

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ



# **ВІСНИК**

**Східноукраїнського  
національного університету  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**№ 2 (266)  
2021**

**НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ**

Сєвєродонецьк 2021

# ВІСНИК

СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

**№ 2 (266) 2021**

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

ЗАСНОВАНО У 1996 РОЦІ

ВИХІД З ДРУКУ - ДВАНАДЦЯТЬ РАЗІВ НА РІК

Засновник

Східноукраїнський національний університет  
імені Володимира Даля

Журнал зареєстровано

в Міністерстві юстиції України

Свідоцтво про державну реєстрацію

серія КВ № 15607-4079ПР

від 18.08.2009 р.

# VISNIK

OF THE VOLODYMYR DAHL EAST  
UKRAINIAN NATIONAL UNIVERSITY

**№ 2 (266) 2021**

THE SCIENTIFIC JOURNAL

WAS FOUNDED IN 1996

IT IS ISSUED TWELVE TIMES A YEAR

Founder

Volodymyr Dahl East Ukrainian National  
University

Registered by the Ministry

of Justice of Ukraine

Registration Certificate

KB № 15607-4079ПР

dated 18.08.2009

Журнал включено до Переліків наукових фахових видань України (Наказ МОН № 886 02.07.2020 р.), (Наказ МОН №1188 24.09.2020 р.), (Наказ МОН №157 від 09.02.2021 р.) в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук з технічних (122, 131, 132, 133, 141, 151, 161, 273) та економічних (051, 073, 075) наук відповідно.

Журнал включено до Міжнародної наукометричної бази даних Index Copernicus International (ICV 2018: 59.34).

ISSN 1998-7927

## Головна редакційна колегія:

*Поркуян О.В.*, докт. техн. наук (голова редакційної колегії),

Д'яченко Ю.Ю., докт. екон. наук,

Ковтанець М.В., канд. техн. наук,

Кравченко К.О., канд. техн. наук,

Лорія М.Г., докт. техн. наук,

Ноженко В.С., канд. техн. наук,

Носко О.П., канд. техн. наук,

Проказа О.І., канд. техн. наук,

Семененко І.М., докт. екон. наук,

Сергієнко О.В., канд. техн. наук,

Скарга-Бандурова І.С., докт. техн. наук,

Соколов В.І., докт. техн. наук,

Суворін О.В., докт. техн. наук,

Целіщев О. Б., докт. техн. наук

Галгаш Р.А., докт. екон. наук, (заступник голови

редакційної колегії),

Кудрявцев С.О., канд. техн. наук, (заступник голови

редакційної колегії),

Білобородова Т.О. канд. техн. наук,

Глікін М.А., докт. техн. наук,

Глікіна І.М., докт. техн. наук,

Горбунов М.І., докт. техн. наук,

Грицюк В.Ю., канд. техн. наук,

## Відповідальний за випуск: к.т.н., доцент Кудрявцев С.О.

Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (Протокол № 8 від 26 лютого 2021 р.)

Матеріали номера друкуються мовою оригіналу.

© Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 2021

© Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2021

## З М І С Т

## Спеціальність 122

<b>Білобородова Т.О., Скарга-Бандурова І.С., Прищеп О.Л., Шумова Л.О., Ломакін С.О.</b> ТЕХНОЛОГІЇ ЦИФРОВОЇ ГІСТОЛОГІЇ .....	5
---	---

## Спеціальність 133

<b>Топільницький В.Г., Ребот Д.П.</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ МЛИНА ВІБРАЦІЙНОГО ТИПУ ТОНКОГО ПОМЕЛУ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЙОГО МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ.....	13
---	----

## Спеціальність 151

<b>Купіна О.А., Лорія М.Г., Целішев О.Б., Гезеві Абдалхалех Гома Ахмед</b> АЛГОРИТМ ПОШУКУ ОПТИМАЛЬНОГО РІШЕННЯ ДЛЯ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ З МОДЕЛЛЮ ТРЬОХПОЛИЧНИМ ГАЗОВИМ РЕАКТОРОМ У ВИРОБНИЦТВІ АМІАКУ .....	20
<b>Моркун В.С., Котов І.А., Сердюк О.Ю., Гапоненко І.А.</b> АВТОМАТИЗАЦІЯ КЕРУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ ПРОЦЕСУ ІНТЕРПРЕТАЦІЇ МЕТАПРАВИЛ БАЗИ ЗНАЇНЬ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ СИСТЕМИ .....	26
<b>Смолій В.М., Смолій Н.В.</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ НАПРУЖЕНОСТІ І НАПРУГИ ПОЛОГО ЦИЛІНДРУ .....	35

