15. 878 p.
12. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylechko V. O., Volkova V. Ya., Gryshchouk G. V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)–Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of metals and alloys*. 2011. 4 (3–4). P. 213–218.
13. Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит–клиноптилолит Сокирицкого месторождения (Закарпатье, Украина). *Mineralogical Journal*. 2010. № 32 (4). P. 12–22.
14. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Akseenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. № 18 (4). P. 1438–1440.
15. Мальований М. С., Ярема О. Р., Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому адсорбцією на природних цеолітах. *Вісник КНУТД*. 2010. № 6. С. 81–85.
16. Doebelin N., Armbruster T. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. № 61. P. 85–103.
17. Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite. *The American mineralogist*. 1968. № 53. P. 1120–1138.

18. Карвацкий А. Я., Лелека С. В., Пулинец И. В., Лазарев Т. В. Совершенствование регламентов обжига с учетом динамики газовыделения обжигаемых заготовок. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 6/5 (54). С. 42–45.
19. Riedhammer. Ring Pit Furnaces for Baking of high quality Anodes – an Overview, 15. URL: http://www.riedhammer.de/system/00/01/42/14219/633776329561250000_1.pdf (дата звернення: 30.07.2020).
- References (transliterated)**
1. Kursov S. V. Monooskid ugleroda: fiziologicheskoe znachenie i toksikologiya [Carbon monoxide: physiological significance and toxicology]. *Medicina neotlozhny'kh sostoyaniy [Emergency medicine]*, 2015, 6, no. 69, pp. 9–16.
2. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 97 p. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118838.
3. Statistical Yearbook «Environment Of Ukraine 2018» [Statistical collection "Environment of Ukraine for 2018"]. *State Statistics Service of Ukraine*. Kyiv, 2019, 214 p.
4. Ivanenko O. Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix. *ScienceRise*, 2020, no. 2, pp. 26–38, doi: 10.21303/2313-8416.2020.001340.
5. Environmental passport of Zaporizhzhia region for 2018 [Ecological passport of Zaporizhzhia region for 2018]. *Official portal of the Ministry of Energy and Environmental Protection of Ukraine*, 2019, 173 p. Available at: <https://menr.gov.ua/news/33529.html> (accessed 30.07.2020).
6. Belokon K. V., Belokon Y. A., Kozhemyakin G. B., Matukhno E. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2016, no. 3, pp. 87–94.
7. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers, 2012, 705 p.
8. Korabev V. V., Chechevichkin A. V., Boricheva I. B., Samonin V. V. The structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide [Struktura i morfologicheskie svoystva klinoptilolita, modifizirovannogo dioksidom margancza]. *SPbPU Journal – Physics and Mathematics*, 2017, no. 10(1), pp. 100–111, doi: 10.18721/JPM.10110
9. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019, no. 2/6 (98), pp. 43–50, doi: 10.15587/1729-4061.2019.162474.
10. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, no. 55 (16), pp. 4443–4450, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04985.
11. Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers, 1983, no. 15, 878 p.
12. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylychko V. O., Volkova V. Ya., Gryshchouk G. V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)–Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of metals and alloys*, 2011, no. 4 (3–4), pp. 213–218.
13. Grechanovskaya E. E. Metrika elementarnoy yacheyki i Si/Al-otnosheniye v tseolitakh ryada geylandit — klinoptilolit Sokirmitzskogo mestorozhdeniya (Zakarpatt'e, Ukraina) [Unit cell metric and Si / Al-ratio in zeolites of the heulandite – clinoptilolite series of the Sokirnytsya deposit (Transcarpathia, Ukraine)]. *Mineralogical Journal*, 2010, no. 32(4), pp. 12–22.
14. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Akseenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, no 18 (4), pp. 1438–1440.
15. Malovanyy M., Yarema O., Sakalova G., Vasylynych T. Leather wastewater treatment from chromium ions by adsorption on natural zeolites. *Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design*, 2010, no 6, pp. 81–85.
16. Doebelin N., Armbruster T. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, no. 61, pp. 85–103.
17. Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite. *The American mineralogist*, 1968, no. 53, pp. 1120–1138.
18. Karvackii A. Ya., Leleka S. V., Pulinec I. V., Lazarev T. V. Sovershenstvovanie reglamentov obzhiga s uchetom dinamiki gazovy'deleniya obzhigaemy'kh zagotovok [Development of burning regulations take into account the dynamics of gas emission of burning blanks]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2011, no. 6/5 (54), pp. 42–45.
19. Riedhammer. Ring Pit Furnaces for Baking of high quality Anodes – an Overview, 15. Available at: http://www.riedhammer.de/system/00/01/42/14219/633776329561250000_1.pdf (accessed 30.07.2020).

Відомості про авторів (About authors)

Іваненко Олена Іванівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0001-6838-5400; e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

Olena Ivanenko – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-6838-5400; e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

Гомеля Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0003-1165-7545; e-mail: m.gomelya@kpi.ua

Nikolai Gomelya – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-1165-7545; e-mail: m.gomelya@kpi.ua

Панов Євген Миколайович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-4885-2777; e-mail: panov@rst.kpi.ua

Yevgen Panov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of Chemical, Polymeric and Silicate Mechanical Engineering, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-4885-2777; e-mail: panov@rst.kpi.ua

Оверченко Тетяна Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», старший викладач кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-5883-6228; e-mail: overchenko.tanya@gmail.com

Tetyana Overchenko – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Lecturer, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5883-6228; e-mail: overchenko.tanya@gmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М., Оверченко Т. А. Технічні рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: *Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 45-52. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07.

Please cite this article as:

Ivanenko O., Gomelya N., Panov Ye., Overchenko T. Technical solutions for reducing emissions of carbon monoxide with flue gases of furnaces for baking electrodes. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 45-52, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Іваненко Е. И., Гомеля Н. Д., Панов Е. Н., Оверченко Т. А. Технические решения по снижению выбросов монооксида углерода с димовыми газами печей для обжига электродов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: *Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 45-52. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07.

АННОТАЦІЯ Показано, що попадання около 1,7611 млн тонн в год ядовитого монооксида углерода в атмосферу України представляє серйозну проблему, которая должна решаться на уровне промышленных предприятий. Обоснована необходимость разработки технических решений по снижению выбросов монооксида углерода дымовых газов производства электродов, образующихся главным образом в печах для обжига. Определено, что необходимыми условиями для выбора катализатора окисления монооксида углерода является дешевизна, доступность, распространенность в Украине, высокие эксплуатационные характеристики и полифункциональность с точки зрения экологического катализа, обеспечивая принципиально безотходную экологически чистую технологию. При этом требованием к размещению контейнеров с катализатором является их расположение непосредственно в камерах печи для обжига электродов, что обеспечивает незначительные материальные затраты на проведение процесса каталитического окисления СО. Доказано, что, учитывая адсорбционные свойства цеолитов-клиноптилолитов Сокирицького месторождения Закарпатской области Украины и возможность их практического применения в промышленных масштабах, использование данных природных материалов с целью решения экологических проблем является актуальным и не вызывает сомнения. В результате проведения исследования процесса окисления СО в созданной лабораторной установке было определено, что для достижения 100% -ной конверсии монооксида углерода при температуре 390 °С необходимо применять окисно-марганцевый катализатор 30:70 (30 % SiO_2 +70 % MnO_2) на основе цеолита. Вместе с тем, большинство преимуществ для использования имеет окисно-марганцевый катализатор на основе цеолита, при применении которого степень превращения СО составляет 92,8 %. Данный вывод обоснован не только возможностью получения катализатора без предварительной обработки цеолита, даже из отработанных сорбентов очистки марганецсодержащей природной воды, которая присуща Украине, но и не токсичностью в случае захоронения или хранения на свалках, так как компоненты катализатора имеют природное происхождение. Определено содержание основных элементов окисно-марганцевого катализатора на основе цеолита микрорентгеноспектральным анализом шлифа образца. Рассчитано его удельную поверхность, общий объем пор и распределение пор по размеру с помощью адсорбционных данных, полученных низкотемпературными методами адсорбции / десорбции азота, с использованием методов Бруннера-Эммета-Теллера, Барретта-Джойнера-Халенды и теории функциональной плотности. Путем качественного рентгенофазового анализа определены фазовый состав и структура поверхности катализатора. Разработано техническое решение по снижению выбросов монооксида углерода с димовыми газами печей для обжига электродов, которое включает размещение контейнеров прямоугольного сечения с окисно-марганцевым катализатором на основе цеолита в огневых каналах этих печей в камерах, подогреваемых димовыми газами.

Ключевые слова: монооксид углерода; димовые газы; выбросы; катализатор; окисление; конверсия; многокамерные печи

Надійшла (received) 01.09.2020

УДК 637.5

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.08

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ЗБАГАЧЕННЯ НАПІВФАБРИКАТІВ

Р. В. КУЩ*, О. А. ТОПЧІЙ

кафедра технології м'яса і м'ясних продуктів, НУХТ, Київ, УКРАЇНА
*e-mail: ruslanakushch@gmail.com

АНОТАЦІЯ У статті наведено результати дослідження можливості використання створеної композиційної суміші з лляного, рисового та ячмінного борошна у технології посічених напівфабрикатів. Для досягнення цієї мети вивчили обрані види борошна, обґрунтували співвідношення компонентів для створення суміші та дослідили якісні показники посічених напівфабрикатів виготовлених з її використанням. Вивчення функціонально-технологічних властивостей обраних культур, необхідне для оцінки можливості їх використання в м'ясних системах. Згідно отриманих даних подрібнене насіння усіх зразків володіє високими функціонально-технологічними властивостями. Білкові комплекси мають достатньо високу гідрофільність, що дозволяє формувати гелі, утворювати емульсії, поглинати воду і жири. Висока жирутримуюча здатність білків забезпечує ніжну і однорідну текстуру виробів, виключає відділення жиру, деформацію виробів, зменшує втрати під час термообробки. Розробка м'ясних продуктів які містять рослинні білки забезпечує максимальне використання тваринних і рослинних ресурсів, а також сприяє створенню рецептур і технологій одержання збалансованих продуктів харчування. Запропоновано удосконалення технології та розширено асортимент посічених напівфабрикатів з заміною м'ясної сировини на гідратовану композиційну суміш лляного, ячмінного та рисового борошна в кількості 15-30%. Удосконалена технологія виробництва посічених напівфабрикатів відрізняється тим, що додатково перед перемішування композиційну суміш лляного, ячмінного та рисового борошна гідратують у воді температурою 10...12° С (гідромодуль 1 :4) протягом 3...5 хв. Також окремо готується купаж рослинних олій. Далі гідратоване борошно та купаж рослинних олій подають на приготування фаршу, з наступним формуванням, паніруванням та заморожуванням за традиційною технологією. Застосування нем'ясних білкових харчових інгредієнтів рослинного походження дозволяє істотно підвищити економічні показники виробництва в результаті зниження вартості вихідної сировини й збільшення рентабельності виробництва продукції, найбільш раціонально використовувати м'ясну сировину, знизити втрату маси готових продуктів після технологічної обробки, підвищити обсяг випуску та розширити асортименти високоякісних продуктів харчування.

Ключові слова: посічені напівфабрикати; композиційна суміш; дослідження; сировина; зразок; якість; удосконалення технології

PROSPECTS OF USING VEGETABLE RAW MATERIALS FOR ENRICHMENT OF SEMI-FINISHED PRODUCTS

R. KUSHCH*, O. TOPCHII

Department of Meat and Meat Products Technology, student of the Department of Meat and Meat Products Technology, Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT The article presents the results of the study of the possibility of using the created composite mixture of flax, rice and barley flour in the technology of cut semi-finished products. To achieve this goal, we studied the selected types of flour, substantiated the ratio of components to create a mixture and investigated the quality of cut semi-finished products made using it. Study of functional and technological properties of selected crops, necessary to assess the possibility of their use in meat systems. According to the obtained data, the crushed seeds of all samples have high functional and technological properties. Protein complexes have a sufficiently high hydrophilicity, which allows to form gels, form emulsions, absorb water and fats. High fat-retaining ability of proteins provides gentle and homogeneous texture of products, excludes separation of fat, deformation of products, reduces losses during heat treatment. The development of meat products containing plant proteins ensures the maximum use of animal and plant resources, as well as contributes to the creation of recipes and technologies for balanced food. The improvement of technology is offered and the range of cut semi-finished products with replacement of raw meat by hydrated composite mixture of flax, barley and rice flour in the amount of 15-30% is expanded. The advanced technology of production of chopped semi-finished products differs in that before mixing the composite mixture of flax, barley and rice flour is hydrated in water at a temperature of 10... 12 ° C (hydromodule 1: 4) for 3... 5 minutes. A blend of vegetable oils is also prepared separately. Then the hydrated flour and a blend of vegetable oils are served for the preparation of minced meat, followed by molding, breading and freezing according to traditional technology. The use of non-meat protein food ingredients of plant origin can significantly increase the economic performance of production by reducing the cost of raw materials and increase the profitability of production, the most rational use of raw meat, reduce weight loss of finished products after processing, increase production and expand the range high quality food.

Keywords: chopped semi-finished products; composite mixture; research; raw materials; sample; development; improvement

Вступ

На сьогодні актуальним залишається питання підвищення рівня білкового забезпечення в харчуванні, адже білок відповідає за нормальний

розвиток і функціонування людського організму, є незамінним джерелом амінокислот, виконує роль будівельного матеріалу в процесі розвитку клітин і обміну речовин [1].

Зростаючий рівень життя населення, в умовах дефіциту білків тваринного походження, обумовив інтенсивний розвиток технології м'ясопродуктів, завдяки оптимальному комбінуванню як м'ясних, так і нем'ясних (насамперед рослинних) білоквмісних харчових компонентів для одержання високоякісних і біологічно повноцінних виробів [2].

Такий напрям потребує розробки технологій зазначених інгредієнтів, дослідження їх функціональних властивостей і механізмів взаємодії з м'ясними системами, складання рецептур м'ясних і м'ясомісних продуктів, що включають інгредієнти рослинного походження з високим вмістом білка, розробки технології та способів їх внесення [3,4]. Застосування нем'ясних білкових харчових інгредієнтів рослинного походження дозволяє істотно підвищити економічні показники виробництва в результаті зниження вартості вихідної сировини й збільшення рентабельності виробництва продукції, найбільш раціонально використовувати м'ясу сировину, знизити втрату маси готових виробів після технологічної обробки, підвищити обсяг випуску та розширити асортименти високоякісних продуктів харчування.

Перспективною є можливість використання в складі м'ясних і м'ясомісних продуктів зернових культур завдяки їх високій харчовій цінності й функціонально-технологічним властивостям. Ці культури є джерелом харчових волокон і значною мірою сприяють підвищенню опірності організму людини шкідливому впливу навколишнього середовища [5]. Зерно містить майже всі основні речовини, необхідні для нормальної життєдіяльності людини. Відомо, що борошно із зерна круп'яних культур володіє високопоживними фізіолого-біохімічними властивостями.

Тому, удосконалення технології посічених напівфабрикатів з використанням композиційних сумішей лляного, ячмінного та рисового борошна для розширення асортименту повноцінних продуктів харчування на м'ясній основі залишається актуальним напрямом.

Мета роботи

Метою роботи було створення композиційної суміші лляного, ячмінного та рисового борошна; розширення асортименту та удосконалення технології посічених напівфабрикатів із її використанням.

Відповідно до поставленої мети проаналізовано фізико-хімічні властивості та амінокислотний склад лляного, ячмінного, рисового борошна, обґрунтовано їх вибір для створення композиційних сумішей; розроблено рецептури посічених напівфабрикатів та проведено оцінку впливу композиційних сумішей на якісні показники і безпеку готових виробів.

Виклад основного матеріалу

До продуктів функціонального харчування відносяться продукти із заданими властивостями в

залежності від мети їх застосування. В основному це зменшення або збільшення частки визначених складових їжі (білка, амінокислот, ліпідів, вітамінів, мікро- і макроелементів, харчових волокон і т. д.) [6]. Найбільш актуальними проблемами в харчуванні населення України є дефіцит білку, нестача мікронутрієнтів (вітамінів, мінеральних речовин, поліненасичених жирних кислот тощо), незбалансованість раціону за основними харчовими речовинами та енергією.

За останні роки значно розширився асортимент м'ясних продуктів, у рецептурі яких використовуються різні інгредієнти нем'ясного походження.

Використання в технології комбінованих м'ясних виробів продуктів переробки зернових культур, які забезпечують високу харчову й біологічну цінність виробу, сприяють підвищенню гнучкості рецептур, стійкому й рівномірному розподілу інгредієнтів, мінімізації втрат у процесі виробництва, що, в остаточному підсумку, приводить до створення продукту стабільної якості [7].

Ляне борошно, як функціональний компонент, вводиться в рецептури м'ясних та м'ясомісних продуктів. Воно характеризується високим вмістом білка, тривалим терміном зберігання, поліпшеними смаковими якістьями [8,9].

У складі насіння льону виявлено значну кількість білка (близько 25 %), жиру (30-48 %), яке містить 35-45 % гліцеридів лінолевої кислоти, 25-35 % лінолевої, 15-20 % олеїнової кислот та незначну кількість гліцеридів пальмітинової та стеаринової кислот. У насінні льону містяться три види цінних поліненасичених жирних кислот (ω -3, ω -6 і ω -9), що в три рази більше, ніж в рибиному жирі [10].

Однією з найбільш популярних в світі й другий культурі по обсягу виробництва зернових є крупа з рису. Рисове зерно містить повноцінний білок (7-10%), крохмаль (66-70%) [11].

Білок рису відрізняється гарною збалансованістю амінокислотного складу. Рисове зерно містить повноцінний білок і має високу здатність до набрякання що використовується у виробництві м'ясопродуктів для зменшення втрат при тепловій обробці [12].

Недостатньо вивчено можливість використання у виробництві м'ясних і м'ясомісних продуктів ячмінного борошна, хоча ячмінь - одна із широко розповсюджених сільськогосподарських культур. Він має досить збалансований хімічний склад, багатий вітамінами (РР, Е, К, групи В) і мінеральними речовинами. Ячмінь містить важливі по амінокислотному складу білки (не збалансовані лише по лізину й треоніну), багатий активними ферментами (амілаза, протеаза, пероксидаза). Ліпіди ячменю містять значну кількість ненасичених жирних кислот [13].

Обговорення результатів

У технологічній практиці особливо важливу роль відіграє реологічна властивість білкових препаратів - структуроутворення. Всі білки і білкові продукти мають в тій чи іншій мірі здатність «зв'язування» води. Так як білкові молекули концентратів і ізолятів містять експоновані полярні бічні ланцюги, то вони схильні поглинати воду і затримувати її в готових м'ясних продуктах. Утримання вологи білками є дуже важливим фактором для збереження якості обробленої м'ясної системи.

Значна кількість білка, який міститься в лляному, рисовому та ячмінному борошні, дозволяє використовувати даний продукт як добавку у м'ясні вироби для підвищення харчової цінності продукту.

На основі розрахункового методу складено наступні рецептури суміші лляного, рисового та ячмінного борошна в співвідношенні наведеному в табл. 1.

Таблиця 1 – Рецептури композиційної суміші

Зразки	Вміст лляного борошна, %	Вміст ячмінного борошна, %	Вміст рисового борошна, %
№1	20	40	40
№2	40	20	40
№3	40	40	20

Підвищення функціональної властивості насіння проводили шляхом подрібнення сировини. Розміри частин подрібненої сировини знаходилися в діапазоні 800 - 350 мкм. Найбільше значення ВУЗ та ЖУЗ мають зразки з найбільш високим ступенем подрібнення. При подрібненні до величини 350 мкм ВУЗ становить 4,35 г Н₂О/г, максимальне значення ЖУЗ – 2,35 г жиру/г.

З метою встановлення оптимальних умов підготовки композиційної суміші приводили її гідратацію 4 частинами води і витримували при кімнатній температурі 20 °С, визначаючи в'язкість системи через кожні 10 хв. Тривалість витримки гелю при температурі 20 °С можна обмежити 30 хв, що і прийнято за оптимальні умови, так як в подальшому зміцнення структури не відбувалося.

Враховуючи, що композиційна суміш розроблена як багатофункціональна, яка впливає на харчову та біологічну цінність м'ясних продуктів, було досліджено її хімічний (волога-8-12%, білку – 20-24%, жиру - 2-4%), амінокислотний і вітамінний склад.

Одним з найбільш важливих показників, за яким визначають можливість використання будь-якої добавки, є її органолептичні властивості, зумовлені особливостями складу. Інгрєдєнти, які надають виробам специфічний запах і смак, а також

небажаний колір, не можуть бути використані у виробництві м'ясних продуктів. Дослідження показали, що смако-ароматичні особливості композиційної суміші, як і кожного її інгрєдєнта, досить виражені, проте при певній концентрації не впливають на погіршення органолептичних показників готових виробів.

Відомо, що білки насіння злакових характеризуються високим вмістом і різноманітністю незамінних амінокислот. Дослідження білових продуктів отриманих при переробленні ячмінного, рисового та лляного зерна викликає зацікавленість завдяки їх функціональних властивостей: волого-, жируотримуючої та емульгуючої здатності.

Проте, харчова цінність білка визначається не тільки наявністю в ньому всіх незамінних амінокислот. Білок буде повноцінним, якщо всі амінокислоти в ньому представлені в оптимальній для нормального життєдіяльності організму кількості і співвідношенні. Результати амінокислотного скору дослідної добавки наведено на рис.1.

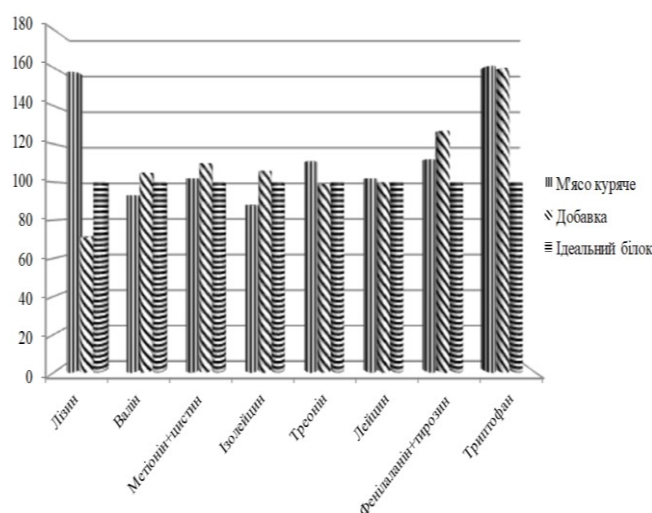


Рис.1 – Амінокислотний скор (%) добавки, курятини та «ідеального білку»

Лімітуючою амінокислотою білка композиційної суміші є лізин, що властиво білкам обраного насіння. Нівелювання даного недоліку можливе шляхом комбінування добавки з білками тваринного походження, зокрема з м'ясом курятини. Взаємне доповнення амінокислотного складу рослинних і тваринних білків дасть можливість збалансувати білок, наблизивши біологічну цінність комбінованих продуктів до такої, що відповідає потребам організму.