## Спеціальність 161

<b>Granovskiy E.A., Smalii V.V.</b> MODEL OF STATIONARY GAS NETWORK.....	40
<b>Бушуєв А.С., Шапкін В.П., Мороз О.В., Котова В.В.</b> УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПЕКТИНОВОГО КОНЦЕНТРАТУ З ВИЧАВКІВ ЧЕРВОНОГО БУРЯКУ ДЛЯ МЕДИЧНОЇ ТА ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ .....	49
<b>Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б., Субтельний Р.О., Данилів А.А.</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ С9 З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ.....	56
<b>Король Д.Р., Грановський Е.О., Глікіна І.М., Глікін М.А.</b> МОДЕЛЮВАННЯ АВАРІЙ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РИЗИКІВ ПРИ ЗБЕРІГАННІ ЗРІДЖЕНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ГАЗІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМНОГО КОМПЛЕКСУ «РІЗЕКС-2».....	61
<b>Кохан І.В., Кудрявцев С.О.</b> ВИДІЛЕННЯ ПРОДУКТУ РЕАКЦІЇ У ПРОЦЕСІ КАТАЛІТИЧНОЇ ГІДРАТАЦІЇ АЦЕТИЛЕНУ .....	65
<b>Кузенна А.О., Канарова К.І., Корчуганова О.М.</b> ПРО ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ВОДОПІДГОТОВКИ В ЯКОСТІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА МІНЕРАЛЬНИХ, ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБРІВ .....	69
<b>Кудрявцев С.О., Леоненко С. В., Целішев О.Б., Лорія М.Г., Пономарьов С.О.</b> ВПЛИВ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ГЕКСАНУ ТА ПЕНТАНУ ОДНОАТОМНИМИ СПИРТАМИ.....	75
<b>Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мельник С.Р., Магорівська Г.Я.</b> ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ БУТАН-1-ОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ .....	80
<b>Мищенко С.О., Глікіна І.М., Глікін М.А.</b> СТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНУ З БІОЕТАНОЛУ В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМИ CHEMSCAD .....	85
<b>Вигоняйло О.І., Бородіна А.В., Попов Є.В., Мороз О.В.</b> УДОСКОНАЛЕННЯ СИНТЕЗУ ТЕРМОПЕРЕВОДНОГО БАРВНИКУ АНТРАХІНОНОВОГО ЖОВТОГО 63 .....	90

## Спеціальність 273

<b>Іщенко В.М., Щербина Ю.В., Осмак В.Є., Горлушко Ю.В.</b> ВЗАЄМОЗАМІННІСТЬ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ХОЛОДОАГЕНТІВ В СИСТЕМАХ КОНДИЦІОНУВАННЯ ПОВІТРЯ ПАСАЖИРСЬКИХ ВАГОНІВ .....	96
---	----

## CONTENTS

### Specialty 122

<b>Biloborodova T.O., Skarga-Bandurova I.S., Pryshchepa O.L., Shumova L.O., Lomakin S.O.</b> TOWARDS DIGITAL HISTOLOGY.....	5
--	---

### Specialty 133

<b>Topilnytsky V.G., Rebot D.P.</b> STUDY OF THE DYNAMICS OF THE VIBRATION TYPE MILL FOR BULK MATERIALS FINE GRINDING ON THE BASIS OF ITS MATHEMATICAL MODEL .....	13
--	----