Білкові речовини й клітковина в складі борошна володіють високою адсорбуючою й вологозв'язуючою здатністю, що сприяє підвищенню пластичності фаршу, здатності створювати білково-жирові емульсії. Кращими показниками вологоутримуючої здатності володіє зразок №2 (на

10,4% вище зразка №3, та 16% - зразка №1), який містить менше ячмінного борошна.

Практична доцільність застосування рослинних білків визначається не тільки необхідністю підвищення рівня сумарно споживчого білку, поліпшення його якості, але і направленим регулюванням властивостей фаршевої системи, яка містить як м'ясо та і рослинну сировину.

При розробці рецептур посічених напівфабрикатів керувались наявністю м'ясної сировинної бази, доступністю і економічною доцільністю використання гідратованих сумішей лляного, ячмінного та рисового борошна з додаванням купажованих рослинних олій.

Розроблено рецептури посічених напівфабрикатів на основі м'яса птиці із використанням суміші лляного, ячмінного та рисового борошна, що входили до складу в кількості 15...30 %. В якості основної сировини у рецептурах посічених напівфабрикатів використовували куряче м'ясо, яйця курячі, суміш гідратованого лляного, ячмінного та рисового борошна. Дана сировина забезпечує дієтичність продукту, збалансовує виробу за амінокислотним складом. Також в рецептуру дослідних зразків входили такі інгредієнти, як морква, цибуля. Внесення купажованої рослинної олії дозволяє збалансувати продукт за жирнокислотним складом [14].

Удосконалена технологія виробництва посічених напівфабрикатів відрізняється тим, що додатково перед складанням фаршу композиційну суміш лляного, ячмінного та рисового борошна гідратують у воді температурою 10...12° С у співвідношенні 1:4 протягом 3...5 хв.

Спочатку в кутер наливають необхідну для гідратації борошна кількість води, вносять борошно і кутерують протягом 3-5 хв. Далі гідратоване борошно подають на приготування фаршу. На останньому етапі вносять жирову фазу (купаж рослинних олій) та емульгують ще 3-5 хв до утворення однорідної консистенції. Загальний час кутерування 6-10 хв. Після цього емульсію охолоджують до 10...12 °С. Фарш посічених напівфабрикатів готують в мішалці, послідовно в чашу мішалки вносять: обвалену, жиловану курятину; підготовлену емульсію; яйця, моркву та цибулю; сіль і спеції і перемішують 5-8 хв. Готовий для формування напівфабрикатів фарш завантажують в бункер автомату для формування котлет з наступним паніруванням та заморожуванням. На кінцевому етапі проводять пакування та реалізацію.

В результаті мікробіологічних досліджень визначено, що всі показники знаходяться в межах норми, МАФАНМ на тридцять добу при $t = -18...-20^{\circ}\text{C}$ становить $4,5 \times 10^4$ КУО, що підтверджує безпечність продукту.

Порівняльний аналіз одержаних результатів дозволяє зробити висновок, що виробу з додаванням суміші лляного, ячмінного та рисового борошна,

виготовлені за новою технологією, мають кращі органолептичні показники, ніж контроль.

Напівфабрикати з додаванням суміші лляного, ячмінного та рисового борошна відрізняються більш вираженим м'ясним смаком, ніжньою консистенцією та соковитістю, добре зберігають форму.

Висновки

В результаті досліджених органолептичних, хімічних та функціонально-технологічних властивостей лляного, ячмінного та рисового борошна розроблено композиційні суміші для використання в рецептурах посічених напівфабрикатів з метою підвищення харчової та біологічної цінності.

Встановлено, що заміна м'ясної сировини, на гідратовані композиційні суміші (1:4), в кількості до 30%, не знижує якісні показники готових виробів.

Всі розроблені рецептури збалансовані по амінокислотному складу, що дозволяє віднести дані виробу до повноцінних продуктів харчування. Використання композиційної суміші лляного, ячмінного та рисового борошна для удосконалення технології посічених напівфабрикатів є доцільним, оскільки забезпечує отримання продукту з високою харчовою та біологічною цінністю, що дозволяє розширити асортимент посічених напівфабрикатів.

Список літератури

1. Шевченко І., Скочко А. Переваги використання білків у виробництві посічених напівфабрикатів. *Безпека харчових продуктів та навколишнього середовища*. 2018. 17 (3). С. 272-277.
2. Jailson Pereira, Guang-hong Zhou, Wan-gang Zhang. Effects of Rice Flour on Emulsion Stability, Organoleptic Characteristics and Thermal Rheology of Emulsified Sausage. *Journal of Food and Nutrition Research*. 2016. 4. 4. P. 216-222. doi: 10.12691/jfnr-4-4-4.
3. Suresh Ch. Assessment of functional properties of different flours. *African Journal of Agricultural Research*. 2013. 8. Iss. 38. P. 4849-4852. doi: 10.5897/AJAR2013.6905.
4. Савинок О. Н. Анализ разработок технологий мясных продуктов функционального назначения. *Мясной бизнес*. 2013. 4. С. 69-71.
5. Шевченко І., Поліщук Г., Котляр Є., Осмак Т., Скочко А. Перспективи використання кристалізуючого білково-полісахаридного складу для виробництва напівфабрикатів з подрібнених м'ясних продуктів. *Харчова наука та технології*. 2020. 14 (1). С. 135-142. doi: 10.15673/fst.v14i1.1642.
6. Клевцов К. М. Дослідження біохімічних і фізико-хімічних властивостей компонентів насіння льону. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2015. 4. С. 111-117.
7. Закотин В. Е. Использование злаковых культур в технологии мясopодуктов. *Материалы III международной конференции "Инновационные разработки молодых ученых – развитию агропромышленного комплекса"*: сборник научных трудов. Ставрополь: Ставропольский НИИЖК, 2014. С. 87-90.

8. Sadia C. M. Health Benefits and Nutritional Value of Flaxseed-a Review. *Indian journal of applied research*. 2016. 6(1). P. 243-245.
9. Добржицкий А. А., Евтушенко А. М., Крашенинникова И. Г. Применение льняной муки в качестве эмульгатора и загустителя пищевых эмульсий. *Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского. Пищевая промышленность*. 2012. 8. С. 61-62.
10. Kayla P., Sharma A., Court D. R. Flaxseed is a potential functional food source. *Journal of Food Science and Technology*. 2015. 52 (4). P. 57-71. doi: 10.1007/s13197-014-1293-y.
11. Srivastava Aishwarya, Verma Anisha. Nutritional composition of sunflower seeds flour and nutritive value of products prepared by incorporating sunflower seeds flour. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*. 2014. 3(3). P. 45-49.
12. Adeel A., Sohail A., Masud T. Characteristics and antibacterial study of pumpkin seed oil (Cucurbita Pepo). *Postcards about life sciences*. 2014. P. 53-64.
13. Pitchaporn W., Wanyo P., Chomnawang Ch., Siriamornpun S. Substitution of Wheat Flour with Rice Flour and Rice Bran in Flake Products: Effects on Chemical, Physical and Antioxidant Properties. *World Applied Sciences Journal*. 2009. 7(1). P. 49-56.
14. Цандекова О. Л., Неверова О. А. Порівняльна характеристика деяких показників поживної цінності зерна скоростиглих ячменів. *Зернове господарство*. 2008. 7. С.18- 20.
4. Savinok O. N. Analysis of development of technologies of meat products of functional purpose. *Meat business*, 2013, 4, pp. 69-71.
5. Shevchenko I., Polishchuk G., Kotliar Ye., Osmak T., Skochko A. Prospects of using the crystabilizing protein-polysaccharide composition to manufacture semi-finished chopped meat products. *Food science and technology*, 2020, 14(1), pp. 135-142, doi: 10.15673/fst.v14i1.1642.
6. Klevtsov K. M. Research of biochemical and physicochemical properties of flax seed components. *Bulletin of the Kherson National Technical University*, 2015, 4, pp. 111-117.
7. Zakotin V. E. The use of cereals in the technology of meat products. *Materials of the III international conference "Innovative developments of young scientists - the development of the agro-industrial complex": collection of scientific papers*. - Stavropol, 2014, pp. 87-90.
8. Sadia C. M. Health Benefits and Nutritional Value of Flaxseed-a Review. *Indian journal of applied research*, 2016, 6(1), pp. 243-245.
9. Dobrzhiitsky A. A., Evtushenko A. M., Krasheninnikov I. G. The use of flax flour as an emulsifier and thickener for food emulsions. *Moscow State University of Technology and Management. K.G. Razumovsky.- Food industry*, 2012, 8, pp. 61-62.
10. Kayla P., Sharma A., Court D. R. Flaxseed is a potential functional food source. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52 (4), pp. 57-71, doi: 10.1007/s13197-014-1293-y.
11. Srivastava Aishwarya, Verma Anisha. Nutritional composition of sunflower seeds flour and nutritive value of products prepared by incorporating sunflower seeds flour. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*, 2014, 3(3), pp. 45-49.
12. Adeel A., Sohail A., Masud T., Characteristics and antibacterial study of pumpkin seed oil (Cucurbita Pepo). *Postcards about life sciences*, 2014, pp. 53-64.
13. Pitchaporn W., Wanyo P., Chomnawang Ch., Siriamornpun S. Substitution of Wheat Flour with Rice Flour and Rice Bran in Flake Products: Effects on Chemical, Physical and Antioxidant Properties. *World Applied Sciences Journal*, 2009, 7(1), pp. 49-56.
14. Tsandekova O. L., Neverova O. A. Comparative characteristics of some indicators of the nutritional value of early ripening barley grain. *Grain economy*, 2008, 7, pp. 18-20.

References (transliterated)

Відомості про авторів (About authors)

Куш Руслана Вікторівна – студентка другого курсу магістратури, Національний університет харчових технологій, студентка кафедри технології м'яса і м'ясних продуктів; м. Київ, Україна; e-mail: ruslanakushch@gmail.com.

Ruslana Kushch – second-year master's student, National University of Food Technology, student of the Department of Meat and Meat Products Technology; Kyiv, Ukraine; e-mail: ruslanakushch@gmail.com.

Топчій Оксана Анатоліївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет харчових технологій, доцент кафедри технології м'яса і м'ясних продуктів; м. Київ, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4832-2709>; e-mail: oksanatopchii@ukr.net.

Oksana Topchii – candidate of Technical Sciences, Associate Professor, National University of Food Technologies, Associate Professor of Meat and Meat Products Technology; Kyiv, Ukraine; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4832-2709>; e-mail: oksanatopchii@ukr.net.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Куш Р. В., Топчій О. А. Перспективи використання рослинної сировини для збагачення напівфабрикатів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 53-58. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.08.

Please cite this article as:

Kushch R., Topchiiy O. Prospects of using vegetable raw materials for enrichment of semi-finished products. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 53-58, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.08.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кушч Р. В., Топчий О. А. Перспективы использования растительного сырья для обогащения полуфабрикатов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ».* Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 53-58. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.08.

АННОТАЦИЯ В статье наведено результат исследования возможности использования созданной композиционной смеси из льняной, рисовой и ячневой муки в технологии секущихся полуфабрикатов. Для достижения этой цели изучили выбранные виды муки, обосновали соотношение компонентов для создания смеси и исследовали качественные показатели секущихся полуфабрикатов изготовленных с ее использованием. Изучение функционально-технологических свойств избранных культур, необходимо для оценки возможности их использования в мясных системах. Согласно полученным данным измельченные семена всех образцов обладают высокими функционально-технологическими свойствами. Белковые комплексы имеют достаточно высокую гидрофильность, что позволяет формировать гели, образовывать эмульсии, поглощать воду и жиры. Высокая жиродерживающая способность белков обеспечивает нежную и однородную текстуру изделий, исключает отделение жира, деформацию изделий, уменьшает потери при термообработке. Разработка мясных продуктов, которые содержат растительные белки, обеспечивает максимальное использование животных и растительных ресурсов, а также способствует созданию рецептур и технологий получения сбалансированных продуктов питания. Предложено усовершенствование технологии и расширен ассортимент секущихся полуфабрикатов с заменой мясного сырья на гидратированную композиционную смесь льняной, ячневой и рисовой муки в количестве 15-30%. Усовершенствованная технология производства секущихся полуфабрикатов отличается тем, что дополнительно перед перемешивания композиционную смесь льняной, ячменной и рисовой муки гидратируют в воде температурой 10 ... 12 °С (гидромодуль 1: 4) в течение 3 ... 5 мин. Также отдельно готовится купаж растительных масел. Далее гидратированную муку и купаж растительных масел подают на приготовление фарша, с последующим формированием, панировкой и замораживанием по традиционной технологии. Применение немясных белковых пищевых ингредиентов растительного происхождения позволяет существенно повысить экономические показатели производства в результате снижения стоимости исходного сырья и увеличение рентабельности производства продукции, наиболее рационально использовать мясное сырье, снизить потерю массы готовых продуктов после технологической обработки, повысить объем выпуска и расширить ассортимент высококачественных продуктов питания.

Ключевые слова: рубленые полуфабрикаты; композиционная смесь; исследование; сырье; образец; разработка; усовершенствования

Надійшла (received) 03.09.2020

УДК 666.1.031

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.09

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕПЛОВИХ ПЕЧЕЙ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ОПТИЧНОГО ТА СПЕЦІАЛЬНОГО ФЛОАТ СТЕКОЛ

Д. В. ПЕТРОВ^{1*}, Л. Л. БРАГІНА¹, С. М. ЯЇЦЬКИЙ², С. О. РЯБІНІН¹

¹ кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

² ДП «Лисичанський скляний завод», м. Лисичанськ, УКРАЇНА

*e-mail: petrovdmityr@ukr.net

АНОТАЦІЯ Показана актуальність дослідження експлуатаційних характеристик вогнетривких матеріалів та конструктивних особливостей теплових агрегатів при виробництві оптичного та спеціального флоат-стекла. Проаналізовано сучасний стан теплових режимів ванних й регенеративних одnogоршкових печей та існуючі методи визначення їх слабких вузлів при взаємодії розплавів скла з вогнетривкими футерівками. Для цього було використано найсучасніше діагностичне обладнання. Встановлено характер руйнування бадделейто-корундових вогнетривів у скловарної печі при виробництві листового флоат-скла за довготривалий період із використанням петрографічних досліджень. Наведено одержані статистичні дані щодо впливу різних типів сировини, що входить до складу вихідних шихт, на фізичне руйнування поверхні вогнетривів. Із урахуванням зміни складу стекла у результаті їхньої взаємодії з поверхнею вогнетривів запропоновано математичне корегування типу та вмісту сировинних компонентів для отримання скла високої якості з необхідними експлуатаційними та оптичними параметрами. Доказано важливість урахування допусків на теплове розширення при капітальному ремонті регенеративної горшкової печі. Виявлено вплив ходу полум'яного потоку на ефективність роботи печі, на основі чого перероблено конструктив газівих вікон. Досліджено залежності корозії стін варильного басейну від температури в найбільш агресивних зонах ванної печі. Визначено основні типи оптичних стекла за хімічним складом, які є найбільш агресивними до пічного середовища. У зв'язку з впливом на характер руйнування вогнетривів скла в залежності від його хімічного складу, встановлено необхідне розміщення температурних датчиків для коректного аналізу теплових навантажень на вогнетривкі матеріали. Здійснено модифікацію регенераторної горшкової печі для ефективного та економічного виробництва скла. Наведено результати промислових випробувань та впровадження розроблених методів виробництва високоякісних оптичного та спеціального флоат-стекла із урахуванням підвищення терміну експлуатації. Визначено перспективні напрямки розвитку даної тематики.

Ключові слова: оптичне скло; спеціальне флоат-скло; регенеративні печі; технологічні режими виробництва; експлуатаційні властивості вогнетривів; керамічні ємності; освітлення та гомогенізація; промислова діагностика

INVESTIGATION OF OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF FURNACES FOR OPTICAL AND SPECIAL FLOAT GLASSES PRODUCTION

D. PETROV¹, L. BRAGINA¹, S. YAITSKY², S. RYABININ¹

¹ Department of ceramic, refractories, glass and enamels technology, National Technical University "Kharkiv Politechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

² SE Lisichansky glass factory, Lisichansk, UKRAINE

ABSTRACT The relevance of the study of the performance characteristics of refractory materials and the constructive features of thermal units the design in the production of optical and special float glasses was shown. The current state of the thermal regimes of baths and regenerative furnaces and the existing methods for determining the weak nodes of thermal furnaces were analyzed. For this goal the modern diagnostic equipment was used. The nature of the destruction of baddeleyite-corundum refractories of a glass-melting furnace during the production of sheet float glass for a long time has been established by using the results of petrographic studies. Statistical data on the influence of raw materials which are part of the source charges on the physical destruction of the refractory surface are presented. It was found that the composition of the glass affects the nature of the destruction of refractory materials. The importance of taking into account the tolerances for thermal expansion during the overhaul of a regenerative pot furnace has been proved. The influence of flame flow on the efficiency of the furnace is revealed. For this aim the design of the gas windows has been redesigned. The dependences of the corrosion of the bath walls on temperature in the most aggressive zones of the bath furnace have been investigated. The main types of optical glasses by chemical composition, which are the most aggressive to the furnace environment, were determined. In addition to the chemical composition of glass, technological modes of its production are also important. An important point is the placement of temperature sensors for the correct analysis of thermal loads on refractory materials. Modification of the regenerative furnace was carried out for further efficient and economical glass production. The results of industrial tests and implementation of the developed methods for the

production of high-quality optical and special float glasses, taking into account the increased service life were presented. The main and perspective directions for the development of this topic have been determined.

Keywords: optical glass; special float-glass; regenerative furnaces; technological modes of production; operational properties of refractories; ceramic containers; fining and homogenization; industrial diagnostics

Вступ

Виробництво оптичного скла, як і спеціального флоат-скла, є тривалим трудомістким процесом, до якого висувається ряд жорстких вимог. Ці вимоги стосуються як чистоти сировинних матеріалів та режимів виробництва, так і експлуатаційних властивостей печей, в яких ці стекла виробляються [1,2]. Для виробництва оптичних стекол застосовують регенеративні горшкові та індукційні печі [3], а для флоат-стекол – ванні регенеративні [4]. Одним із головних факторів ефективності виробництва стекол із збереженням якості продукції підприємства є визначення експлуатаційних параметрів вогнетривких матеріалів, а також конструктивних особливостей теплових печей.

Особливе значення для забезпечення високої якості скляної продукції мають склад, властивості і стан вогнетривів, які перебувають в безпосередньому контакті з робочими середовищами в скловарній печі або в керамічній ємності [5].

Поряд із вогнетривами, розташованими у зоні варіння, великий вплив на якість скла має складна конфігурація зазначених виробів, особливо у продуктивній частині, до яких пред'являються високі вимоги як за експлуатаційними характеристиками, так і за формою і розмірами [6]. Найбільш важлива з цих вимог – значна корозійна стійкість до розплаву скла, або так звана склостійкість, яка характеризується швидкістю розчинення вогнетриву в скломасі [7]. Вона залежить від багатьох факторів: хімічного і мінерального складу і структурних особливостей вогнетривів, хімічного складу та в'язкості скломаси, величини її поверхневого натягу на межі з вогнетривковою футерівкою і т. д. [8].

При виробництві оптичного скла має місце руйнування керамічної ємності та мішалки розплавом скла. Оскільки такі стекла мають широкий спектр марок за своїм хімічним складом (свинцеві, силікатні, фосфатні та ін.), наслідки та характер руйнування також може бути різним. Це також пов'язано із особливостями технології їх виробництва [9]. Всі ці фактори впливають як на якість скла, так і строк експлуатації печі. Також важливою проблемою є вдосконалення конструктиву та модернізація регенеративних горшкових печей для більш ефективного їх використання [10].

Таким чином, технологія оптичного та спеціального флоат-скла складається із багатьох етапів та залежить від багатьох факторів й параметрів, одними з яких є характеристики вогнетривких матеріалів – головної складової конструктивів печей. Однак у багатьох випадках не враховується їхне зношування внаслідок взаємодії з розплавом скла, яке

суттєво впливає на часткову зміну хімічного складу скла, а також на довготривалість роботи печей.

Мета роботи

Мета роботи полягала у дослідженні експлуатаційних характеристик вогнетривів скловарних печей для модернізації технологічних режимів та в кінцевому підсумку – збільшенню строку придатності теплових агрегатів зі збереженням якості скла.

Основні результати та їх обговорення

Виробництво спеціального флоат-скла. В реальних умовах найбільш вразливими до руйнування є окремі елементи кладки скловарної ванної печі. Практика їх експлуатації свідчить, що до вказаних елементів відносяться: головне склепіння, влети пальників, підвісні стіни продуктивної частини печі, склепіння регенераторів; периметр конфорки і дно басейну; насадки регенератору. Вразливими ділянками варильної частини є головне склепіння скловарної печі, підвісні стіни варильної частини та вліт горілки. Основною причиною корозії цих ділянок є результат розпилювання та випаровування шихти, а також термічне навантаження під дією полум'я [11]. Головною проблемою бокових стін варильної частини є сильна корозія внаслідок агресивного середовища, що утворюється на межі фаз газ-склорозплав. Руйнування насадок регенератора утворюється внаслідок високого температурного навантаження, різкої зміни температур та значного навантаження в результаті змінення окисно-відновного середовища.