### Specialty 151

<b>Kupina O.A., Loria M.G., Tselishchev O.B., Gezevi Abdalhaleh Goma Ahmed</b> OPTIMAL SOLUTION SEARCH ALGORITHM FOR CONTROL SYSTEM WITH A MODEL OF A THREE-SIDED GAS REACTOR IN AMMONIA PRODUCTION.....	20
<b>Morkun V.S., Kotov I.A., Serdiuk O.Y., Haponenko I.A.</b> AUTOMATION OF CONTROL OVER POWER SYSTEMS ON THE BASIS OF INTERPRETING METARULES OF THE SMART SYSTEM KNOWLEDGE BASE .....	26
<b>Smolij V.M., Smolij N.V.</b> RESEARCH OF ELECTRIC TENSION AND TENSION DECLIVOUS TO CYLINDER .....	35

### Specialty 161

<b>Granovskiy E.A., Smalii V.V.</b> MODEL OF STATIONARY GAS NETWORK.....	40
<b>Bushuev A.S., Shapkin V.P., Moroz O.V., Kotova V.V.</b> IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY OF OBTAINING PECTIN CONCENTRATE FROM RED BEET EXTRACTS FOR THE MEDICAL AND PHARMACEUTICAL INDUSTRY .....	49
<b>Dzinyak B.O., Kichura D.B., Subtelnyi R.O., Danyliv A.A.</b> STUDY OF REGULARITIES OF OLIGOMERIZATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS OF C <sub>9</sub> FRACTION WITH MALEIC ANHYDRIDE .....	56
<b>Korol D.R., Granovskiy E.O., Glikina I.M., Glikin M.A.</b> MODELING OF ACCIDENTS AND RISK RESEARCH DURING STORAGE OF LIQUEFIED PETROLEUM GASES USING A SOFTWARE PACKAGE «RIZEX-2» .....	61
<b>Kokhan I.V., Kudriavtsev S.O.</b> THE ISOLATION OF THE REACTION'S PRODUCT FOR THE PROCESS OF CATALYTIC HYDRATION OF ACETYLENE.....	65
<b>Kuzenna A.O., Kanarova K.I., Korchuganova O.M.</b> ON THE USE OF WATER TREATMENT WASTE AS A SECONDARY RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF MINERAL, ORGANO-MINERAL AND ORGANIC FERTILIZERS .....	69
<b>Kudryavtsev S.O., Leonenko S.V., Tselishchev O.B., Loria M.G., Ponomarov S.O.</b> INFLUENCE OF CAVITATION TREATMENT OF HEXANE AND PENTANE BY MONOTOMIC ALCOHOLS .....	75
<b>Melnyk Yu.R., Reutskyi V.V., Melnyk S.R., Mahorivska H.Y.</b> TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS BY BUTANE-1-OL IN THE PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS.....	80
<b>Mishchenko S.O., Glikina I.M., Glikin M.A.</b> CREATION OF A TECHNOLOGICAL SCHEME FOR OBTAINING ETHYLENE FROM BIOETHANOL UNDER AEROSOL NANOCATALYSIS USING THE CHEMCAD PROGRAM .....	85
<b>Vyhonailo O.I., Borodina A.V., Popov E.V., Moroz O.V.</b> IMPROVEMENT OF SYNTHESIS OF THERMAL TRANSMISSION DYE ANTHRAKHINON YELLOW 6Z.....	90

### Specialty 273

<b>Ischenko V.M., Scherbina Yu.V., Osmak V.E., Gorlushko Yu.V.</b> INTERCOMPOSITION OF ALTERNATIVE REFRIGERANTS IN AIR CONDITIONING SYSTEMS OF PASSENGER CARS .....	96
---	----

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-5-12>

УДК: 004.89:616-018

## ТЕХНОЛОГІЇ ЦИФРОВОЇ ГІСТОЛОГІЇ

Білобородова Т.О., Скарга-Бандурова І.С., Прищеп О.Л., Шумова Л.О., Ломакін С.О.

## TOWARDS DIGITAL HISTOLOGY

Biloborodova T.O., Skarga-Bandurova I.S., Pryshchepa O.L., Shumova L.O., Lomakin S.O.