У даній роботі аналіз стану вогнетривких матеріалів кладки печі був проведений з урахуванням її характеристик, параметрів технологічного режиму варки і конкретних умов експлуатації. Тип печі – регенеративна, з поперечним напрямком полум'я; продуктивність – 350 т скломаси на добу; паливо – природний газ; коефіцієнт надлишку повітря – $\alpha = 1,02-1,05$ в зоні 1-ої і 2-ої пари пальників, $\alpha = 1,2-1,6$ в зоні 3-ої – 5-ої пари пальників; питоме вироблення скломаси з 1 м² опалювальної частини печі – 1950-2000 кг/м²; максимальна температура – 1595-1600 °С. Матеріал стін варильного басейну – плавленолітій баделейтові вогнетриви Бакор 33 і Бакор 36. Матеріал підвісних стін басейну – бакор і динас, склепіння – динас, насадок регенератора – циркон, периклаз і хромомагніт. Інтенсивність повітряного обдування зовнішніх стін варильного басейну – 0,9–1,0 м³/с на 1 м кладки.

Для дослідження були обрані зразки бакорових вогнетривів з трьох різних зон стін варильного

басейну ванної печі. Встановлено, що після її півторарічної експлуатації вогнетриві стін варильного басейну в найбільшій мірі зазнали корозії в зоні максимальних температур (четверта пара пальників), де вихідна товщина бруса 250 мм зменшилася до 100 мм, в меншій мірі під першим вльотом пальника – до 150 мм і по всьому периметру конфорок до 160–180 мм (рис.1).

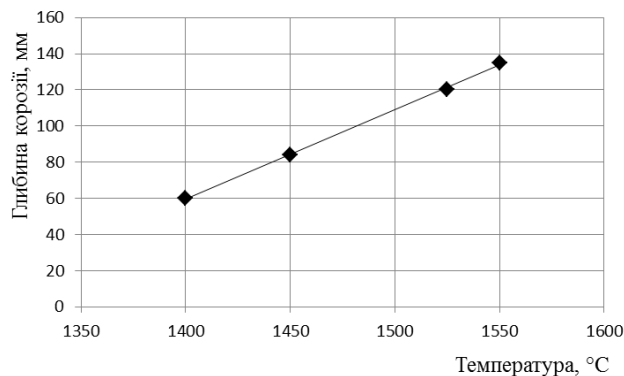


Рис. 1 – Графік залежності корозії стін варильного басейну від температури в продуктивній частині печі

Специфічні особливості руйнування бакорових вогнетривів підвісних стін продуктивної частини проявилися в утворенні потужного граничного реакційного шару завтовшки $\approx 20\text{--}30$ мм внаслідок агресивного впливу летких компонентів шихти і розплаву, особливо в зоні варильного басейну, вльотах пальників і безпосередньо – від завантажувальної кишені до 3-ї пари пальників (рис. 2).

В інших секціях внутрішня поверхня склепіння практично не зазнала істотних змін, за винятком оплавлення вогнетривів на окремих ділянках. Для більш детального аналізу було проведено петрографічні дослідження.

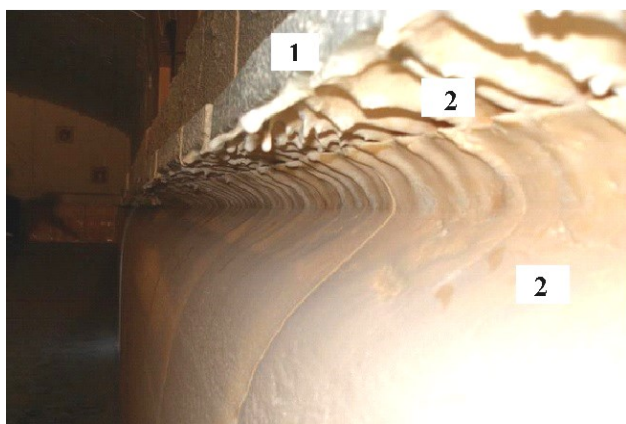


Рис. 2 – Роз'їдання розплавом скла полісадного бруса варильного басейну: 1 – незмінна частина вогнетриву; 2 – роз'їдена частина вогнетриву

Ці дослідження показали (рис. 3), що в зразках бадделеїто-корундових вогнетривів у процесі служби утворилися зони: найменш змінена, робоча (реакційна) і скоринка зі скла на поверхні зразків. Найменш змінена зона зразків складається з таблічатих, смуговидних, часто субпаралельних виділень спільної кристалізації (застиглий евтектичних розплав) корунду і бадделеїту різної довжини і ширини, а також склофази в проміжках між бадделеїто-корундовими виділеннями.

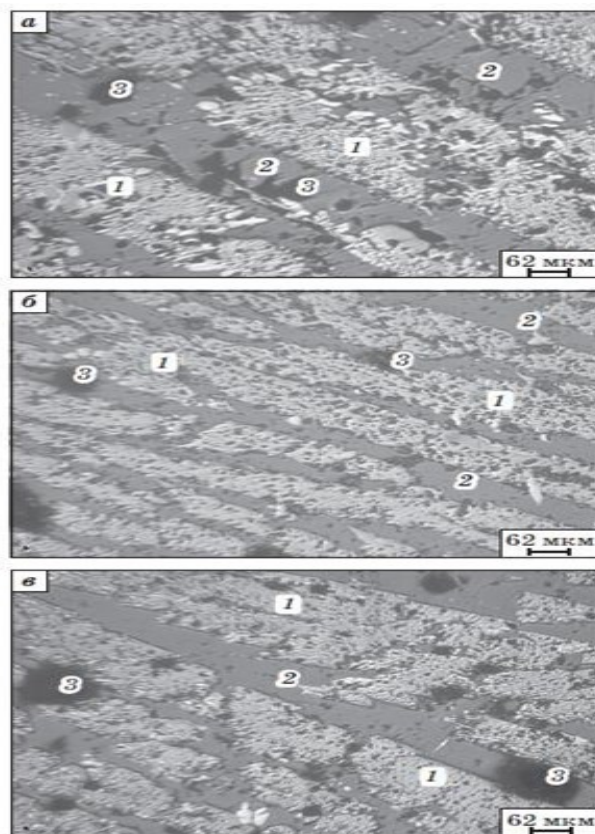


Рис. 3 – Загальна структура найменш зміненої зони бадделеїто-корундових зразків (1 – корунд + бадделеїт, 2 – склофаза, 3 – пори та тріщини)

Бадделеїт спостерігається у вигляді зерен (кристалів) ізометричної (округлої), витягнутої (овальної) і неправильної форми, розподілених серед коротко-призматичних й ізометричних кристалів корунду. Склофаза безбарвна з показником світлопереломлювання $N \approx 1,500\div 1,510$, що також має вигляд подовжених смуговидних виокремлень. Пори у найменш зміненій зоні ізометричні неправильної форми в склофазі та у виокремленнях спільної кристалізації (в декілька меншій кількості). Контакти всіх фаз щільні, лише зрідка на контакті склофаза – бадделеїт+корунд відзначаються тріщини.

Виробництво оптичного скла. Головним тепловим агрегатом багатотоннажного виробництва оптичного скла є горшкова регенераторна піч. Основними її елементами є робоча зона та

регенератори. До робочої зони входять: звід, камера печі, кухня (оглядове вікно) та загрузочний отвір. Внутрішня частина робочої зони викладена з динасу, оскільки цей матеріал має велику тепловіддачу [12]. Саме завдяки енергії випромінювання вогнетриву відбувається нагрів шихти в керамічній ємності. Головною причиною руйнування внутрішньої поверхні динасу робочої зони є розпилювання шихти під час її засипки у горшок. При варці кольорових та свинцевих оптичних стекл руйнування поверхні динасової площини підвищується. Додатковим фактором руйнування є залишки розплаву скломаси, що залишаються на передній стінці камери та вікні кухні під час хальмування [13]. Розпилювання шихти також є причиною зменшення віконного проходу регенераторів та руйнації колодців, що призводить до зменшення ККД теплової печі при її тривалій експлуатації. При таких умовах та вільному вильоті відпрацьованого полум'я також має місце періодичне руйнування термопар, що призводить до технічної труднощі під час виробництва та незначного збільшення собівартості кінцевої продукції. Аналіз стану вогнетривких матеріалів кладки печі був проведений після капітального ремонту одnogоршкової регенеративної печі з урахуванням її характеристик, даних технологічного режиму і конкретних умов експлуатації. Термін експлуатації склав 3 роки.

Дослідження стану вогнетривів горшкової печі після тривалої експлуатації мають свої особливості. Так, аналіз показав, що найбільш ураженою частиною виявилась передня стінка робочої камери. До руйнівних наслідків призвела операція хальмування, що залишає на стіні залишки склорозплаву, тим самим створюючи агресивне середовище. Для вирішення даної проблеми при капітальному ремонті печі було додатково встановлено закрисну вогнетривку плити (рис. 4).

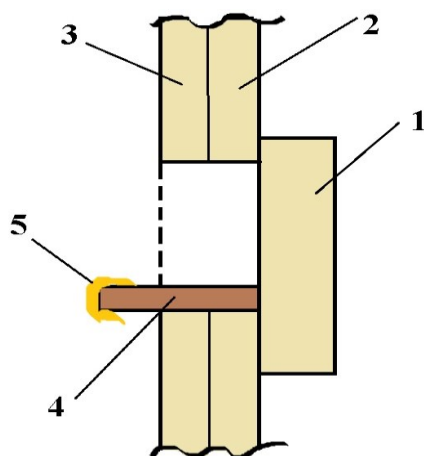


Рис. 4 – Вид-схема передньої стінки скловарної печі із захисною плитою (1 – кухня, 2 – шамотний зовнішній ряд, 3 – динасовий внутрішній ряд, 4 – захисна плита, 5 – склорозплав)

Головною умовою встановлення такої плити є збереження висоти отвору для загрузки ковша із шихтою. Термін експлуатації такої плити не є тривалим, тому з певною періодичністю вона потребує заміни. Однак ця плита захищає передню стінку від руйнації склорозплавом, що значно підвищує термін роботи самої печі. Визначено, що особливу загрозу для вогнетривів печі складають стекла системи $R_2O-PbO-SiO_2$. Виробництво таких стекл супроводжується інтенсивним виділенням пінного шару на поверхні склорозплаву під час освітлення та гомогенізації, який видаляється завдяки хальмуванню. Додаткову загрозу несуть стекла з барвниками типу Mn_2O_3 , CuO , CoO . Загроза полягає в тому, що частина шихти, що розпилюється, осідає на зводі та при наступному наварі скла може потрапити до склорозплаву, тим самим змінюючи його оптичні та спектральні характеристики. Тому після виробництва таких стекл необхідно проводити «термічний шок» – збільшення температури печі (випал) до $1550\text{ }^{\circ}C$. Це сприяє усуненню зайвих часток барвників, однак частково знижує експлуатаційні характеристики динасового зводу.

Також однією з головних проблем було виявлено порушення конструктивних вимог при складанні печі під час капітального ремонту. Такі порушення також призводять до часткової руйнації динасового зводу печі. Це обумовлюється постійним контактом із відкритим полум'ям. Додаткову складність становить невідповідна геометрія отворів вильоту полум'я. При її порушенні хід полум'я є нестабільним, що також знижує ефективність теплових режимів виробництва. Тому важливим моментом є дотримання всіх геометричних та конструктивних вимог під час капітального ремонту печі (рис. 5). Під час закладення арок для проходження газового полум'я 1 необхідно дотримуватись чіткої ширини, яка б була паралельна зводу та поду печі. Окрім того, динасові клини повинні бути щільно притулені один до одного для недопущення їх випадання під час роботи печі.



Рис. 5 – Основні етапи капітального ремонту регенераторної печі

При викладанні поду 2 повинні зберігатися чіткі діагоналі, оскільки їх порушення призведе до зменшення міцності зводу в майбутньому. При викладанні зводу 3 також треба враховувати центровку осей отвору мішалки та перетинання діагоналей поду. При зміщенні центру отвору для мішалки вона розташовуватиметься не в центрі горшка зі склорозплавом під час перемішування, що є однією з причин потрапляння звелей в об'єм скломаси. Також необхідно зберігати висоту та ширину отвору 4 для завантаження керамічної ємності.

Під час експлуатації печі також важливим є температура регенераторів. Встановлено, що підтримання їхньої температури у зоні вимірювання під час технологічного простою у діапазоні 350–400 °C дозволяє збільшити термін експлуатації печі. Така температура дозволяє постійно підтримувати необхідний рівень тяги на витяжну систему (-7 – -6 кг °C/см²). Також ця температура дозволяє зберігати у належному стані всі внутрішні регенераторні частини, що викладені з динасу. На практиці доведено, що низькі температури (менше 250°C) в зоні регенераторів призводять до руйнації динасових елементів.

Для збереження робочого стану термопар, що вимірюють температуру регенераторів, вони в обов'язковому порядку повинні бути захищені корундовими чохлами, а їх вимірні частини не повинні бути у відкритому полум'ї. Це призводить до збільшення інерційності вимірів, але повністю зберігає їх стан.

Висновки

Таким чином, при виробництві спеціального флоат-скла необхідно обирати більш якісні вогнетриви, які б містили мінімум склофаз. Крім того, при будівництві скловарної печі слід зменшити кількість швів, не допускати зіткнення вогнетривів, що дають між собою і при взаємодії з розплавом легкоплавкі малов'язкі евтектики, і утворення дрібних тріщин при виводку скловарної печі. Всі ці заходи зменшать вірогідність руйнації, яка є однією з причин появи дефектів у самому склі.

Для одnogоршкових регенеративних печей при виробництві оптичних стекол встановлена важливість дотримання геометричних та конструктивних вимог під час її ремонту. Для збереження передньої стінки робочої камери рекомендовано встановити захисну плиту, що суттєво збільшуватиме термін роботи печі. Показана необхідність дотримання мінімальної температури 350–400 °C регенераторів, що дозволить зберегти їх динасові елементи та сприятиме загальній ефективності й подовженню експлуатації печей.

Список літератури

1. Ling S. H., Jing C. Y., Li X. L. Analysis Flue Gas DeNOx Technology for Float Glass Furnace. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. 525. P. 158–161. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.525.158.
2. Semenov B. A., Ozerov N. A. Thermal Resistance of the Wall Layer of Molten Glass in the High-Temperature Corrosion Zone of the Refractory Walls of the Melting Tank of Glassmaking Furnaces. *Glass and Ceramics*. 2016. 73. P. 159–164. doi: 10.1007/s10717-016-9847-2.
3. Hartman P. *Optical Glass*, Bellingham: SPIE, 2014. 180 p.
4. Cheng M., Blanton N. Integrated Air Quality Control System for Float Glass Furnace. *71st Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2011. 32. P. 34–49. doi: 10.1002/9781118095348.ch4.
5. Carter B. C., Norton M.G. *Ceramic Materials*. Science and Engineering. Springer, 2013. 775 p.
6. Savvova O. V., Bragina L. L., Petrov D. V., Topchii V. L., Ryabinin S. A. Technological Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Lithium-Silicate Glasses. *Glass and Ceramics*. 2018. 75. P. 127–132. doi: 10.1007/s10717-018-0041-6.
7. George S. M., Haycock P. W., Ormerod R. M. The mechanism of corrosion of Aluminium Zirconium Silicate (AZS) material in the float glass furnace regenerator. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. 38, P. 2202–2209. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.006.
8. Curtis W. Postmortem of a Conventional Silica Brick from a Soda-Lime Float Glass Furnace Crown. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2010. 31(1). P. 161–173. doi: 10.1002/9780470769843.ch17.
9. Немилов, С. В. *Оптическое материаловедение: Оптическое стекло: Учебное пособие*. СПб: СПбГУ ИТМО. 2011. 175 с.
10. Зверев В. А., Кривоустова Е. В., Толчина Т. В. *Оптические материалы. Часть 2*. СПб.: ИТМО. 2013. 248 с.
11. Hartmann P., Jedamzik R., Reichel S., Schreder B. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: A Schott view. *Applied Optics*. 2010. 49, No. 16. P. D 157 – D 176. doi: 10.1364/AO.49.00D157.
12. Feng Zh., Li D., Guoqiang Q., Liu Sh. Study of the Float Glass Melting Process: Combining Fluid Dynamics Simulation and Glass Homogeneity Inspection. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. 10. P. 3229–3234. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02606.x.
13. Петров Д. В., Філоненко С. В., Брагіна Л. Л., Виробництво оптичного скла І-ої категорії пузирності у керамічних судинах. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. Харків: НТУ «ХПІ». 2017. № 53 (1274). С. 132–136. doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

References (transliterated)

1. Ling S. H., Jing C. Y., Li X. L. Analysis Flue Gas DeNOx Technology for Float Glass Furnace. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 525, pp. 158–161, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.525.158.
2. Semenov B. A., Ozerov N. A. Thermal Resistance of the Wall Layer of Molten Glass in the High-Temperature Corrosion Zone of the Refractory Walls of the Melting Tank

- of Glassmaking Furnaces. *Glass and Ceramics*, 2016, 73, pp. 159–164, doi: 10.1007/s10717-016-9847-2.
3. Hartman P. *Optical Glass*, Bellingham: SPIE, 2014, 180 p.
 4. Cheng M., Blanton N. Integrated Air Quality Control System for Float Glass Furnace. *71st Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2011, 32, pp. 34–49. doi: 10.1002/9781118095348.ch4.
 5. Carter B. C., Norton M. G. *Ceramic Materials. Science and Engineering*. Springer, 2013, 775 p.
 6. Savvova O. V., Bragina L. L., Petrov D. V., Topchii V. L., Ryabinin S. A. Technological Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Lithium-Silicate Glasses. *Glass and Ceramics*, 2018, 75, pp. 127–132, doi: 10.1007/s10717-018-0041-6.
 7. George S. M., Haycock P. W., Ormerod R. M. The mechanism of corrosion of Aluminium Zirconium Silicate (AZS) material in the float glass furnace regenerator. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38, pp. 2202–2209, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.006.
 8. Curtis W. Postmortem of a Conventional Silica Brick from a Soda-Lime Float Glass Furnace Crown. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2010, 31(1), pp. 161–173, doi: 10.1002/9780470769843.ch17.
 9. Nemilov, S. V. Opticheskoe materialovedenie [Optical Materials Science]. *Opticheskoe steklo: uchebnoye posobiye [Optical Glass: Textbook]*. SPb: SPbU ITMO, 2011, 175 p.
 10. Zverev, V. A., Krivopustova, E. V., Tochilina, T. V. *Opticheskie materialy. Ch. 2 [Optical materials. Part 2]*, SPb.: ITMO, 2013, 248 p.
 11. Hartmann P., Jedamzik R., Reichel S., Schreder B. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: A Schott view. *Applied Optics*, 2010, 49, no. 16, pp. D 157 – D 176, doi: 10.1364/AO.49.00D157.
 12. Feng Zh., Li D., Guoqiang Q., Liu Sh. Study of the Float Glass Melting Process: Combining Fluid Dynamics Simulation and Glass Homogeneity Inspection. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 10, pp. 3229–3234, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02606.x.
 13. Petrov D., Philonenko S., Bragina L. Production of optical glass of the 1st category of bubbles in ceramic crucibles. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, 53 (1274), 132–136, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

Відомості про авторів (About authors)

Петров Дмитро Вікторович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-7571-8592; e-mail: petrovdmitry@ukr.net.

Dmytro Petrov – Ph.D., Department of ceramic, refractories, glass and enamels technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7571-8592; e-mail: petrovdmitry@ukr.net.

Брагіна Людмила Лазарівна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна. ORCID: 0000-0002-4029-0941 e-mail: bragina_l@uke.net.

Liudmyla Bragina – Dr. Sci., professor, Department of ceramic, refractories, glass and enamels technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-4029-0941; e-mail: bragina_l@uke.net.

Яїцький Сергій Миколайович – генеральний директор ТОВ «Лисичанський скляний завод»; Луганська область, м. Лисичанськ, Україна; e-mail: tehnolog183@gmail.com.

Serhiy Yaitsky – General Director of Lysychansk Glass Plant LLC; Luhansk region, Lysychansk, Ukraine; e-mail: tehnolog183@gmail.com.

Рябінін Святослав Олександрович – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-2972-8540; e-mail: riabinin_svytoslav@hotmail.com

Sviatoslav Ryabinin – postgraduate Student, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels; Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-2972-8540; e-mail: riabinin_svytoslav@hotmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Петров Д. В., Брагіна Л. Л., Яїцький С. М., Рябінін С. О. Дослідження експлуатаційних характеристик теплових печей при виробництві оптичного та спеціального флоту скла. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 59-65. doi: 10.20998/2413-4295.2020.01.09.

Please cite this article as:

Petrov D., Bragina L., Yaitsky S., Ryabinin S. Investigation of operational characteristics of furnaces for the production of optical and special float glasses. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 59-65, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.09.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Петров Д. В., Брагина Л. Л., Яицкий С. Н., Рябинин С. А. Исследование эксплуатационных характеристик тепловых печей при производстве оптического и специального флоат-стекол. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 59-65. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.09.

АННОТАЦИЯ Показана актуальность исследования эксплуатационных характеристик огнеупорных материалов и конструктивных особенностей тепловых агрегатов при производстве оптического и специального флоат-стекол. Проанализировано современное состояние тепловых режимов ванн и регенеративных одnogоршковых печей и существующие методы определения их слабых узлов при взаимодействии расплавов стекла с огнеупорными футеровками. Для этого были использовано современное диагностическое оборудование. Установлен характер разрушения баббелит-корундовых огнеупоров в стекловаренной печи при производстве листового флоат-стекла за длительный период с использованием петрографических исследований. Приведены полученные статистические данные о влиянии различных типов сырья, входящий в состав исходных шихт на физическое разрушение поверхности огнеупоров. С учетом изменения состава стекол в результате их взаимодействия с поверхностью огнеупоров предложены математические корректировки содержания сырьевых компонентов для получения стекла высокого качества с необходимыми эксплуатационными и оптическими параметрами. Доказано важность учета допусков на тепловое расширение при капитальном ремонте регенеративной горшечной печи. Выявлено влияние хода пламенного потока на эффективность работы печи, на основе чего переработано конструктив газовых окон. Исследованы зависимости коррозии стен варочного бассейна от температуры в наиболее агрессивных зонах ванной печи. Определены основные типы оптических стекол по химическому составу, которые являются наиболее агрессивными к печной среде огнеупоров. В связи с влиянием на характер разрушения огнеупоров стекла, в зависимости от его химического состава, установлено необходимое размещение температурных датчиков для корректного анализа тепловых нагрузок на огнеупорные материалы. Осуществлена модификация регенераторной горшковой печи для эффективного и экономичного производства стекла. Приведены результаты промышленных испытаний и внедрения разработанных методов производства высококачественных оптического и специального флоат-стекол с учетом повышения срока эксплуатации. Определены перспективные направления развития данной тематики.