*Прогрес інформаційних технологій, доступність обчислювальних потужностей, наявність великих наборів даних, розвиток технологій штучного інтелекту, машинного і глибокого навчання дали поштовх розвитку цифрової гістології. Сучасні дослідження спрямовані на створення єдиного стандартизованого рішення цифрової гістології, яке відповідатиме рівню діагностичної точності традиційної світлової мікроскопії. В статті представлено результати аналізу поточного стану і перспектив використання інформаційних технологій для цифровізації процедур патогістологічного дослідження. Розглянуто напрямки цифрової гістології, що включають телепатологію, цифрову патологію, аналіз зображень мікроскопій гістологічних препаратів та аналітику даних. Розглянуто основні технології цифрової гістології за напрямками, які, перетинаючись, доповнюють один одного. Визначено поточні завдання і проблеми цифрової гістології, а також напрямки досліджень у відповідності до задач аналізу і пошуку ефективних рішень у цій галузі. Формалізовано наступні основні етапи цифрової гістології: формування оптичного зображення мікроскопом, обробка цифрового зображення, передача даних по мережі, їх відображення на моніторі та формування патогістологічного висновку, який, в свою чергу, містить розпізнавання та аналіз гістологічних зображень, інтерпретацію і валідацію отриманих результатів, оцінку ефективності використовуваних аналітичних моделей. Виділено основні обмеження цифрової гістології, пов'язані з технологіями розпізнавання гістологічних зображень. Розглянуто умови валідації досліджень та інструментів цифрової гістології, які повинні бути належним чином перевірені з використанням репрезентативних даних для забезпечення узагальнення підходів і сумісності. Обґрунтовано задачі подальших досліджень у вигляді удосконалення процесу розпізнавання та аналізу гістологічних зображень з використанням технологій глибокого навчання, яка показує високу точність сегментації, виявлення та класифікації при аналізі зображень мікроскопій гістологічних препаратів.*

**Ключові слова:** цифрова гістологія, телепатологія, аналіз зображень, розпізнавання зображень, медична аналітика

**Вступ.** Патогістологія - це діагностика і вивчення захворювань тканин, що включає вивчення

тканин і / або клітин під мікроскопом. Патогістологи тісно співпрацюють з іншими клінічними фахівцями. Вони уважно вивчають тканину під мікроскопом, шукаючи зміни в клітинах, які можуть пояснити причину хвороби пацієнта. Дослідження мікроскопічної структури (гістології) біопсії патогістологом для визначення типу і ступеня злоякісності є золотим стандартом діагностики більшості патологій.

Гістологічні дослідження вимагають інтерпретації людиною, що ускладнює узгодженість і обумовлює необхідність додаткового висновку. За даними [1] варіативність рекомендацій по діагнозу і лікуванню серед патогістологів та між ними становить від 1 до 43 відсотків. Крім того, часто, пацієнти чекають кілька днів або тижнів, щоб отримати висновок патогістолога після біопсії або оперативного втручання. Затримка і варіативність діагностики захворювань можуть вплинути на дослідження, які служать орієнтиром для фундаментальної науки та прийняття клінічних рішень.

Технологія, що спрямована на задоволення цих потреб в патогістології захворювань, може мати ключове значення для досліджень і лікування захворювань. Досягнення в області мікроскопії та використання інформаційних технологій в гістології дозволять модернізувати дослідження тканин. В останні роки цифрова гістологія переживає стрімкий розвиток. В роботі [2] доведено, що впровадження системи цифрової патології в великих медичних установах може значно скоротити його витрати. Так, наприклад, для лабораторії, що виготовляє 219 тисяч гістологічних препаратів на рік, очікувана економія коштів, витрачених лікувальним закладом, оцінювалася в 12,4 мільйона доларів протягом п'яти років після впровадження цифрової гістології. Економія досягається за рахунок підвищення продуктивності й точності інтерпретації, що призводить до поліпшення діагностики і поліпшення догляду за пацієнтами. Отже, прогрес інформаційних технологій, доступність обчислювальних потужностей, наявність великих наборів даних, розвиток технологій штуч-

ного інтелекту, машинного і глибокого навчання створюють передумови для розвитку цифрової гістології. З огляду на це, сучасні дослідження спрямовані на створення єдиного стандартизованого рішення цифрової гістології, що відповідає вимогам, які дорівнюють або перевищують рівень діагностичної точності, досяжної за допомогою традиційної світлової мікроскопії.