Ключевые слова: оптическое стекло; специальное флоат-стекло; регенеративные печи; технологические режимы производства; эксплуатационные свойства огнеупоров; керамические сосуды; освещение и гомогенизация; промышленная диагностика

Надійшла (received) 01.09.2020

УДК 66-963

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.10

ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ЖИРІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

О. О. УДОВЕНКО*, Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, І. В. ШКРЕДОВ, К. О. ГАВРЮШЕНКО

кафедра технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

*e-mail: aleksey.udovenko@gmail.com

АНОТАЦІЯ Проведено дослідження щодо визначення показників якості модифікованих жирів, одержаних шляхом етерифікації жирних кислот спиртами високої молекулярної маси. Альтернативою рідким рослинним оліям можуть виступати фритюрні жири одержані за новою технологією, а саме, етерифікацією жирних кислот спиртами високої молекулярної маси, що допомагає подолати проблему термічного псування жирів. Такий спосіб модифікації жирів дозволяє отримати конкурентоспроможний продукт, а спеціально підібраний молекулярний склад даного фритюрного жиру дозволяє збільшувати час і температуру експлуатації продукту і допомагає уникати таких небажаних ефектів, як потемніння і димлення фритюру. Мета роботи – дослідження фізико-хімічних показників модифікованих жирів. Для досягнення поставленої мети вирішено наступні задачі: визначено показники якості модифікованих жирів, а саме: температуру плавлення, в'язкість (кінематична і динамічна), густину; визначити антиоксидантну стабільність модифікованого фритюрного жиру в порівнянні з традиційними фритюрними жирами. Визначення окислювальної стабільності олій і жирів проведено у приладі «Rancimat», і засновано на прискореному окисленні зразка при підвищеній температурі в потоці повітря. Стійкість до окислювання визначали при температурі 110 °C, за нормативним документом ДСТУ EN ISO 6886:2019 «Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення стійкості до окислення (метод прискореного окислення)». Встановлено, що температура плавлення модифікованих жирів кваліфікує їх як жири кулінарні, та сировина для жирових продуктів. Встановлено, що густина одержаних зразків ефірів є меншою за густину традиційного фритюру. Виявлено, що всі зразки ефірів мають значно нижчу кінематичну в'язкість у порівнянні з соняшниковою олією, яку часто використовують у якості фритюру. Таким чином, під час смаження продукт менше поглинати такий фритюрний жир, що зменшить калорійність готового продукту. Встановлено, що втрати продукту за рахунок випаровування складають від 3,46 до 11,38 %. Антиоксидантна стабільність зразків ефірів у 3,4–6,8 разів вища за соняшкову олію, що дозволить ефективно використовувати їх як кулінарні (фритюрні) жири.

Ключові слова: фритюрний жир; показники якості; окислення; температура плавлення; модифікований жир

QUALITY INDICATORS OF MODIFIED FATS OF THE NEW GENERATION

O. UDOVENKO, F. GLADKIY, I. SHKREDOV, K. HAVRIUSHENKO

Department of Fats and Fermentation Products Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT This study was carried out to determine the quality indicators of modified fats obtained by esterification of fatty acids with high molecular weight alcohols. An alternative to liquid vegetable oils can be frying fats obtained using a new technology, namely, esterification of fatty acids with high molecular weight alcohols, which helps to overcome the problem of thermal spoilage of fats. This method of modifying fats allows you to obtain a competitive product, and the specially selected molecular composition of this deep-frying fat allows you to increase the time and temperature of the product's operation and helps to avoid such undesirable effects as darkening and smoking of deep-fat. The purpose of this work is to study the physicochemical parameters of modified fats. To achieve this goal, it is necessary to solve the following tasks: determine the quality indicators of modified fats, namely: melting point, viscosity (kinematic and dynamic), density; to determine the antioxidant stability of modified frying fat in comparison with traditional frying fats. Determination of the oxidative stability of oils and fats was carried out in the "Rancimat" device, and is based on the accelerated oxidation of the sample at an elevated temperature in an air stream. Oxidation stability was determined at a temperature of 110 °C, according to the normative document GOST EN ISO 6886: 2019 "Animal and vegetable fats and oils. Determination of oxidation stability (accelerated oxidation method)". It was found that the melting point of modified fats qualifies them as culinary fats and raw materials for fatty products. It was found that the density of the obtained samples of esters is less than the density of traditional deep fat. It was revealed that all samples of ethers have a significantly lower kinematic viscosity compared to sunflower oil, which is often used as deep fat. Thus, during frying, the product will absorb less such frying fat, which will reduce the calorie content of the finished product. It was found that the loss of the product due to evaporation is from 3.46 to 11.38%. The antioxidant stability of ester samples is 3.4–6.8 times higher than that of sunflower oil, which will allow them to be effectively used as cooking (deep-frying) fats.

Keywords: frying fat; quality indicators; oxidation; the melting temperature; modified fat

Вступ

Обсмажування у фритюрі або іммерсійне смаження практично єдиний спосіб приготування

продуктів швидкого масового харчування, таких як картопля фрі, чіпси, пиріжки і т. ін. У процесі смаження у фритюрі продукція поглинає значну кількість жиру. Тому безпека такої продукції в

значній мірі визначається показниками безпеки та якості фритюрного жиру, рівнем поглинання жиру продуктом і глибиною окислювальних змін жиру при зберіганні. Якість фритюрного жиру є запорукою якості і безпеки готових кулінарних виробів [1,2]. Для фритюрних жирів критеріями якості є: температура плавлення, в'язкість і окисна стабільність, всі ці показники і визначають подальшу якість продукції.

За останні роки у світі все більше уваги приділяється виготовленню продуктів для здорового харчування збагачених необхідними нутрієнтами згідно з рекомендаціями Всесвітньої організації охорони здоров'я. Документом ФАО/ВОЗ «Жири та жирні кислоти в харчуванні людини» 2010 р. (<http://www.fao.org/3/a-i1953e.pdf>) рекомендовано обмежувати в дієті пальмітинову (C_{16}), міристинову (C_{14}) і лауринову (C_{12}) жирні кислоти, оскільки ці насичені кислоти викликають підвищення рівня ліпопротеїдів низької щільності (ЛПНЩ), так званого «поганого холестерину». Тому для фритюру бажано використовувати жири ненасиченого складу, з обмеженою кількістю поліненасичених жирних кислот.

Смаження у фритюрі відбувається при досить високих температурах (160...195 °C), коли в жирі починаються хімічні перетворення, такі як окислення (взаємодія кисню повітря з гарячою поверхнею фритюру), гідроліз (взаємодія фритюру з парами води), полімеризація (термічний розклад фритюру) [3]. При цьому здатність різних жирів до цих перетворень може дуже суттєво відрізнятися. При виборі фритюру виробник продуктів швидкого харчування повинен враховувати такі важливі параметри, як засвоюваність жиру організмом людини, а також його поведінку в процесі сильного розігріву адже далеко не кожен жир можна піддавати тривалому впливу високих температур. Важливий фактор – економічність фритюру, що використовують [4].

На українському ринку з'являються все більше і більше фритюрних жирів різних марок. Жири тваринного походження мають високі температури плавлення внаслідок того, що в їх склад входить велика кількість насичених жирних кислот. Тому на поверхні приготовлених продуктів, де в якості фритюру використовуються тваринні жири, при охолодженні утворюється тверда жирова плівка. Але це не єдиний недолік. В організмі людини високоплавкі тваринні жири засвоюються набагато гірше, ніж жири з більш низькими температурами плавлення. А вживання в їжу великої кількості насичених жирних кислот веде до підвищення змісту рівня холестерину в крові, що є фактором ризику серцево-судинних захворювань. Тому використовувати такі жири як фритюр не рекомендується [5].

Відомо багато жирів рослинного походження, які можна застосовувати в якості фритюру. В основному це тропічні олії – пальмова і кокосова, які

внаслідок високої стійкості до окислення рекомендується використовувати для смаження. Але за своїми фізико-хімічними властивостями ці жири наближені до тваринних.

Альтернативою рідким рослинним оліям можуть служити фритюрні жири одержані за новою технологією, а саме, етерифікацією жирних кислот спиртами високої молекулярної маси, що допомагає подолати проблему термічного псування жирів. Дані фритюрні жири можуть не тільки замінити рідкі рослинні олії, а й мати над ними ряд переваг. Такий спосіб модифікування жирів дозволяє отримати конкурентоспроможний продукт, а спеціально підібраний молекулярний склад даного фритюрного жиру дозволяє збільшувати час і температуру експлуатації продукту і допомагає уникати таких небажаних ефектів, як потемніння і димлення фритюру [6].

Відомо, що жири в травному тракті людини піддаються гідролітичному розщепленню. Метаболічна трансформація традиційної олії передбачає стадію гідролізу, яка каталізується ферментом – панкреатичною ліпазою з утворенням вільних жирних кислот (СЖК) і 2-моноацїлгліцеринів (2-МАГ), які згодом абсорбуються в кишечнику, в результаті чого відбувається синтез ТАГ метаболічним шляхом з 2-МАГ. Якщо продуктом гідролізу є 1-моноацїлгліцерини, то в процесі метаболізму вони розпадаються до гліцерину і вільних жирних кислот, і абсорбуються клітинами кишечника, минаючи наступний ресинтез ТАГ. У результаті, в процесі травлення не утворюється надмірна кількість жирових частинок в сироватці крові, які відкладаються в клітинах жирової тканини. Для модифікації жирової сировини пропонується її перебудова, а саме алкільних груп з отриманням похідних жирних кислот, що мають певні функціональні властивості. Мета цієї перебудови полягає в перетворенні жирової сировини в ефіри жирних кислот одноатомних спиртів, які зменшують ресинтез жиру в організмі людини.

Суттєвою перевагою нового модифікованого жиру є мінімізація хімічних змін, що відбуваються під час смаження. Оскільки новий продукт не містить трьохатомного спирту – гліцерину, то під час термічного впливу не відбувається утворення токсичних гліцидолових ефірів [7].

Мета роботи

Об'єктом дослідження є показники якості модифікованих жирів.

Метою роботи є дослідження фізико-хімічних показників модифікованих жирів. Для досягнення поставленої мети треба вирішити наступні задачі:

- визначити показники якості модифікованих жирів, а саме: температура плавлення, в'язкість (кінематична і динамічна), густину.

- визначити антиоксидантну стабільність модифікованого фритюрного жиру в порівнянні з традиційними фритюрними жирами.

Виклад основного матеріалу

Безпека продукції швидкого харчування у великій мірі залежить від складу і термічної стабільності фритюрного жиру [8]. В даний час виробники часто використовують в якості фритюрного жиру найбільш дешеві рослинні олії, у багатьох підприємствах індустрії харчування практично відсутній оперативний контроль вмісту токсичних продуктів окислення у фритюрному жирі та готовій продукції, не дотримуються допустимі терміни використання фритюрного жиру.

На території України діє ДСТУ 4335:2004 «Жири кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості». Відповідно до цього документу основні фізико-хімічними показниками таких жирів наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники кулінарних жирів відповідно до ДСТУ 4335:2004

Назва показника	Норма для кулінарного жиру
Кислотне число, мг КОН/г, не більше	0,4
Температура плавлення, °C	28,00–36,00
Температура застигання, °C	–

Результати попередніх досліджень [6] встановили раціональні параметри проведення процесу модифікації і одержання кулінарного (фритюрного) жиру – ефірів жирних кислот та високомолекулярних спиртів.

Одним з основних критеріїв модифікованих жирів є температура плавлення. Температура плавлення є важливим показником властивостей жирів: чим вона нижча, тим жир легше засвоюється людським організмом і володіє більш високими смаковими властивостями, оскільки не залишає салістого присмаку після вживання. Але дуже низька температура плавлення також є технологічно незручною – вироби, виготовлені на такому жирі, гірше зберігаються і втрачають свій товарний вигляд за підвищення температури навколишнього середовища [9]. Результати дослідження температур плавлення отриманих ефірів представлені у табл. 2.

Оскільки нормативного стандарту на фритюрний жир немає, а є ДСТУ 4335:2004 «Жири кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості. Загальні технічні умови» згідно якому температура плавлення кулінарних жирів, а отже і фритюрних нормується від 28 до 36 °C. Отримані дані температури плавлення зразків ефірів: цетиловий ефір олеїнової кислоти, цетил-стеариловий ефір олеїнової кислоти від 29,6 до 34,65 °C відповідають нормативам. Інші одержані

зразки, а саме цетиловий ефір стеаринової кислоти і цетил-стеариловий ефір стеаринової кислоти з температурами плавлення відповідно 56,1 °C і 54,55 °C, кваліфікуються як сировина для жирових продуктів.

Таблиця 2 – Температури плавлення зразків ефірів

№	Назва ефіру	Температура плавлення, °C
1	Цетиловий ефір стеаринової кислоти	56,1
2	Цетиловий ефір олеїнової кислоти	29,6
3	Цетил-стеариловий ефір стеаринової кислоти	54,55
4	Цетил-стеариловий ефір олеїнової кислоти	34,65

Для нового продукту важливо визначити показники густини та в'язкості та порівняти одержані значення з показниками для традиційних фритюрних жирів. Значення густини, одержаних зразків при $t = 65\text{ °C}$ наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Показники густини

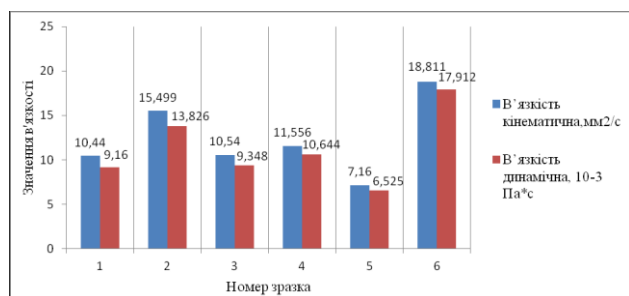
№	Назва ефіру	Густина, кг/м ³
1	Цетиловий ефір стеаринової кислоти	877,36
2	Цетиловий ефір олеїнової кислоти	892,09
3	Цетил-стеариловий ефір стеаринової кислоти	886,87
4	Цетил-стеариловий ефір олеїнової кислоти	921,12
5	Етиловий ефір стеаринової кислоти	911,35
6	Соняшникова олія	927,00

Встановлено, що густина одержаних зразків ефірів є меншою за густину традиційного фритюру.

В'язкість суттєво впливає на залишковий вміст олії у продукті. Чим більше в'язкість, тим більша кількість жиру залишиться у готовому продукті. В'язкість зростає з тривалим використанням олії (реакція полімеризації). Наприклад, у соєвої олії в'язкість зростає у 4 рази після 60 год використання; у оливкової олії у 2 рази після 16 год смаження. З точки зору здорового харчування наявність великої кількості жиру у продукті є негативним фактором, тому бажано щоб фритюрна олія мала низьку початкову в'язкість [10].

Кінематична в'язкість переважної більшості рідких рослинних олій становить 38–52 мм²/с (при 20 °C). Визначили в'язкість ефірів при $t = 65\text{ °C}$. При такій температурі рафінована соняшникова олія має в'язкість – 17,77 мм²/с. Порівняння показників в'язкості зразків ефірів і соняшникової олії наведено на рис. 1.

Таким чином, всі зразки ефірів мають значно нижчу кінематичну в'язкість у порівнянні з соняшниковою олією, яку досить часто використовують у якості фритюру. Оскільки, ефіри жирних кислот та високомолекулярних спиртів мають низьку в'язкість при $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ у порівнянні з традиційним жиром, то під час смаження продукт менше поглинатиме такий фритюрний жир, що зменшить калорійність готової страви.



Номер зразка: 1 – цетиловий ефір стеаринової кислоти, 2 – цетиловий ефір олеїнової кислоти, 3 – цетил-стеариловий ефір стеаринової кислоти, 4 – цетил-стеариловий ефір олеїнової кислоти, 5 – етиловий ефір стеаринової кислоти, 6 – соняшникова олія

Рис. 1 – Показники кінематичної і динамічної в'язкості при $65\text{ }^{\circ}\text{C}$

При смаженні у фритюрі, співвідношення жиру до продукту 4:1 – 5:1 дозволяє прискорити процес смаження, підтримувати нижчі температури фритюру ($150\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$), знижувати швидкість його термічного розкладання і окислення, а отже, і витрати [11,12]. Однією з важливих особливостей фритюрної олії є стійкість до розщеплення. Одним з видів втрат при смаженні є летючі компоненти: вуглеводи, кетони, альдегіди, спирти та ін. Продукти розщеплення олії залишають фритюрницю, тим самим відбувається втрата фритюрної олії. В умовах безперервного смаження, жир постійно видаляється з ванної для смаження з готовим продуктом, і частково випаровується у вигляді вторинних продуктів окислення. Цей процес безпосередньо впливає на економічну складову технології. За своєю природою ефіри є легколеткими речовинами, тому доцільно визначити випаровуваність отриманого продукту. Для оцінки кількісної втрати модифікованого фритюру було проведено дослідження щодо втрат жиру в г/м^2 вільної поверхні при температурі $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результати дослідження показників випаровуваності ефірів наведено у табл. 4.

Безперечно, чим менше показник випаровуваності тим краще. За результатами зразки № 3 та № 4 мають найменшу випаровуваність при довготривалому застосуванні.

Таблиця 4 – Випаровуваність зразків ефірів жирних кислот та високомолекулярних спиртів

№	Назва ефіру	Випаровуваність, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$ при $190\text{ }^{\circ}\text{C}$
1	Цетиловий ефір стеаринової кислоти	41,85
2	Цетиловий ефір олеїнової кислоти	80,94
3	Цетил-стеариловий ефір стеаринової кислоти	18,65
4	Цетил-стеариловий ефір олеїнової кислоти	22,53
5	Етиловий ефір стеаринової кислоти	174,26

Встановлено, що втрати модифікованих фритюрних жирів за рахунок випаровування складають від 22,53 до $80,94\text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$.

Проведені дослідження щодо визначення фізико-хімічних показників є досить важливими для технологічної складової процесу імерсійного смаження. За всіма параметрами одержані зразки можуть бути визначені як кулінарні (фритюрні) жири, або можуть слугувати компонентом для жирових продуктів.

Одним із найважливіших параметрів фритюрних жирів є окислювальна стабільність. Наслідком окислення є неприємний смак і запах, що характерні для прогрітих олій та жирів, а також втрата функціональних та поживних властивостей [13,14]. Характеристикою процесу окислення фритюрних жирів є період індукції. Визначення окислювальної стабільності олій і жирів проведено у приладі «Rancimat», і засновано на прискореному окисленні зразка при підвищеній температурі в потоці повітря. Стійкість до окислювання визначали при температурі $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, за нормативним документом ДСТУ EN ISO 6886:2019 «Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення стійкості до окислення (метод прискореного окислення)».

Результати дослідження наведено на рис. 2–5, та узагальнено у табл. 5.

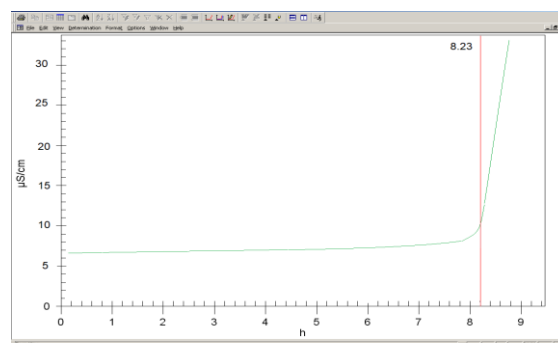


Рис. 2 – Результати дослідження окислювальної стабільності цетилового ефіру олеїнової кислоти

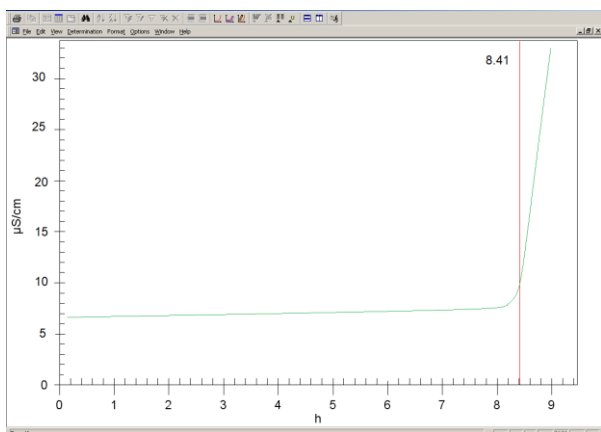


Рис. 3 – Результати дослідження окислювальної стабільності цетил-стеаринового ефіру олеїнової кислоти

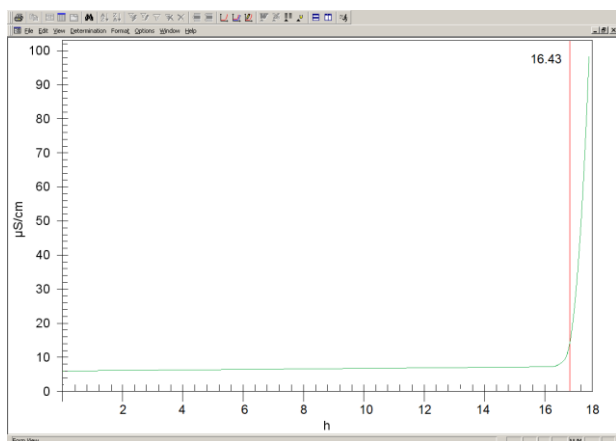


Рис. 4 – Результати дослідження окислювальної стабільності цетилового ефіру стеаринової кислоти

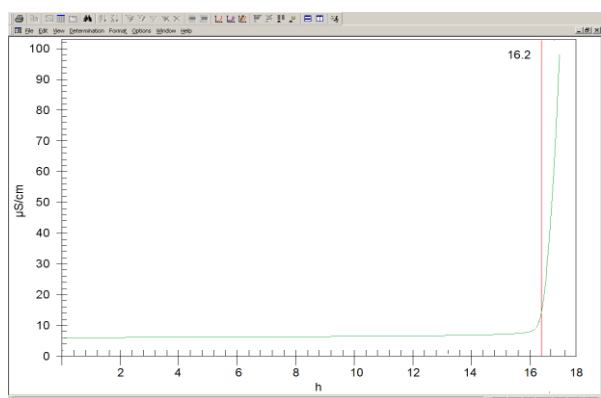


Рис. 5 – Результати дослідження окислювальної стабільності цетил-стеаринового ефіру стеаринової кислоти

Досліджені ефіри високомолекулярних спиртів насичених та ненасичених жирних кислот погано піддаються окисленню. За довідковими даними тривалість окислення соняшникової олії при 110 °C складає 2 год 43 хв [15].

Таблиця 5 – Час окислення зразків ефірів жирних кислот та високомолекулярних спиртів

№	Назва ефіру	Температура дослідження	Час окислення
1	Цетиловий ефір стеаринової кислоти	110 °C	16,43
2	Цетиловий ефір олеїнової кислоти	110 °C	8,23
3	Цетил-стеариловий ефір стеаринової кислоти	110 °C	16,20
4	Цетил-стеариловий ефір олеїнової кислоти	110 °C	8,41

Результати дослідження свідчать, про те, що одержані модифіковані жири у 3,4–6,8 разів мають вищу антиоксидантну стабільність і можуть використовуватися при високих температурах, що дозволить ефективно використовувати їх як кулінарні (фритюрні) жири. Таким чином, модифіковані жирові продукти за ТУ У 20.5-1225000194-001:2019 «Жири модифіковані рослинні кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості» [16] виявляють достатню термічну стійкість до окислення порівняно з традиційною жировою сировиною.

Висновки

В результаті проведених досліджень:

– встановлено, що температура плавлення модифікованих жирів кваліфікує їх як жири кулінарні, та сировина для жирових продуктів.

– встановлено, що густина одержаних зразків ефірів є меншою за густину традиційного фритюру.

– виявлено, що всі зразки ефірів мають значно нижчу кінематичну в'язкість у порівнянні з соняшниковою олією, яку часто використовують у якості фритюру. Тобто, під час смаження продукт менше поглинати такий фритюрний жир, що зменшить калорійність готового продукту.

– встановлено, що втрати модифікованих фритюрних жирів за рахунок випаровування складають від 22,53 до 80,94 г/м²*год.

– визначено антиоксидантну стабільність зразків ефірів, що у 3,4–6,8 разів вища за соняшкову олію та модифіковані жирові продукти за ТУ У 20.5-1225000194-001:2019 «Жири модифіковані рослинні кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості»

виявляють достатню термічну стійкість до окислення порівняно з традиційною жирОВОЮ сировиною.

Список літератури

1. Рудакова М. Ю., Николаева Ю. В. Повышение безопасности продуктов питания, жаренных во фритюре. *Продовольственные технологии*. 2017. 1. С. 21–26.
2. Самойлов А. В. Исследование фритюрных жиров в технологии картофеля фри. *Масложировая промышленность*. 2013. 3. С. 18–19.
3. Ипатова Л. Г. *Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд*. Москва: ДеЛи принт, 2009. 396 с.
4. Pedreschi F., Moyano P., Kaack K., Granby K. Color changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Res. Intl.* 2005. 38. P. 1–9.
5. Boskou G., Salta F. N., Chiou A., Troullidou E., Andrikopoulos N. K. Content of trans, trans-2,4-decadienal in deep-fried and panfried potatoes. *Eur. J. Lipid SciTechnol.* 2006. 108. P. 109–15.
6. Udovenko O., Gladkiy F., Shkredov I., Havriushenko K., Litvinenko O., Kunitsia K. Technology of culinary (frying) fats. *EUREKA: Life Sciences*. 2020. 3. P. 10–17.
7. Wei-wei Cheng, Guo-qing Wang, Zeng-she Liu. Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils: A Review on Formation, Occurrence, Analysis, and Elimination Methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2017. P. 263–281. doi: 10.1111/1541-4337.12251.
8. Мазалова Л. М. Качество фритюрного жира как залог безопасности продукции. *Пищевая промышленность*. 2006. № 3. С. 50–53.
9. Kerrihard Adrian L., Nagy K., Craft Brian D., Beggio Maurizio Pegg Ronald B. Oxidative Stability of Commodity Fats and Oils: Modeling Based on Fatty Acid Composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2015. 92. Iss. 8. P. 1153–1161. doi: 10.1007/s11746-015-2686-4.
10. Wang T., Jiang Y., Hammond E. Effect of randomization on the oxidative stability of corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005. 82 (2). P. 111–117. doi: 10.1007/s11746-005-1051-z.
11. Tarmizi Azmil Haizam Ahmad, Razali Ismail. Comparison of the Frying Stability of Standard Palm Olein and Special Quality Palm Olein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008. 85. Iss. 3. P. 245–251. doi: 10.1007/s11746-007-1184-8.
12. Rudzińska Magdalena, Hassanein Minar M. M., Adel G. Abdel-Razek, Ratusz Katarzyna, Siger Aleksander. Blends of rapeseed oil with black cumin and rice bran oils for increasing the oxidative stability. *J. Food Sci. Technol.* 2016. 53(2). P. 1055–1062. doi: 10.1007/s13197-015-2140-5.
13. Wang T., Jiang Y., Hammond E. Effect of randomization on the oxidative stability of corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2005. 82 (2). P. 111–117. doi: 10.1007/s11746-005-1051-z.
14. Miyazawa T., Shibata A., Sookwong P., Kawakami Y., Eitsuka T., Asai A., Oikawa S., Nakagawa K. Antiangiogenic and anticancer potential of unsaturated vitamin E (tocotrienol). *J. Nutr. Biochem.* 2009. Iss. 20 (2). P. 79–86.
15. Удовенко О. О., Куниця К. В., Литвиненко О. А., Гладкий Ф. Ф. Розробка кулінарних жирів підвищеної окисної стабільності. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ».

2018. № 26 (1302). Т. 2. С. 100–108. doi:10.20998/2413-4295.2018.26.39.

16. Гладкий Ф. Ф., Литвиненко О. А., Гаврюшенко К. О., Удовенко О. О. ТУ У 20.5-1225000194-001:2019 «Жири модифіковані рослинні кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості». 2019. 27 с.

References (transliterated)

1. Rudakova M. Yu., Ny'kolaeva Yu. V. Povyshen'y'e bezopasnosty' produktov py'tany'ya, zharennyx vo fry'tyure [Improving the safety of deep-fried food]. *Prodovol'stvennyye tekhnology'y'* [Food technology], 2017, 1, pp. 21–26.
2. Samojlov A. V. Y'ssledovany'e fry'tyurnyx zhy'rov v texnologiy'y' kartofelya fry' [Research of deep-frying fats in French fries technology]. *Maslozhy'rovaya promyshlennost'* [Oil and fat industry], 2013, 3, pp. 18–19.
3. Ipatova L. G. Zhy'rovye produkty dlya zdorovogo py'tany'ya [Fatty foods for a healthy diet]. *Sovremennyy vzglyad* [A modern look], M.: DeLy pry'nt, 2009, 396 p.
4. Pedreschi F., Moyano P., Kaack K., Granby K. Color changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Res. Intl.*, 2005, 38, pp. 1–9.
5. Boskou G., Salta F. N., Chiou A., Troullidou E., Andrikopoulos N. K. Content of trans, trans-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes. *Eur. J. Lipid SciTechnol.*, 2006, 108, pp. 109–15.
6. Udovenko O., Gladkiy F., Shkredov I., Havriushenko K., Litvinenko O., Kunitsia K. Technology of culinary (frying) fats. *EUREKA: Life Sciences*, 2020, 3, pp. 10–17.
7. Wei-wei Cheng, Guo-qing Wang, Zeng-she Liu. Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils: A Review on Formation, Occurrence, Analysis, and Elimination Methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2017, P. 263–281, doi: 10.1111/1541-4337.12251.
8. Mazalova L. M. Kachestvo fritjurnogo zhira kak zalog bezopasnosti produkci [The quality of frying fat as a guarantee of product safety]. *Pishhevaya promyshlennost'* [Food industry], 2006, no. 3, pp. 50–53.
9. Kerrihard Adrian L., Nagy K., Craft Brian D., Beggio Maurizio Pegg Ronald B. Oxidative Stability of Commodity Fats and Oils: Modeling Based on Fatty Acid Composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015, 92, Iss. 8, pp. 1153–1161, doi: 10.1007/s11746-015-2686-4.
10. Wang T., Jiang Y., Hammond E. Effect of randomization on the oxidative stability of corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, 82 (2), pp. 111–117, doi: 10.1007/s11746-005-1051-z.
11. Tarmizi Azmil Haizam Ahmad, Razali Ismail. Comparison of the Frying Stability of Standard Palm Olein and Special Quality Palm Olein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85, Iss. 3, pp. 245–251, doi: 10.1007/s11746-007-1184-8.
12. Rudzińska Magdalena, Hassanein Minar M. M., Adel G. Abdel-Razek, Ratusz Katarzyna, Siger Aleksander. Blends of rapeseed oil with black cumin and rice bran oils for increasing the oxidative stability. *J. Food Sci. Technol.*, 2016, 53 (2), pp. 1055–1062, doi: 10.1007/s13197-015-2140-5.
13. Wang T., Jiang Y., Hammond E. Effect of randomization on the oxidative stability of corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, 82 (2), pp. 111–117, doi: 10.1007/s11746-005-1051-z.
14. Miyazawa T., Shibata A., Sookwong P., Kawakami Y., Eitsuka T., Asai A., Oikawa S., Nakagawa K. Antiangiogenic and

- anticancer potential of unsaturated vitamin E (tocotrienol). *J. Nutr. Biochem.*, 2009, Iss. 20 (2), pp. 79–86.
15. Udovenko O. O., Kunicja K. V., Litvinenko O. A., Gladkiy F. F. Rozrobka kulinarnih zhiriv pidvishhenoi okisnoi stabil'nosti [Development of culinary fats with increased oxidation stability.]. *Visnik NTU «HPI», Seriya: Novi rishennja v suchasni tehnologijah* [Bulletin of NTU "KhPI", Series: New solutions in modern technologies]. Kharkiv: NTU «KhPI», 2018, no. 26 (1302), 2, pp. 100 – 108, doi:10.20998/2413-4295.2018.26.39.
 16. Gladkiy F. F., Litvinenko O. A., Gavrjushenko K. O., Udovenko O. O. TU U 20.5-1225000194-001:2019 «Zhy'ry' modyfikovani rosly'nni kondy'ters'ki, kulinarni, xlibopekars'ki ta dlya molochnoyi promy'slovosti» ["Modified vegetable confectionery, culinary, baking and dairy fats"], 2019, 27 p.

Відомості про авторів (About authors)

Удовенко Олександр Олександрович – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: aleksey.udovenko@gmail.com

Oleksiy Udovenko – postgraduate student, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Fats and Fermentation Products, Kharkiv, Ukraine; e-mail: aleksey.udovenko@gmail.com

Гладкий Федір Федорович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: gladky2009@gmail.com

Fedir Gladkiy – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Professor of the Department of Fats and Fermentation Products, Kharkiv, Ukraine; e-mail: gladky2009@gmail.com

Шкредов Іван Володимирович – магістрант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: john.shkredov@gmail.com

Ivan Shkredov – Master's student, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Fat and Fermentation Products, Kharkiv, Ukraine; e-mail: john.shkredov@gmail.com

Гаврюшенко Катерина Олександрівна – аспірантка, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: katealefarova@gmail.com

Katerina Havriushenko – postgraduate student, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Fats and Fermentation Products, Kharkiv, Ukraine; e-mail: katealefarova@gmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Удовенко О. О., Гладкий Ф. Ф., Шкредов І. В., Гаврюшенко К. О. Показники якості модифікованих жирів нового покоління. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 66-72. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.10.

Please cite this article as:

Udovenko O., Gladkiy F., Shkredov I., Havriushenko K. Quality indicators of modified fats of the new generation. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 66-72, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.10.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Удовенко А. А., Гладкий Ф. Ф., Шкредов И. В., Гаврюшенко К. А. Показатели качества модифицированных жиров нового поколения. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 66-72. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.10.

АННОТАЦІЯ Проведено дослідження по визначенню показників якості модифікованих жирів отриманих шляхом етерифікації жирних кислот спиртами високої молекулярної маси. Альтернативної жидким рослинним маслам можуть виступати фритюрні жири отримані за новою технологією, а саме, етерифікацією жирних кислот спиртами високої молекулярної маси, що допомагає подолати проблему термічної порчи жирів. Таким способом модифікації жирів дозволяє отримати конкурентоспроможний продукт, а спеціально підібраний молекулярний склад даного фритюрного жиру дозволяє збільшувати час і температуру експлуатації продукту і допомагає уникнути таких небажаних ефектів, як потемніння і димлення фритюра. Метою роботи - дослідження фізико-хімічних показників модифікованих жирів. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання: визначити показники якості модифікованих жирів, а саме: температуру плавлення, в'язкість (кінематична і динамічна), щільність; визначити антиоксидантну стабільність модифікованого фритюрного жиру порівняно з традиційними фритюрними жирами. Визначення окислювальної стабільності масел і жирів проведено на приладі «Rancimat», і оснований на прискореному окисненні зразка при підвищеній температурі в потоці повітря. Стійкість до окислення визначали при температурі 110 °С, за нормативним документом ГОСТ EN ISO 6886:2019 «Жири тваринні і рослинні і масла. Визначення стійкості до окислення (метод прискореного окислення)». Встановлено, що температура плавлення модифікованих жирів кваліфікує їх як жири кулінарні, і сировина для фритюрних продуктів. Встановлено, що щільність отриманих зразків ефірів менше щільності традиційного фритюра. Виявлено, що всі зразки ефірів мають значно менше кінематичну в'язкість порівняно з підсоляним маслом, яке часто використовують як фритюр. Таким чином, в час жарки продукт буде менше вбирати такого фритюрного жиру, що зменшить калорійність готового продукту. Встановлено, що втрати продукту за рахунок випаровування становлять від 3,46 до 11,38 %. Антиоксидантна стабільність зразків ефірів в 3,4–6,8 разів вище підсоляного масла, що дозволить ефективно використовувати їх як кулінарні (фритюрні) жири.

Ключові слова: фритюрний жир; показники якості; окислення; температура плавлення; модифікований жир

Надійшла (received) 26.08.2020

УДК 549.73:66.094.17

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ 4-НІТРОФЕНОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ФЕРИТІВ MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$)

Л. А. ФРОЛОВА

кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, УКРАЇНА
e-mail: 19kozak83@gmail.com

АНОТАЦІЯ З розвитком промисловості відбувається збільшення концентрації небезпечних забруднюючих речовин в водних об'єктах, що є результатом скидів таких виробництв, як текстильна, паперово-целюлозна, поліграфічна, металургійна, нафтопереробна, фармацевтичних препаратів. В останні роки передові процеси окислення були визнані ефективним та альтернативним способом очищення стічних вод від органічних домішок. Ферити перехідних металів досліджуються як фотокаталізатори завдяки високій активності, нетоксичності, хімічній стійкості, магнітним, оптичним та електричним властивостям. В роботі розглянуто композиційні ферити MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$), що синтезовані модифікованим методом співосадження. Для характеристики отриманих зразків було використано рентгенофазовий аналіз, вібраційну магнітометрію, електронну парамагнітну резонансну спектроскопію, ультрафіолетову спектроскопію. Фотокаталітичну активність сполук вивчали в реакції розкладання 4-нітрофенолу, який використовували як модельний органічний забруднювач. Для визначення залежності основних властивостей від складу використовували симплекс-реши́тчасте планування експерименту. Встановлено, що отримані наночастинки феритів мають шпінельну структуру. Синтезовані наноферити мають ширину забороненої зони в межах 1,55-2,2 еВ. Всі зразки показали високу фотокаталітичну активність (ступінь розкладання 4-НФ складав ~71-91%). Найбільш ефективними каталізаторами були Ni-Zn ферити та Ni-Zn-Mn ферити (ступінь деградації 4-НФ 88-92%). При підвищенні вмісту катіонів мангану більше 66% каталітичні властивості зменшувались. Магнітні властивості, такі як намагніченість насичення та коерцитивна сила, значно змінюються в залежності від концентрації катіонів Mn. Крім того, синтезовані зразки, що вміщують нікель та манган мають високі магнітні властивості, що забезпечує легкість відокремлення від водного розчину під дією зовнішнього магнітного поля.

Ключові слова: ферит нікелю; ферит мангану; ферит цинку; 4-нітрофенол; фотокаталізатор

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL IN THE PRESENCE OF FERRITES OF MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$)

L. FROLOVA

Department of Inorganic Materials Technology and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT With the development of industry there is an increase in emissions of hazardous pollutants, which is the result of emissions from industries such as textiles, pulp, printing, metallurgy, refining, pharmaceuticals. In recent years, advanced oxidation processes have been recognized as an effective and alternative way to treat wastewater from organic impurities. Ferrites of transition metals have been studied as photocatalysts due to their high activity, non-toxicity, chemical resistance, magnetic, optical and electrical properties. The article considers composite ferrites MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$) synthesized by the modified method of co-precipitation. X-ray phase analysis, vibration magnetometry, electron paramagnetic resonance spectroscopy and ultraviolet spectroscopy were used to characterize the obtained samples. The photocatalytic activity of the compounds was investigated in the 4-nitrophenol decomposition reaction, which was used as a model organic contaminant. Simplex lattice planning of the experiment was used to determine the dependence of the main properties on the composition. It was found that the obtained ferrite nanoparticles have a spinel structure. The synthesized nanoferrites have a gap band energy in the range of 1.55-2.2 eV. All samples showed high photocatalytic activity (the degree of decomposition of 4-NP was 70-90%). The most effective catalysts were Ni-Zn ferrites and Ni-Zn-Mn ferrites (degree of degradation of 4-NP 88-92%). As the content of manganese cations increased by more than 66%, the catalytic properties decreased. Magnetic properties, such as saturation magnetization and coercive force, vary significantly depending on the concentration of Mn cations. In addition, the synthesized samples containing Nickel and manganese have high magnetic properties, which provides ease of separation from the aqueous solution under the action of an external magnetic field.

Keywords: nickel ferrite; manganese ferrite; zinc ferrite; 4-nitrophenol; photocatalyst

Вступ

З розвитком промисловості відбувається не тільки збільшення викидів небезпечних забруднюючих речовин, що потрапляють у водні об'єкти зі стічними водами, але і їх перелік. Небезпечні забруднювачі, зазвичай, є результатом викидів таких виробництв, як текстильна, паперово-

целюлозна, поліграфічна, металургійна, нафтопереробна, засоби захисту рослин, фарб, фармацевтичних препаратів. Стічні води містять органічні та неорганічні забруднювачі в високих концентраціях. Наявність таких органічних забруднювачів як, синтетичні барвники, бензол та його похідні, ароматичні нітросполуки, феноли є серйозною проблемою через їх токсичну та

канцерогенну дію [1-3]. В цьому переліку ароматичні нітросполуки є основними забруднювачами, що присутні в промислових і сільськогосподарських стічних водах. Це пояснюється їх розчинністю та стійкістю у воді. Тому видалення нітрофенолів з промислових стічних вод є складним і важливим завданням. Оскільки нітрофеноли є біологічно і хімічно стійкими сполуками, їх важко видалити шляхом природного біохімічного руйнування. Дуже важливим є розвиток новітніх технологій очищення стічних вод. В останні роки передові процеси окислення (ППО) були визнані ефективним та альтернативним способом очищення стічних вод від органічних домішок [4]. Недавні дослідження показують, що ППО з використанням фотокаталізаторів є дуже перспективними, і дають змогу повністю мінералізувати органічні молекули до CO_2 та H_2O [5]. Крім того, ППО призводять до утворення гідроксильних радикалів, які є основними активними окислювачами. В якості каталізаторів традиційно використовують, такі сполуки як, TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , CdS і Fe_2O_3 та SrTiO_3 [6]. В останні роки ферити перехідних металів досліджуються як фотокаталізатори завдяки високій активності, нетоксичності, хімічній стійкості, магнітним, оптичним та електричним властивостям [7].

Проводилися дослідження структурних, оптичних, електричних та магнітних показників шпінельних феритів [8]. Очевидно, що на властивості феритів MeFe_2O_4 (де $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) значно впливає як обрана технологія синтезу, так і параметри його проведення [9]. Розроблені гідрофазні технології отримання дисперсних шпінельних феритів: сольотермальний, криогенний, гідротермальний метод, ультразвуковий, золь-гель, метод співсаджання [10].

Шпінельні структури, що вміщують декілька катіонів було досліджено недостатньо. Саме синтез композиційних феритів призводить до поліпшення їх функціональних властивостей. Розподіл катіонів Ni^{2+} , Mn^{2+} та Zn^{2+} по тетраедричних та октаедричних позиціях має суттєвий вплив на функціональні властивості [11].

Мета роботи

Мета даної роботи- дослідити вплив змін складу феритів MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) на оптичні властивості, магнітні властивості та фотокаталітичну активність в реакції розкладання 4-нітрофенолу (4-НФ).

Для кількісного оцінювання впливу катіонів використовували симплексний метод планування експерименту.

Методика проведення експерименту

Ферити мангану, цинку та нікелю були синтезовані з використанням плазмового методу. Ферум(II) сульфат, нікель сульфат, манган сульфат, цинк сульфат, натрій гідроксид використовували аналітичної чистоти.

Рентгенограми зразків були отримані на приладі ДРОН-2.0 при монохроматичному $\text{Co-K}\alpha$ випромінюванні. Визначення магнітних характеристик проводилося за допомогою вібраційного магнітометра. ЕПР-спектри були отримані за допомогою радіоспектрометра Radiopan SE/X-2543.

Вимірювання спектрів дифузного відбиття проводили на спектральному комплексі з реєструючим монохроматором МДР-12 і системою реєстрації фотонів на основі ФЕУ-136. Опромінення зразка проводили галогенною лампою потужністю 150 Вт з діафрагмою. Результати були використані для розрахунку ширини забороненої зони. Ширину забороненої зони визначали використовуючи функцію Кубелки-Мунка.

Досліди каталітичного розкладання проводили у скляній посудині при 25 °C при постійному струмуванні. У якості джерела опромінення була використана УФ-лампа ДКВ9 з ефективним спектральним діапазоном 180-275 нм. Інтенсивність ультрафіолетового випромінювання становила близько 3 мВт/см². Лампа розташовувалася над розчином на відстані 10 см від її поверхні. Зміни початкової оптичної густини контролювали, відбираючи аліквоту розчину через рівні проміжки часу і піддаючи спектроскопічному аналізу. Концентрацію 4-НФ визначали спектрофотометрично за допомогою спектрометра UV 5800 PC в діапазоні 200-900 нм.

Для вивчення впливу катіонного складу на властивості феритів було використано симплекс-решітчастий план, який вимагає мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів на вибрані функції відгуку. Молярні концентрації нікелю, марганцю та цинку відповідно були обрані як фактори x_1 , x_2 , x_3 . План експерименту показаний у табл. 1.

Таблиця 1 – Матриця планування решітки симплекс {3,3}

№	Формула	Ni	Mn	Zn	y
1	NiFe_2O_4	1.00	0	0	y_1
2	$\text{Ni}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.667	0.33	0	y_{122}
3	$\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.333	0.667	0	y_{112}
4	MnFe_2O_4	0	1.00	0	y_2
5	$\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0	0.667	0.33	y_{223}
6	$\text{Mn}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0	0.333	0.667	y_{233}
7	ZnFe_2O_4	0	0	1.00	y_3
8	$\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.333	0	0.667	y_{133}
9	$\text{Ni}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.667	0	0.333	y_{113}
10	$\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.333	0.333	0.333	y_{123}

Розрахунок коефіцієнтів у рівнянні регресії та перевірку його адекватності проводили за допомогою програми STATISTICA 12.

Ступінь розкладання розраховували за рахунок зменшення концентрації 4-НФ у водному розчині за формулою:

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

де C_0 - початкова концентрація 4-НФ в розчині, моль/л, C_t - концентрація 4-НФ в розчині в момент часу t , моль/л.

Результати та їх обговорення

Рентгенівські дифрактограми фериту нікелю, фериту марганцю і фериту цинку мають індексовані піки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) і (440), як показано на рис. 1. Індексовані піки відповідають типовій фазі шпінелі, яка добре узгоджується з картками JCPDS № 22-1086, 10-0325, 88-1965. Рентгенограми показують зменшення інтенсивності та розширення піків, зі збільшенням концентрації марганю. Слабке дифузне розсіювання на малих кутах свідчить про присутність в досліджених зразках поряд з кристалічними фазами невеликої кількості речовини в аморфному стані.

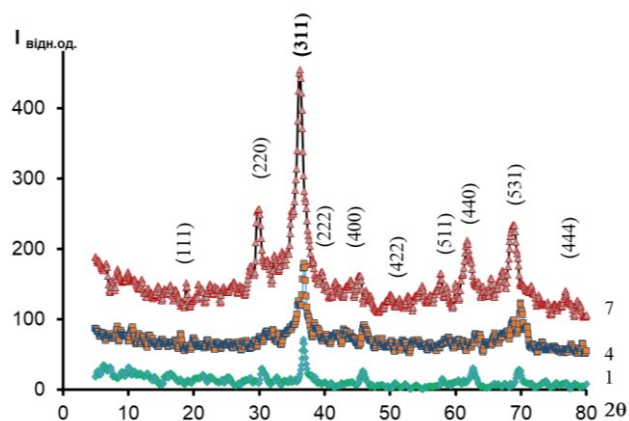


Рис. 1 – Рентгенограми феритів (зразки 1,4,7)

Крім того, на рентгенограмі зразку 7 спостерігаються слабкі піки, які свідчать про вміст у дослідженій пробі невеликої кількості гематиту α - Fe_2O_3 .

Діаграми «властивості-склад» були зображені за допомогою ізоліній згідно вихідних даних, що наведені в табл. 2. Функціями відгуку були коерцитивна сила (H_c), Ерстед; намагніченість насичення (M_s), А м²/кг; $X_{4\text{HФ}}$ - ступінь розкладання 4-нітрофенолу, %, E – ширина забороненої зони, еВ.

Магнітні характеристики матеріалу є найважливішими властивостями, які визначаються шляхом запису кривих намагнічування при кімнатній температурі. Значення намагніченості насичення (M_s) і коерцитивної сили (H_c), визначені з кривих намагнічування, приведені в табл. 2. З рис. 2(а,б) видно, що коерцитивна сила для всіх зразків має невеликі значення. Крім того, намагніченість насичення MnFe_2O_4 набагато вище, ніж в інших зразках (рис.3(а)).

Таблиця 2 – Результати проведення експерименту

N	Ni	Mn	Zn	H_c , Ерстед	M_s , Ам ² /кг	I_R , відн.од.	$X_{4\text{HФ}}$, %	E , еВ
1	1	0	0	2	26,05	2429	88,02	1,92
2	0,667	0,333	0	8	7,35	2282	90,63	1,7
3	0,333	0,667	0	38	41,69	2327	79,53	1,8
4	0	1	0	41	111	2322	88,58	1,55
5	0	0,667	0,333	8	47,7	2851	71,08	1,71
6	0	0,333	0,667	8	3,75	2439	88,9	1,82
7	0	0	1	19	3,93	3008	83,49	2,2
8	0,333	0	0,667	9	7,7	3692	88,78	1,88
9	0,667	0	0,333	7	19	3824	89,32	1,82
10	0,3333	0,3333	0,3333	44	37,8	2103	89,5	1,7

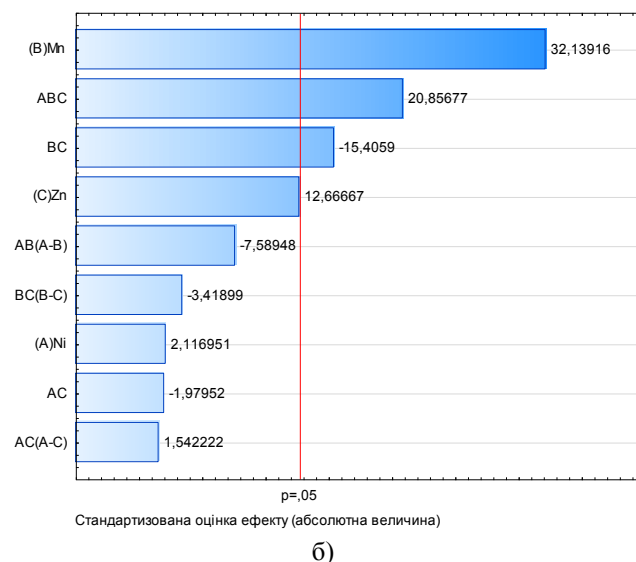
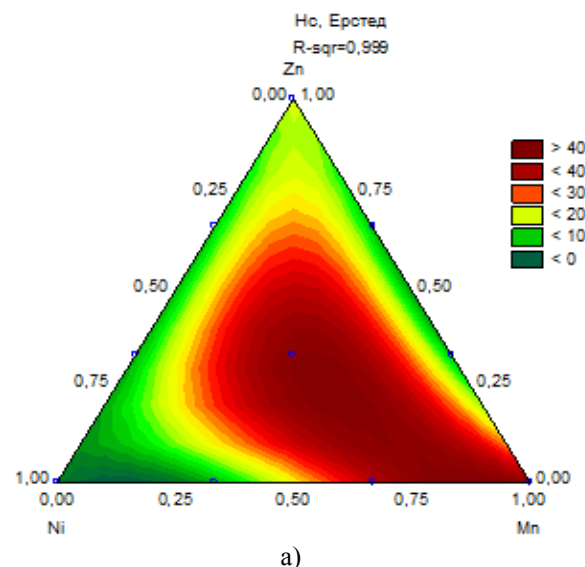
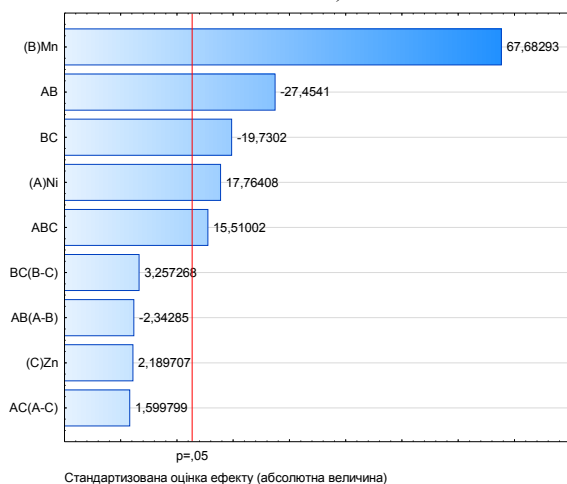
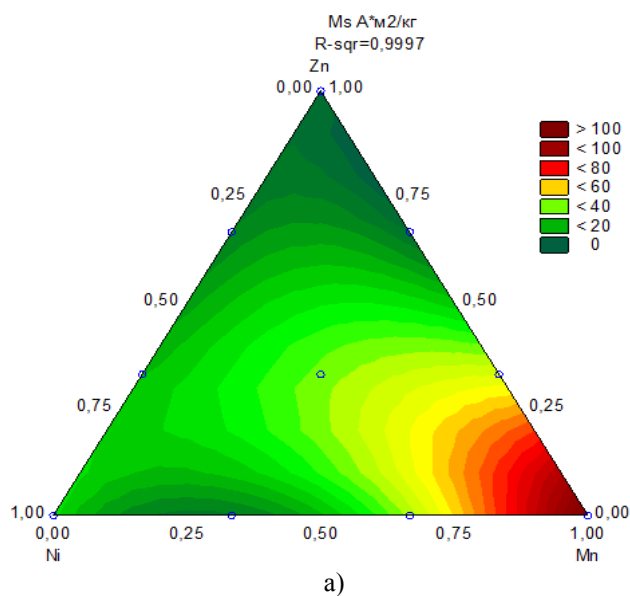


Рис. 2 – Залежність коерцитивної сили від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)



б)

$$Ms = 25,23 \cdot x_1 + 111,0 \cdot x_2 + 3,11 \cdot x_3 - 196,275 \cdot x_1 \cdot x_2 - 141,05 \cdot x_2 \cdot x_3 + 778,534 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 38,369 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 26,365 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 53,344 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

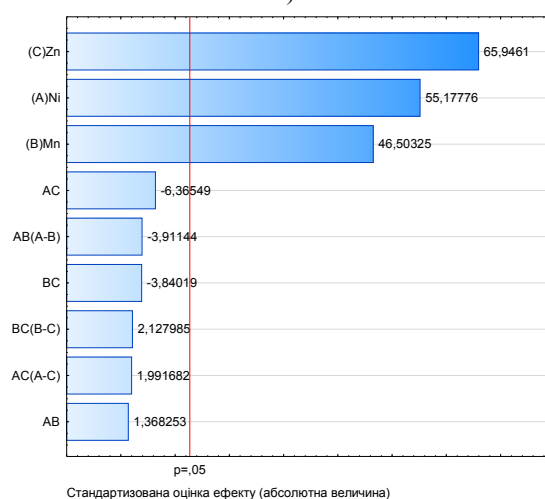
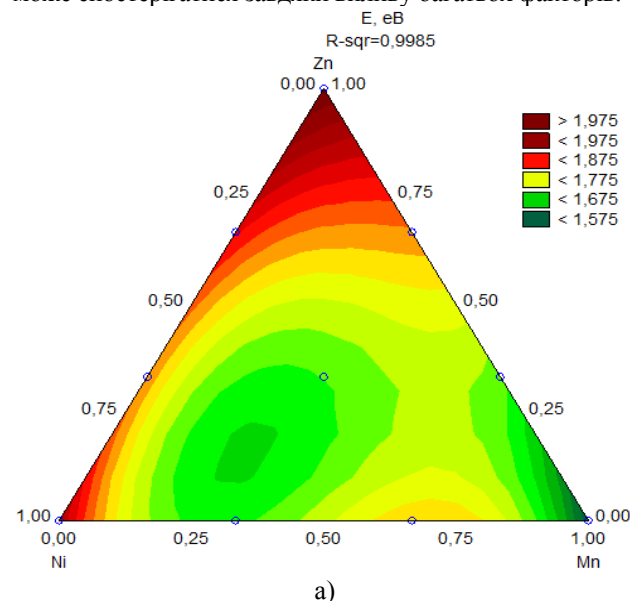
Рис. 3 – Залежність намагніченості насичення від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Значущість факторів оцінювали, аналізуючи діаграму Парето, що показана на рис. 2(б) для всіх факторів. На рисунках показані відповідні складові рівняння, що спричиняють значний вплив у системі, який може бути позитивним чи негативним. Рівень значущості коефіцієнтів дотримувався такого порядку зменшення: $x_2 > x_3 > x_2 \cdot x_1 > x_2 \cdot x_3 > x_3$. Позитивні знаки коефіцієнтів x_2 , x_1 вказують на те, що зі збільшенням цих доданків, також збільшується значення коерцитивної сили. Навпаки, негативні сигнали коефіцієнтів при $x_1 \cdot x_2$ та $x_2 \cdot x_3$ вказують на те, що збільшення обох доданків у системі призводить до зменшення функції відгуку. З іншого боку, коефіцієнти при деяких змінних не надають істотного впливу на математичну модель.

Аналіз діаграми Парето для намагніченості насичення показує, що найбільш впливовим фактором є концентрація катіонів мангану. Коефіцієнти при змінних $x_1 \cdot x_2$ та $x_2 \cdot x_3$ мають від'ємне значення, що вказує на зменшення M_s в подвійних складах Mn-Ni, Mn-Zn (рис. 3(б)).

Для оцінки оптичних властивостей феритів були отримані спектри дифузного відбиття. Всі 10 зразків показали інтенсивну смугу поглинання в УФ області електромагнітного спектру. Ширина забороненої зони, розрахована для NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 становила відповідно 1,92 еВ, 1,59 еВ, 2,2 еВ.

Ширина забороненої зони феритів показана у табл. 2. Вона збільшується зі збільшенням вмісту Zn (рис. 4). Значна зміна значень ширини забороненої зони може спостерігатися завдяки впливу багатьох факторів.



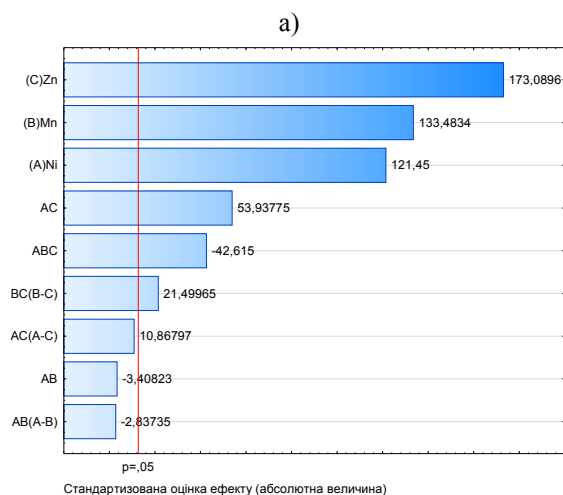
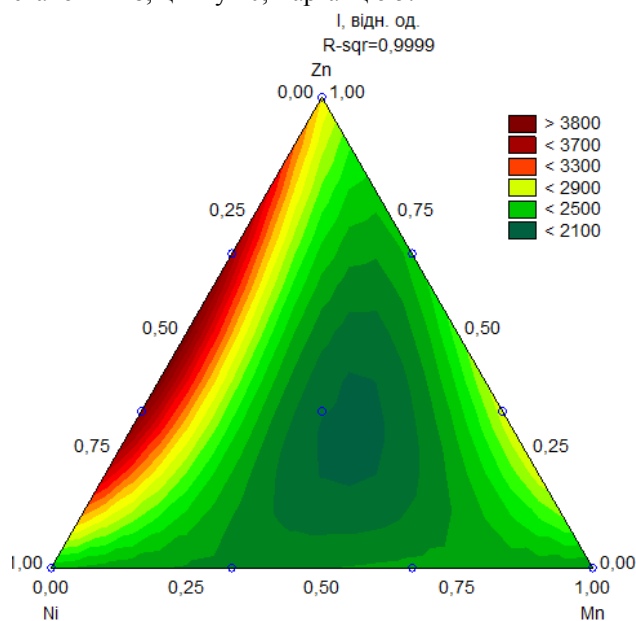
б)

$$E_g = 1,927 \cdot x_1 + 1,55 \cdot x_2 + 2,0 \cdot x_3 - 0,512 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,061 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,742 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,506 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) - 0,2411 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 0,254 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 4 – Залежність ширини забороненої зони від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Співставлення діаграм залежностей ширини забороненої зони від складу та інтенсивності піку ЕПР спектру дає змогу визначити, який з факторів є найвпливовішим.

Результати обробки спектрів електронного парамагнітного резонансу фотокаталізаторів показані на рис. 5(а,б). В якості критерію оцінювання були обрано показник інтенсивності піку ЕПР спектра. Іони Zn^{2+} з повністю заповненою d орбітальною вносять значний вклад в сигнал ЕПР спектра у випадку збудженого стану. Залежність інтенсивності піку від кількостей електронів на останній орбіталі чітко простежується. Для нікелю кількість d електронів становить 8, цинку 10, марганцю 5.



б)

$$IR = 2429,0 \cdot x_1 + 2312,0 \cdot x_2 + 2998,0 \cdot x_3 - 297,148 \cdot x_1 \cdot x_2 + 4702,60 \cdot x_1 \cdot x_3 - 26086,36 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 566,67 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 2170,55 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 4321,11 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 5 – Залежність інтенсивності піку на ЕПР спектрі від складу феритів (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Дослідження фотокаталітичної активності феритів показали, що ступінь розкладання 4-НФ в присутності феритових фотокаталізаторів складав 71-91 % (60 хв обробки при УФ-випромінюванні). Кінетика розкладання 4-НФ у присутності феритів представлена на рис. 6. Водний розчин 4-НФ характеризується наявністю піку поглинання при 317 нм. При розкладанні відбувається послідовне згладжування піку, що свідчить про утворення CO_2 та H_2O (рис. 6).

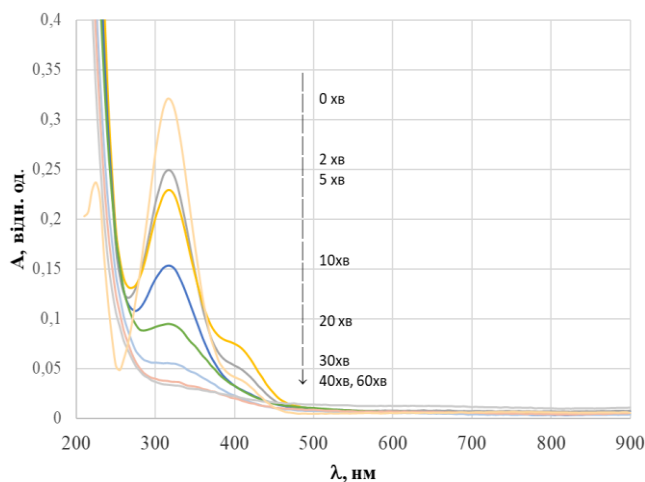


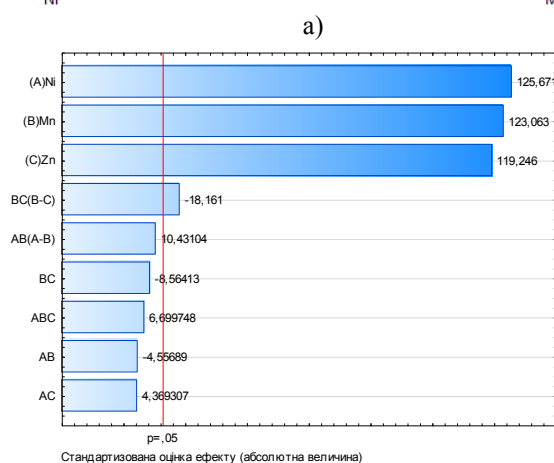
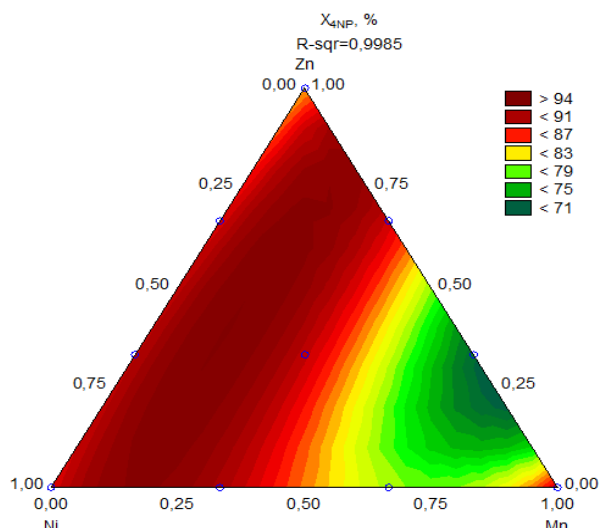
Рис. 6 – Спектри поглинання розчинів 4-НФ в присутності фотокаталізатора $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Mn_{0.33}Fe_2O_4$

З рис. 7 видно, що фотокаталітична активність феритів значна для всіх складів, що вміщують катіони нікелю та цинку. Чітко відокремлюється трапеція, що вміщує катіони нікелю, цинку та мангану до 66%. Подальше збільшення кількості мангану зменшує каталітичну активність зразків.

Висновок

Для використання в якості фотокаталізаторів ферити MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$) були синтезовані комбінованим методом співосадження і подальшої плазмової обробки.

Закономірності зміни властивостей феритів були вивчені симплекс-решітчастим методом планування експерименту. Отримані дисперсні ферити були охарактеризовані за допомогою рентгенофазового аналізу, ЕПР спектроскопії, УФ спектроскопії, вібраційної магнітометрії. Було встановлено роль катіону в процесі розкладання 4-НФ. Всі зразки показали високу фотокаталітичну активність (ступінь розкладання 4-НФ складав 71-91%). Найбільш ефективними каталізаторами були $Ni-Zn$ ферити та $Ni-Zn-Mn$ ферити (ступінь деградації 4-НФ 88-92%). При підвищенні вмісту катіонів мангану більше 66% каталітичні властивості зменшувались.



б)

$$X_{NP} = 88,158 \cdot x_1 + 88,58 \cdot x_2 + 83,651 \cdot x_3 - 14,674 \cdot x_1 \cdot x_2 + 14,159 \cdot x_1 \cdot x_3 - 27,579 \cdot x_2 \cdot x_3 + 157,272 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 75,356 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) - 131,200 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)$$

Рис. 7 – Залежність ступеню розкладання 4-НФ від складу (а) та діаграма Парето стандартизованих ефектів (б)

Крім того, синтезовані зразки, що вміщують нікель та манган мають високі магнітні властивості, що забезпечує легкість відокремлення від водного розчину під дією зовнішнього магнітного поля. Інтенсивність піку ЕПР спектру та ступінь деградації 4-НФ корелюють.

Список литературы

1. Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*. 2014. 8. P. 810-824. doi: 10.1002/jat.2980.
2. Ismail M. et al. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Current Pharmaceutical Design*. 2019. 34. P. 3645-3663. doi: 10.2174/1381612825666191021142026.
3. Buckley J. P. et al. Prenatal exposure to environmental phenols and childhood fat mass in the Mount Sinai

- Children's Environmental Health Study. *Environment international*. 2016. 91. P. 350-356. doi: 10.1016/j.envint.2016.03.019.
4. Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*. 2018. 219. P. 189-207. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
5. Othman I., Abu Haija M., Banat F. Catalytic Properties of Phosphate-Coated CuFe₂O₄ Nanoparticles for Phenol Degradation. *Journal of Nanomaterials*. 2019. 2019. doi: 10.1155/2019/3698326.
6. Zhu D., Qixing Z. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019. 12. P. 100255. doi: 10.1016/j.enmm.2019.100255.
7. Singh P., et al. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides-integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Materials Today Chemistry*. 2019. 14. P. 100186. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.005.
8. Gusain R., et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*. 2019. 272. P. 102009. doi: 10.1016/j.cis.2019.102009.
9. Kharisov B. et al. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. 12. 7. P. 1234-1246. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
10. Hajalilou A. et al. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. *Applied Physics A*. 2016. 122. 7. P. 680. doi: 10.1007/s00339-016-0217-2.
11. Lafta S. Effect of pH on structural, magnetic and FMR properties of hydrothermally prepared nano Ni ferrite. *Open Chemistry*. 2017. 15. 1. P. 53-60. doi: 10.1515/chem-2017-0007.

References (transliterated)

1. Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*, 2014, 8, pp. 810-824, doi: 10.1002/jat.2980.
2. Ismail M. et al. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Current Pharmaceutical Design*, 2019, 34, pp. 3645-3663, doi: 10.2174/1381612825666191021142026.
3. Buckley J. P. et al. Prenatal exposure to environmental phenols and childhood fat mass in the Mount Sinai Children's Environmental Health Study. *Environment international*, 2016, 91, pp. 350-356, doi: 10.1016/j.envint.2016.03.019.
4. Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*, 2018, 219, pp. 189-207, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
5. Othman I., Abu Haija M., Banat F. Catalytic Properties of Phosphate-Coated CuFe₂O₄ Nanoparticles for Phenol Degradation. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/3698326.
6. Zhu D., Qixing Z. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water

- treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019, 12, pp. 100255, doi: 10.1016/j.enmm.2019.100255.
7. Singh P., et al. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Materials Today Chemistry*, 2019, 14, pp. 100186, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.005.
8. Gusain R., et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, 2019, 272, pp. 102009, doi: 10.1016/j.cis.2019.102009.
9. Kharisov B. et. al. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12, 7, pp. 1234-1246, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
10. Hajalilou A. et al. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. *Applied Physics A*, 2016, 122, 7, pp. 680, doi: 10.1007/s00339-016-0217-2.
11. Lafta S. Effect of pH on structural, magnetic and FMR properties of hydrothermally prepared nano Ni ferrite. *Open Chemistry*, 2017, 15, 1, pp. 53-60, doi: 10.1515/chem-2017-0007.

Відомості про авторів (About authors)

Фролова Лілія Анатоліївна - кандидат технічних наук, доцент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Liliya Frolova – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Affiliation, Department of inorganic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Фролова Л. А. Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів складу MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$). *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 73-79. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11.

Please cite this article as:

Frolova L. Investigation of photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in the presence of ferrites of MFe_2O_4 composition ($M = Ni, Mn, Zn$). *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 73-79, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Фролова Л. А. Исследование фотокаталитической деградации 4-нитрофенола в присутствии ферритов состава MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$). *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 73-79. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.11.

АННОТАЦІЯ С розвитком промисловості происходит увеличение концентрации опасных загрязняющих веществ в водных объектах, в результате выбросов таких производств, как текстильная, бумажно-целлюлозная, полиграфическая, металлургическая, нефтеперерабатывающая, фармацевтических препаратов. В последние годы передовые процессы окисления были признаны эффективным и альтернативным способом очистки сточных вод от органических примесей. Ферриты переходных металлов исследуются как фотокатализаторы благодаря высокой активности, нетоксичности, химической стойкости, магнитным, оптическим и электрическим свойствам. В работе рассмотрены композиционные ферриты MFe_2O_4 ($M = Ni, Mn, Zn$), синтезированные модифицированным методом соосаждения. Для характеристики полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ, вибрационная магнитометрия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ультрафиолетовая спектроскопия. Фотокаталитическую активность соединений изучали в реакции разложения 4 нитрофенола, который использовали как модельный органический загрязнитель. Для определения зависимости основных свойств от состава использовали симплекс-решетчатое планирование эксперимента. Установлено, что полученные наночастицы ферритов имеют игольчатую структуру. Синтезированные наночастицы имеют энергию запрещенной зоны в пределах 1,55-2,2 эВ. Все образцы показали высокую фотокаталитическую активность (степень разложения 4-НФ составляла 70-90%). Наиболее эффективными катализаторами были Ni-Zn ферриты и Ni-Zn-Mn ферриты (степень деградации 4-НФ 88-92%). При повышении содержания катионов марганца более 66% каталитические свойства уменьшались. Магнитные свойства, такие как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, значительно изменяются в зависимости от концентрации катионов Mn. Кроме того, синтезированные образцы, содержащие никель и марганец, имеют высокие магнитные свойства, что обеспечивает легкость отделения их от водного раствора под действием внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: феррит никеля; феррит марганца; феррит цинка; 4 нитрофенол; фотокатализатор

Надійшла (received) 24.08.2020

UDC 621.315

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.12

CALCULATION OF THE ELECTRIC FIELD DISTRIBUTION IN THE VICINITY OF THE CONDUCTIVE ROD

S. LITVYNENKO*Department of Theoretical Electrical Engineering, NTU "KhPI", Kharkiv, UKRAINE*

ABSTRACT The article reviews the methods of mathematical modeling of electric fields in the vicinity of conducting rods and presents a method developed for calculating the distribution of the electric field strength and potential in systems with conducting rods. This method allows to use a computational spatial grid with a step proportional not to the radius of the rod, but to its length, which is relevant when the ratio of the rods length to its radius is large. The method is applied to the calculation of rods EF, for which this ratio is of the order of 10^2 – 10^3 . The proposed method is based on the finite integration method. At the same time, the non-linear decrease in the levels of strength and potential when moving away from the rod in directions perpendicular to its axis is taken into account. The difference coefficients at the nodes surrounding the rod were obtained by integrating over the computational grid cell surfaces of expressions describing the strength and potential of the electric field for an elongated conducting ellipsoid under potential. With this representation of the conducting rod, it was possible to achieve the greatest accordance of calculations with the analytical solution. In practice, the application of the presented method allows for a more accurate calculation of the electric field in the vicinity of a conducting rod, which is either under potential, or in a homogeneous electric field, using a computational grid with a step proportional not to the radius of the rod, but to its length. The non-linear character of the decrease in the strength and potential of the electric field near the rod is taken into account using analytical expressions for a conductive ellipsoid under potential. In the area surrounding the rod and above its top, when using a spatial grid step proportionate with the length of the rod, and not with its radius, the relative errors in calculating the strength decreased from 27 % to 3 %. The results of calculating the electric field of a lightning rod are presented in order to analyze the conditions for the occurrence of upward leaders.

Keywords: electric field potential; electric field strength; conducting rods; finite integration method; lightning rods; mathematical modeling; upward leaders

РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ В ОКОЛІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО СТРИЖНЯ

С. А. ЛИТВИНЕНКО*кафедра теоретичних основ електротехніки, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА*

АНОТАЦІЯ У статті проведений огляд методів математичного моделювання електричних полів в околі електропровідних стрижнів і представлений метод, що розроблений для розрахунку розподілу напруженості і потенціалу електричного поля в системах з електропровідними стрижнями. Цей метод дозволяє використовувати розрахункову просторову сітку, що має крок, пропорційний не радіусу стрижня, а його довжині, що є актуальним при великому співвідношенні довжини стрижня до його радіуса. Метод застосований для розрахунку стрижнів, у яких таке співвідношення сягає порядку 10^2 – 10^3 . Запропонований метод побудований на базі методу скінченного інтегрування. При цьому враховане нелінійне спадання рівнів напруженості і потенціалу при віддаленні від стрижня в напрямках, перпендикулярних його осі. Різницеві коефіцієнти у вузлах, що оточують стрижень, були отримані шляхом інтегрування по поверхнях комірок розрахункової сітки тих виразів, що описують напруженість і потенціал електричного поля для видовженого еліпсоїда, який перебуває під потенціалом. При такому поданні електропровідного стрижня вдалося досягти найбільшого збігу розрахунків з аналітичним рішенням. Практичне застосування представленого методу дозволяє здійснювати більш точний розрахунок електричного поля в околі електропровідного стрижня, що знаходиться або під потенціалом, або в однорідному ЕП, з використанням розрахункової сітки з кроком, співрозмірним не з радіусом стрижня, а з його довжиною. Врахування нелінійного характеру спадання напруженості і потенціалу електричного поля поблизу стрижня проводиться за допомогою аналітичних виразів для електропровідного еліпсоїда, що перебуває під потенціалом. У зоні, що оточує стрижень, і над його вершиною при використанні кроку просторової сітки, порівняного з довжиною стрижня, а не з його радіусом, відносні похибки розрахунку напруженості зменшилися з 27 % до 3 %. Наведено результати розрахунку електричного поля стрижневого блискавкоприймача з метою дослідження умов виникнення зустрічних лідерів.

Ключові слова: потенціал електричного поля; напруженість електричного поля; електропровідні стрижні; метод скінченного інтегрування; стрижневі блискавкоприймачі; математичне моделювання; зустрічні лідери

Introduction

Solving the problems of modeling rod lightning rods, incomplete insulation breakdown channels, channels of lightning leaders [1-6] may be performed by

calculation of the electric field (EF) in the vicinity of conducting rods, the length of which exceeds their radius by several orders of magnitude ($L/R > 10^2$ – 10^3). Another area where the solution of such problems is required is emission devices using arrays of carbon nanofibers [7-9].

Determination of the degree of strengthening of the EF tension in the area of the top of the rod is an urgent problem in various areas [10,11].

Analysis of recent research and publications

When calculating the distribution of the electric field in the vicinity of long and thin rods, we encounter a problem associated with the choice of the step of the computational grid. The step should be less than the radius of the rod, however, with a significant ratio between the length and the radius of the rod, the resulting smaller computational grid leads to a significant increase in the order of the equations system describing the system, which makes it impossible to solve it using existing computational tools.

In [12], for three-dimensional modeling of the gas discharge process in order to study the streamer branching processes, an approach was chosen, which consists in utilizing a computational grid divided into several layers. The step in each layer becomes smaller and smaller as it approaches the discharge axis. The solution is based on the finite element method using Newton's iterations to solve a nonlinear system of equations, which ensures the simultaneous convergence of the entire system of equations. Lagrangian-quadratic elements were used for the Poisson equations and boundary conditions. This approach allows you to perform calculations with the required accuracy, but the requirements for RAM and time costs are a significant obstacle to its use.

In the numerical calculation of the EF using finite-difference methods in the immediate vicinity of a thin cylindrical rod having an infinite length [13-17], to determine the coefficients of the difference equations, the law of decay of the EF intensity is used, which is inversely proportional to the distance from its axis. In this case, the step of the computational grid can significantly exceed the radius of the rod. In [18], a rod of finite length is represented by a uniformly charged thread, in [19] by an elongated ellipsoid located in a uniform EF. In both cases, when calculating the area in the vicinity of the rod, the same law of strength variation was applied. When comparing the results of the potential distribution calculation at the distance of the step of the computational grid from the rod by numerical methods and analytical calculation of a uniformly charged thread and an elongated ellipsoid located in a uniform EF [20], a relative error of about 5 % was obtained. The error in calculating the strength exceeds 10 %. When using this approach in solving problems containing a rod under potential, in the absence of an external EF, the error becomes even greater: up to 45 % for the strength calculation of the rod top zone under potential. In order to solve this problem in the region limited by the step of the computational grid from the axis of the rod, when calculating the coefficients of the difference equations at the nodes on the rod and the step from it, it is proposed to use analytical expressions for the EF of an elongated ellipsoid under potential [20].

The aim of the work

The aim of this work is to develop a refined method for the numerical calculation of the electric field in the vicinity of conducting rods with a large ratio of length to radius. The difference coefficients in the nodes of the computational grid surrounding the rod are determined in a special way. As a result, the used step of the computational grid can be proportional to the length of the rod rather than its radius. This approach increases the accuracy of calculating the EF strength in systems containing conducting rods.

Basic research materials

The calculation used a system (Fig. 1) with a grounded rod with potential U_0 .

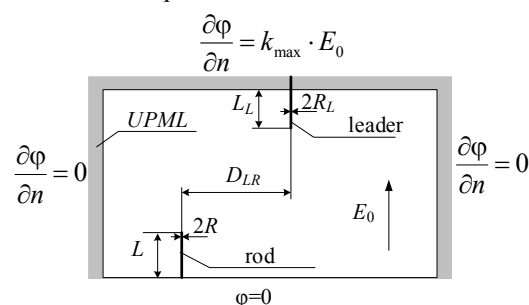


Fig. 1 – Calculation scheme

The computational equations used in the finite volume method [21,22] were obtained by integrating Maxwell's equations over the volumes V of the unit cells that make up the computational domain. The nodes of the computational grid (i, j, k) , in which the EF potentials are determined, are located at the interface between the media, and therefore on the axis of the conducting rod (Fig. 2). With such an arrangement of the computational grid nodes, the conditions at the interfaces between the media are satisfied automatically.

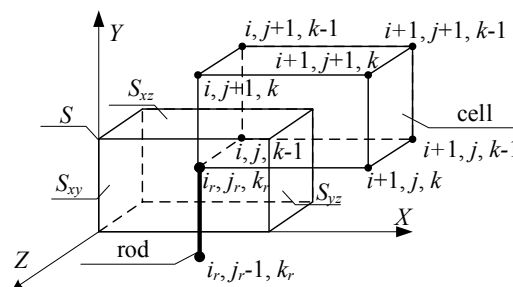


Fig. 2 – Cell containing a conductive rod

To obtain the difference coefficients, Maxwell's equation was used [20]:

$$\text{rot} H = \gamma E + \partial D / \partial t,$$

where $D = \epsilon_0 \epsilon E = -\epsilon_0 \epsilon \text{grad} \varphi$ – electric induction; $\epsilon_0 = 0.885 \cdot 10^{-11}$ F/m; E – electric field strength; φ – electrical potential; γ – conductivity; H – magnetic field strength.

After applying the divergence operation to the equation, the resulting expression must be integrated over the volumes of the unit cells V that make up the computational domain using the Ostrogradsky-Gauss theorem. In the absence of space charges, the second term on the right-hand side of the last equation can be neglected. As a result, an equation will be obtained for determining the electric potential φ :

$$\int_V \gamma E dV = \int_S \gamma E_n dS = \int_S \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial n} dS = 0, \quad (1)$$

where n – normal to the surface S enclosing the volume V , E_n – the projection of the vector strength E normal to the surface S .

For each node (i, j, k) of the computational grid, an equation of the form (1) is drawn up. In this case, each cell of the computational domain is characterized by its specific conductivity $\gamma_{i,j,k}$. Since the length of the rod is several orders of magnitude larger than its radius, the rod in the design model is replaced by a set of nodes located on the axis with indices r (Fig. 2).

The non-linear nature of the decrease in the strength and potential of the electric field in the direction perpendicular to the rod axis is taken into account using the conductivity tensor:

$$\hat{\gamma}_{i,j,k} = \begin{bmatrix} \gamma \cdot k_x & 0 & 0 \\ 0 & \gamma \cdot k_y & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \cdot k_z \end{bmatrix}, \quad (2)$$

where k_x, k_y, k_z – coefficients equal to 1 for all nodes except $(i_r, j_r, k_r), (i_{r-1}, j_r, k_r), (i_r, j_r, k_{r-1})$.

The presence of conductivity between the nodes i_r, j_r, k_r along the rod axis is taken into account using the coefficients $k_y = 10^6$ for these nodes.

The coefficients k_x and k_z of the nodes surrounding the rod and lying on its axis, and the coefficient k_y of the node at the top of the rod are determined from analytical expressions for the potential level and the electric field strength depending on the voltage applied to the rod. The rod is represented as an elongated ellipsoid [20]. In this case, the potential is determined by the expression:

$$\varphi = U_0 \cdot f_{\varphi U}, \quad (3)$$

$$\text{where } f_{\varphi U} = \frac{1}{2 \ln(2L/R)} \cdot \ln \frac{\sqrt{\xi + L^2} + \sqrt{L^2 - R^2}}{\sqrt{\xi + L^2} - \sqrt{L^2 - R^2}};$$

components of the electric field strength vector:

$$E_x = -U_0 \cdot f_{UEx}; \quad (4)$$

$$E_y = -U_0 \cdot f_{UEy}; \quad (5)$$

$$E_z = -U_0 \cdot f_{UEz}, \quad (6)$$

$$\text{where } f_{UEx} = -\frac{1}{2 \ln(2L/R)} \cdot \frac{\sqrt{L^2 - R^2}}{\sqrt{\xi + L^2} \cdot (\xi + R^2)} \cdot d_{\xi x} \cdot x;$$

$$f_{UEy} = -\frac{1}{2 \ln(2L/R)} \cdot \frac{\sqrt{L^2 - R^2}}{\sqrt{\xi + L^2} \cdot (\xi + R^2)} \cdot d_{\xi y} \cdot y;$$

$$f_{UEz} = -\frac{1}{2 \ln(2L/R)} \cdot \frac{\sqrt{L^2 - R^2}}{\sqrt{\xi + L^2} \cdot (\xi + R^2)} \cdot d_{\xi z} \cdot z;$$

$$d_{\xi x} = \left[1 - \frac{p - L^2}{\sqrt{p^2 - q}} \right]; \quad d_{\xi y} = \left[1 - \frac{p - R^2}{\sqrt{p^2 - q}} \right];$$

$$\xi = -p + \sqrt{p^2 - q}; \quad \xi > -b^2 [9]; \quad p = \frac{L^2 + R^2 - (x^2 + y^2 + z^2)}{2};$$

$$q = L^2 R - L^2 (x^2 + z^2) - R^2 y^2; \quad x, y, z - \text{Cartesian coordinates } (i, j, k)\text{-th computational grid node.}$$

The coefficients k_x and k_z of the nodes surrounding the bar and lying on its axis $((i_r, j_r, k_r), (i_{r-1}, j_r, k_r), (i_r, j_r, k_{r-1}))$, and the coefficient k_y of the node at the top of the bar are determined using in (3) instead of U_0 the potential difference at the nodes on the rod and spaced one step of the computational grid from it and using this expression in the formulas for the components of the EF strength (4)–(6). So, for the component E_x of the electric field strength, we express $\partial \varphi / \partial x$ through U_0 in the form of the potential difference at a node on the rod axis $\varphi(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr}) = U_0$ and at a node spaced from the axis at the distance of the computational grid step $\varphi(x_{ir-1}, y_{jr}, z_{kr})$, corresponding to the derivative step back:

$$\begin{aligned} \partial \varphi / \partial x \big|_{x=x_{ir-1}} &\approx \Delta \varphi / \Delta x = [\varphi(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr}) - \varphi(x_{ir-1}, y_{jr}, z_{kr})] / \Delta x = \\ &= U_0 \cdot [1 - f_{\varphi U}(x_{ir-1}, y_{jr}, z_{kr})] / \Delta x. \end{aligned}$$

Let us write the expression for U_0 in terms of $\partial \varphi / \partial x$ considering that the sign of the derivative is taken into account automatically when solving the system of equations:

$$U_0 = \frac{\Delta \varphi}{\Delta x} \cdot D_x, \quad (7)$$

where

$$D_x = \frac{\Delta x}{|1 - f_{\varphi U}(x_{ir-1}, y_{jr}, z_{kr})|}. \quad (8)$$

For derivatives $\partial \varphi / \partial z$ and $\partial \varphi / \partial y$ $|y=y_{jr \max}$ expressions are similar:

$$\begin{aligned} \partial \varphi / \partial z &\approx \Delta \varphi / \Delta z = [\varphi(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr}) - \varphi(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr-1})] / \Delta z = \\ &= [\varphi(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr+1}) - \varphi(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr})] / \Delta z = \\ &= U_0 \cdot [1 - f_{\varphi U}(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr-1})] / \Delta z = \\ &= U_0 \cdot [f_{\varphi U}(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr+1}) - 1] / \Delta z; \\ \partial \varphi / \partial y &\approx \Delta \varphi / \Delta y = [\varphi(x_{ir}, y_{jr \max+1}, z_{kr}) - \\ &- \varphi(x_{ir}, y_{jr \max}, z_{kr})] / \Delta y = U_0 \cdot [1 - f_{\varphi U}(x_{ir}, y_{jr \max+1}, z_{kr})] / \Delta y. \end{aligned}$$

We use U_0 in the last two equations, expressed through the change in potential in directions along the axis y ($\Delta \varphi / \Delta y$) and z ($\Delta \varphi / \Delta z$):

$$U_0 = \frac{\Delta \varphi}{\Delta z} \cdot D_z; \quad U_0 = \frac{\Delta \varphi}{\Delta y} \cdot D_y,$$

where

$$D_z = \frac{\Delta z}{|1 - f_{\varphi U}(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr-1})|}; D_y = \frac{\Delta y}{|f_{\varphi U}(x_{ir}, y_{jr, \max+1}, z_{kr}) - 1|}.$$

The coefficient k_{xx} characterizes the non-linear potential drop between the nodes located on the rod axis and at a step away from it. To determine it, we write Eq. (4) for the cell surface S_{yz} at a distance of half a step from the rod axis ($x = x_{ir+1/2}$) and substitute U_0 into it in the form (7):

$$E_x(x_{ir+1/2}, y_{jr}, z_{kr}) = \frac{\Delta \varphi}{\Delta x} \cdot D_x \cdot f_{UEX}(x_{ir+1/2}, y_{jr}, z_{kr}).$$

Then

$$E_x = \frac{\Delta \varphi}{\Delta x} \cdot k_{xx},$$

where $k_{xx} = D_x \cdot F_{UEX}(x_{ir+1/2}, y_{jr}, z_{kr})$.

Similar transformations made it possible to obtain expressions for the coefficients k_{yy} , k_{zz} :

$$k_{yy} = D_y \cdot F_{UEY}(x_{ir}, y_{jr, \max+1/2}, z_{kr}),$$

$$k_{zz} = D_z \cdot F_{UEZ}(x_{ir}, y_{jr}, z_{kr-1/2}).$$

The coefficients k_x , k_y , k_z (see (2)) are obtained by integrating k_{xx} , k_{yy} , k_{zz} over the corresponding surfaces S_{yz} , S_{xz} , S_{xy} (see fig. 2) using any standard subprogram.

Because the computational domain refers to open areas, then in order to reduce its dimensions when calculating the EF, uniaxially perfectly matched layers (UPML) were placed on its boundaries [17].

The unknown potentials of the nodes of the computational scheme are determined by solving a system of difference equations composed of equations of the form (1) for each node, using the iterative method of alternating directions and the sweep method [16,17]. The boundary conditions for the scalar potential are shown in Fig.1.

The estimation of the accuracy of calculating the EF in systems with rods was carried out by comparing the analytical and numerical solutions for two cases: the potential U_0 is applied to the rod and the rod is in a uniform external EF with the strength E_0 . The analytical solution is made according to the formulas for the potentials and strengths of an elongated ellipsoid [20]. The calculations showed up that for the considered rods with a length-to-radius ratio $L/R > 10^2 - 10^3$, which are under strength, as well as for rods located in an external homogeneous electric field, the maximum values of the relative errors δ_E when calculating the electric field strengths do not exceed 3 %. When calculating based on the approach described in [18], δ_E can reach 45 %, and when calculating based on the approach described in [19], 27 %. Calculations have shown up that a twofold decrease in the step of the computational grid, as well as an increase in its dimensions twofold, do not lead to a change in the distributions of the EF and the values of the relative errors.

An example of electric fields distribution calculation in the vicinity of a rod lightning rod to analyze the conditions for the appearance of upward leaders from it.

The development of positive upward leaders from ground objects occurs when there is an EF strength of the order of 500 kV/m above these objects, caused by an approaching downward leader of negative polarity [4]. The calculation of the EF distribution was carried out for several cases in order to determine the influence on the occurrence and development of upward leaders of a stepped downward leader channel of lightning with a potential of 30 MV–100 MV approaching the object. The boundary conditions used in this calculation are shown in Fig. 1. The case is considered when the space charge is still absent in the zone where the development of the negative streamer stage begins [4]. The step of the spatial grid is chosen equal to 1 m, the absorbing layers located at the boundaries of the computational domain have the number of steps $N=10$, $m=3$, $k_{\max}=300$ [18,19].

In the first calculated case, the downward lightning leader is at potential U_l and is located at a height of several hundred meters above a grounded lightning rod of length L and radius R . The leader's EF does not affect the EF of the lightning rod top due to the significant distance between them. EF strength in the vicinity of the lightning rod under thunderstorm conditions is $E_0 = U_l/H_l$, where H_l is the thunderstorm cloud height. The calculation was carried out for the potential of the downward leader $U_l = 100$ MV, launched from a thundercloud from a height of $H_l = 2000$ m. The strength around the top of the lightning rod with a height of $L=60$ m and a diameter of $2R=0.1$ m (see Fig. 1) was $E_0=50$ kV/m, the diameter of the lightning leader channel is $2R_L=0.01$ m. The calculation showed up that the obtained strength above the top of the lightning rod (no more than 100 kV/m) is not enough to fulfill the condition for the appearance of an upward leader. The case was also calculated when the top of the downward leader approached the top of the lightning rod at a distance of 20 m. The distance between the axes of the leader channel and the lightning rod was $D_{LR} = 5$ m. The strength obtained in this case (300 kV/m) is also insufficient to fulfill the condition of occurrence an upward leader. The calculation under the condition of the location of the downward leader streamer top at a height of 10 m from the top of the lightning rod top showed up the level of the obtained tension exceeding 500 kV/m, thus only in this case the occurrence of an upward leader from the lightning rod is possible.

Conclusions

The proposed method for calculating the EF of conducting rods, in which the non-linear decrease nature of the strength and potential near the rod is taken into account using analytical expressions describing the EF of an elongated conducting ellipsoid under potential, made it possible to reduce the relative error in calculating the EF strength to 3 % or less for rods with $L/R > 10^2 - 10^3$. In this case, the space step is chosen proportional to the length of the rod, and not to its radius.

Список літератури

1. Cooray V. *Lightning Protection*. London: The Institution of Engineering and Technology, 2010. 1036 p.
2. Moore C. B., Rison W., Mathis J., Aulich G. Lightning rod improvement studies. *Journal of applied meteorology*. 2000. 39. P. 593-609. doi:10.1175/1520-0450-39.5.593.
3. Moore C. B., Aulich G., Rison W. Measurement of lightning rod responses to nearby strikes. *Geophys. Res. Lett.* 2000. 27. no. 10. P. 1487-1490. doi: 10.1029/1999GL011053.
4. Bazelyan E. M., Raizer Yu. P. *Lightning Physics and Lightning Protection*. Bristol: IOP Publishing, 2000. 325 p.
5. Petrov N. I., Waters R. T. Determination of the striking distance of lightning to earthed structures. *Proc. R. Soc.* 1995. 450. P. 589-601. doi:10.1098/rspa.1995.0102.
6. Akyuz M., Cooray V. The franklin lightning conductor: conditions necessary for the initiation of a connecting leader. *Journal of Electrostatics*. 2001. 51-52. P. 319-325. doi:10.1016/S0304-3886(01)00113-9.
7. Cole M. T., Teo K. B. K., Groening O., Gangloff L., Legagneux P., Milne W. I. Deterministic cold cathode electron emission from carbon nanofibre arrays. *Scientific Reports*. 2014. 4. P. 1-5. doi:10.1038/srep04840.
8. Park S., Gupta A. P., Yeo S. J., Jung J., Paik S. H., Mativenga M., Kim S. H., Shin J. H., Ahn J. S., Ryu J. Carbon nanotube field emitters synthesized on metal alloy substrate by PECVD for customized compact field emission devices to be used in X-ray source applications. *Nanomaterials*. 2018. 8. P. 378. doi: 10.3390/nano8060378.
9. Bocharov G. S., Eletsii A. V., Grigory S. Theory of carbon nanotube (CNT)-based electron field emitters. *Nanomaterials*. 2013. 3. P. 393-442. doi: 10.3390/nano3030393.
10. Collins C. M., Parmee R. J., Milne W. I., Cole M. T. High performance field emitters. *Advanced Science*. 2016. 3. P. 1500318. doi: 10.1002/advs.201500318.
11. Zhu N., Chen J., Cole M., Milne W. Anomalous improved electron field emission from hybridised graphene on Mo tip arrays. *19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*. 2017. P. 870-873. doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994187.
12. Papageorgiou L., Metaxas A. C., Georgiou G. E. Three-dimensional numerical modeling of gas discharges at atmospheric pressure incorporating photoionization phenomena. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. 44. P. 045203. doi: 10.1088/0022-3727/44/4/045203.
13. Berenger J. P. Perfectly matched layer for the FDTD solution of wave-structure interaction problems, *IEEE Trans. Antennas and Propag.* 1996. 44. P. 110-117. doi: 10.1109/8.477535.
14. Railton C. J., Schneider J. B. An analytical and numerical analysis of several locally conformal FDTD schemes, *IEEE trans. Microwave Theory and Techn.* 1999. 47. P. 56-66. doi: 10.1109/22.740077.
15. Dey S., Mittra R. A Conformal Finite-Difference Time-Domain Technique for Modeling Cylindrical Dielectric Resonators. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 1999. 47. no. 9. P. 1737-1739. doi: 10.1109/22.788616.
16. Ismail M. S., Al-Basyoni K. S., A Logarithmic Finite Difference Method for Troesch's Problem. *Applied Mathematics*. 2018. 9. no. 5. P. 550-559. doi: 10.4236/am.2018.95039.
17. Taflov A., Hagness S. *Computational electromagnetics: the finite difference time domain method*. Boston – London: Artech House, 2000. 852 p.
18. Rezykina M. M., Rezykin O. L., Sosina O. V. Mathematical modeling of distribution of magnetic field in the vicinity of the magnetic rods. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2014. no. 6, P. 30-36.
19. Rezykina M. M., Rezykin O. L., Svetlichnyay E. E. Electric field in the vicinity of long thin conducting rods. *Technical Physics*. 2015. 60. no. 9. P. 1277-1283. doi: 10.1134/S1063784215090182.
20. Stratton J. A. *Electromagnetic theory*. NJ: IEEE Press, 2007. 614 p.
21. Clemens M., Weiland T. Discrete electromagnetism with the finite integration technique. *Progress in Electromagnetics Research*. 2001. 32. P. 65-87. doi:10.2528/PIER00080103.
22. Clemens M., Weiland T. Regularization of eddy current formulations using discrete grad-div operators. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2002. 38. no 2. P. 569-572. doi: 10.1109/20.996149.

References (transliterated)

1. Cooray V. *Lightning Protection*. London, The Institution of Engineering and Technology, 2010. 1036 p.
2. Moore C. B., Rison W., Mathis J., Aulich G. Lightning rod improvement studies. *Journal of applied meteorology*, 2000, 39, pp. 593-609, doi:10.1175/1520-0450-39.5.593.
3. Moore C. B., Aulich G., Rison W. Measurement of lightning rod responses to nearby strikes. *Geophys. Res. Lett.*, 2000, 27, no. 10, pp. 1487-1490, doi:10.1029/1999GL011053.
4. Bazelyan E. M., Raizer Yu.P. *Lightning Physics and Lightning Protection*. Bristol: IOP Publishing, 2000. 325 p.
5. Petrov N. I., Waters R. T. Determination of the striking distance of lightning to earthed structures. *Proc. R. Soc.*, 1995, 450, pp. 589-601, doi:10.1098/rspa.1995.0102.
6. Akyuz M., Cooray V. The franklin lightning conductor: conditions necessary for the initiation of a connecting leader. *Journal of Electrostatics*, 2001, 51-52, pp. 319-325, doi:10.1016/S0304-3886(01)00113-9.
7. Cole M. T., Teo K. B. K., Groening O., Gangloff L., Legagneux P., Milne W. I. Deterministic cold cathode electron emission from carbon nanofibre arrays. *Scientific Reports*, 2014, 4, pp. 1-5, doi:10.1038/srep04840.
8. Park S., Gupta A. P., Yeo S. J., Jung J., Paik S. H., Mativenga M., Kim S. H., Shin J. H., Ahn J. S., Ryu J. Carbon nanotube field emitters synthesized on metal alloy substrate by PECVD for customized compact field emission devices to be used in X-ray source applications. *Nanomaterials*, 2018, 8, 378, doi: 10.3390/nano8060378.
9. Bocharov G. S., Eletsii A. V., Grigory S. Theory of carbon nanotube (CNT)-based electron field emitters. *Nanomaterials*, 2013, 3, pp. 393-442, doi: 10.3390/nano3030393.
10. Collins C. M., Parmee R. J., Milne W. I., Cole M. T. High performance field emitters. *Advanced Science*, 2016, 3, 1500318, doi: 10.1002/advs.201500318.
11. Zhu N., Chen J., Cole M., Milne W. Anomalous improved electron field emission from hybridised graphene on Mo tip arrays. *19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, 2017, pp. 870-873, doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994187.
12. Papageorgiou L., Metaxas A. C., Georgiou G. E. Three-dimensional numerical modeling of gas discharges at atmospheric pressure incorporating photoionization phenomena. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, 44, 045203, doi:10.1088/0022-3727/44/4/045203.

13. Berenger J. P. Perfectly matched layer for the FDTD solution of wave-structure interaction problems, *IEEE Trans. Antennas and Propag.*, 1996, 44, pp. 110-117, doi: 10.1109/8.477535.
14. Raiton C. J., Schneider J. B. An analytical and numerical analysis of several locally conformal FDTD schemes, *IEEE trans. Microwave Theory and Techn.* 1999, 47, pp. 56-66, doi: 10.1109/22.740077.
15. Dey S., Mittra R. A Conformal Finite-Difference Time-Domain Technique for Modeling Cylindrical Dielectric Resonators. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1999, 47, no. 9, pp. 1737-1739, doi: 10.1109/22.788616.
16. Ismail M. S., Al-Basyoni K. S., A Logarithmic Finite Difference Method for Troesch's Problem. *Applied Mathematics*, 2018, 9, no. 5, pp. 550-559, doi: 10.4236/am.2018.95039.
17. Taflov A., Hagness S. *Computational electromagnetics: the finite difference time domain method*. Boston – London: Artech House., 2000. 852 p.
18. Rezyunkina M. M., Rezyunkin O. L., Sosina O. V. Mathematical modeling of distribution of magnetic field in the vicinity of the magnetic rods. *Tekhnichna Elektrodynamika*, 2014, no. 6, pp. 30-36.
19. Rezyunkina M. M., Rezyunkin O. L., Svetlichnaya E. E. Electric field in the vicinity of long thin conducting rods. *Technical Physics*, 2015, 60, no. 9, pp. 1277-1283, doi: 10.1134/S1063784215090182.
20. Stratton J. A. *Electromagnetic theory*. NJ: IEEE Press, 2007. 614 p.
21. Clemens M., Weiland T. Discrete electromagnetism with the finite integration technique. *Progress in Electromagnetics Research*, 2001, 32, pp. 65-87, doi:10.2528/PIER00080103.
22. Clemens M., Weiland T. Regularization of eddy current formulations using discrete grad-div operators. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2002, 38, no 2, pp. 569-572. doi: 10.1109/20.996149.

Відомості про авторів (About authors)

Svitlana Lytvynenko – postgraduate of the Theoretical Electrical Technique Department, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0818-2470>; e-mail: svetlitynenkoua@gmail.com.

Литвиненко Світлана Анатоліївна – аспірант кафедри «Теоретичні основи електротехніки», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0818-2470>; e-mail: svetlitynenkoua@gmail.com.

Please cite this article as:

Lytvynenko S. Calculation of the electric field distribution in the vicinity of the conductive rod. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 80–85, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.12.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю таким чином:

Литвиненко С. А. Розрахунок розподілу електричного поля в околі електропровідного стрижня. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 80–85. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.12.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Литвиненко С. А. Расчет распределения электрического поля в окрестности проводящего стержня. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 80–85. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.12.

АННОТАЦІЯ В статті произведено обзор методів математического моделювання електрических полів в окрестности проводящих стержней и представлен метод, разработанный для расчета распределения напряженности и потенциала электрического поля в системах с проводящими стержнями. Этот метод позволяет использовать расчетную пространственную сетку, имеющую шаг, пропорциональный не радиусу стержня, а его длине, что является актуальным при большом соотношении длины стержня к его радиусу. Метод применен для расчета ЭП стержней, у которых такое соотношение порядка 10^2 – 10^3 . Предложенный метод построен на базе метода конечного интегрирования. При этом учтено нелинейное спадание уровней напряженности и потенциала при удалении от стержня в направлениях, перпендикулярных его оси. Разностные коэффициенты в узлах, окружающих стержень, были получены путем интегрирования по поверхностям ячейки расчетной сетки выражений, описывающих напряженность и потенциал электрического поля для вытянутого проводящего эллипсоида, находящегося под потенциалом. При таком представлении проводящего стержня удалось достичь наибольшего совпадения расчетов с аналитическим решением. Практическое применение представленного метода позволяет производить более точный расчет электрического поля в окрестности проводящего стержня, находящегося либо под потенциалом, либо в однородном ЭП, с использованием расчетной сетки с шагом, пропорциональным не радиусу стержня, а его длине. Учет нелинейного характера спада напряженности и потенциала электрического поля вблизи стержня производится с помощью аналитических выражений для проводящего эллипсоида, находящегося под потенциалом. В зоне, окружающей стержень, и над его вершиной при использовании шага пространственной сетки, соизмеримого с длиной стержня, а не с его радиусом, относительные погрешности расчета напряженности уменьшились с 27 % до 3 %. Приведены результаты расчета электрического поля стержневого молниеприемника с целью исследования условий возникновения встречных лидеров.

Ключевые слова: потенциал электрического поля; напряженность электрического поля; проводящие стержни; метод конечного интегрирования; стержневые молниеприемники; математическое моделирование; встречные лидеры

Received 23.08.2020

ЗМІСТ

ЕНЕРГЕТИКА, МАШИНОБУДУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

- Сліпчук А. М., Яким Р. С.** Вплив технологічних параметрів складання з'єднання «зубок-шарошка» на якість вставного твердосплавного оснащення шарошок бурових доліт 3
- Соболь О. В., Субботіна В. В.** Закономірності впливу мікродугового окислювання алюмінієвих сплавів на фазово-структурний стан формованих оксидних покриттів і особливості $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поліморфного перетворення при їх відпалі 10

ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ

- Мартинів І. Е., Петухов В. М., Труфанова А. В., Бабенко А. О., Шовкун В. О.** Інноваційні технології моніторингу технічного стану буксових вузлів вагонів вбудованими системами контролю 22
- Черняк О. М., Лис Ю. С., Грінченко Г. С., Каницька І. В.** Багатокритеріальне оцінювання умов праці на виробництві 28

ХІМІЧНІ ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ, ЕКОЛОГІЯ

- Білецька Я. О.** Вплив пророщеного борошна бобових на показники якості кисломолочного продукту протягом зберігання 34
- Гармаш Д. В., Пасічний В. М.** Вплив режимів термічної обробки на характеристики продуктів із м'яса птиці з використанням цільової ферментації 40
- Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М., Оверченко Т. А.** Технічні рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів 45
- Куц Р. В., Топчий О. А.** Перспективи використання рослинної сировини для збагачення напівфабрикатів 53
- Петров Д. В., Брагіна Л. Л., Яїцький С. М., Рябінін С. О.** Дослідження експлуатаційних характеристик теплових печей при виробництві оптичного та спеціального флюат стекол 59
- Удовенко О. О., Гладкий Ф. Ф., Шкредов І. В., Гаврюшенко К. О.** Показники якості модифікованих жирів нового покоління 66
- Фролова Л. А.** Дослідження фотокаталітичної деградації 4-нітрофенолу в присутності феритів складу MFe_2O_4 (M = Ni, Mn, Zn) 73

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ, ЕМС ТА БЛИСКАВКОЗАХИСТ

- Литвиненко С. А.** Розрахунок розподілу електричного поля в околі електропровідного стрижня 80

CONTENTS

ENERGY, ENGINEERING AND STRUCTURAL MATERIALS TECHNOLOGY

- Slipchuk A., Jakym R.** The influence of technological factors during pressing tungsten carbide insert cutter in the cone of the roller cone bits for the reliability connection 3
- Sobol' O., Subbotina V.** Regularities of the influence of microarc oxidation of aluminum alloys on the phase-structural state of the formed oxide coatings and the peculiarities of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ polymorphic transformation during their annealing 10

INFORMATION TECHNOLOGY AND CONTROL SYSTEMS

- Martynov I., Petukhov V., Trufanova A., Babenko A., Shovkun V.** Innovative technologies for monitoring the technical condition of boxing units of cars by the built-in control system 22
- Cherniak O., Lys Y., Grinchenko H., Kanytska I.** Multicriteria assessment of working conditions in the workplace 28

CHEMICAL AND FOOD TECHNOLOGY, ECOLOGY

- Biletska Y.** The effect of sprouted legume flour on the quality of fermented milk product during storage 34
- Garmash D., Pasichnyi V.** Influence of heat treatment regimens on the characteristics of poultry products using targeted fermentation application 40
- Ivanenko O., Gomelya N., Panov Ye., Overchenko T.** Technical solutions for reducing emissions of carbon monoxide with flue gases of furnaces for baking electrodes 45
- Kushch R., Topchiy O.** Prospects of using vegetable raw materials for enrichment of semi-finished products 53
- Petrov D., Bragina L., Yaitsky S., Ryabinin S.** Investigation of performance characteristics of furnaces for the production of optical and special float glasses 59
- Udoenko O., Gladkiy F., Shkredov I., Havriushenko K.** Indicators of the quality of modified fats of the new generation 66
- Frolova L.** Investigation of photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in the presence of ferrites of MFe_2O_4 composition (M = Ni, Mn, Zn) 73

ELECTROPHYSICAL TECHNOLOGIES, EMC AND LIGHTNING PROTECTION

- Lytvynenko S.** Calculation of the electric field distribution in the vicinity of the conductive rod 80

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХПІ".
СЕРІЯ: НОВІ РІШЕННЯ В СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ**

Збірник наукових праць

№ 3(5)' 2020

Відповідальний редактор: Є. І. Сокол, чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна
Технічний редактор: С. І. Меньшикова, канд. фіз.-мат. наук, НТУ «ХПІ», Україна
Відповідальний секретар: Р. С. Томашевський, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна
С. І. Меньшикова, канд. фіз.-мат. наук, НТУ «ХПІ», Україна

Відповідальний за випуск: д-р техн. наук, доц. Р. С. Томашевський

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ ТА ВИДАВЦЯ: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ».
Рада молодих вчених, тел. (057)707-69-37, e-mail: vestnik.nsmi@gmail.com

Підп. до друку «13» жовтня 2020 р. Формат 60x84 1/8. Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10,0. Облік.вид.арк. 8,75.
Тираж 50 прим. Зам. № 56. Ціна договірна.

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