**Метою роботи** є дослідження можливостей і перспектив використання інформаційних технологій для цифровізації процедур патогістологічного дослідження.

Завдання дослідження визначені наступним чином:

- класифікація та аналіз основних напрямків систем цифрової гістології;
- визначення та формалізація етапів дослідження з точки зору цифрової гістології;
- визначення особливостей основних технологій, що використовуються в області цифрової гістології.

**Основні напрямки систем цифрової гістології.** У сучасній цифровій гістології виділяють наступні напрямки [3]: телепатологія, цифрова патологія, аналіз зображень мікроскопій гістологічних препаратів і аналітика даних. Ці напрямки доповнюють один одного в процесі реалізації етапів цифрової гістології.

Телепатологія - для всіх практичних цілей є синонімом проведення світлової мікроскопії на відстані [4]. Телепатологія включає в себе передачу одного або декількох мікроскопічних зображень для зберігання і можливості віддаленого доступу для оцінки його тканин, постановки діагнозу, отримання віддаленої консультації. Телепатологія має на увазі віддалений доступ до мікроскопічних зображень в режимі реального часу та в режимі перегляду історичних даних.

Цифрова патологія - це загальний термін, який відноситься до сукупності цифрових робочих про-

цесів і рішень для обробки зображень, які призначені для створення практичного середовища на основі цифрових зображень, в якому цифрове зображення мікроскопії гістологічного препарату отримують, обробляють, інтерпретують і аналізують для виявлення певного змісту [5].

Аналіз зображень мікроскопій гістологічних препаратів і аналітика даних включає завдання низького і високого рівня абстракції. Основною метою завдань низького рівня абстракції є отримання і / або генерування кількісних даних у цифровому форматі.

Завдання високого рівня абстракції включають інтеграцію декількох видів вхідних даних. Крім гістологічних зображень, в процесі прийняття рішень можуть бути використані дані клінічного анамнезу пацієнта, забезпечуючи можливості для прогнозування варіантів розвитку і результатів захворювання, оцінювання ефективності протоколів лікування, тощо. Таким чином, цей напрямок може вивести цифрові зображення від їх базового використання в якості інструменту для візуальної оцінки стану захворювання до набагато більш складної та всеосяжної ролі в якості потужного інструменту для прогнозування розвитку захворювання.

Поточні завдання і проблеми в області цифрової гістології, а також галузі дослідження, визначені для аналізу і пошуку ефективних рішень в області цифрової гістології, представлені в табл. 1.

**Етапи реалізації цифрової гістології.** Процес гістологічного дослідження включає декілька етапів, кожен з яких може впливати на кінцеву якість гістологічного зображення [6]. Основні етапи цифрової гістології формалізовано наступним чином.

1. Формування оптичного зображення мікроскопом (вибір зразків, вивчення, аналіз).
2. Обробка цифрового зображення (сканування, облік зображення і роздільної здатності монітору, кількості кольорів, колірного розподілу, ступеня стиснення і формату зображення).

Таблиця 1

Поточні завдання та проблеми в галузі цифрової гістології

Завдання	Проблема	Предмет дослідження
Універсальність зображень мікроскопій гістологічних препаратів	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Варіативність методів отримання та використання цифрових зображень</li> </ul>	<i>Напрямок цифрової патології:</i> технології та способи отримання зображень мікроскопій гістологічних препаратів
Підвищення якості діагностики	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кількісні методи залежать від якості зображення, області застосування, області інтересів або клінічного питання</li> <li>• Наявність артефактів в досліджуваних препаратах</li> <li>• Невеликі набори даних рідкісних захворювань</li> </ul>	<i>Напрямок аналізу зображень мікроскопій гістологічних препаратів і аналітика даних:</i> технології, методи, моделі аналізу даних цифрових зображень мікроскопій гістологічних препаратів для підтримки рішень, збільшення даних
Дистанційна теледіагностика	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Перегляд і управління зображенням мікроскопії гістологічного препарату</li> </ul>	<i>Напрямок телепатології:</i> обмеження і рішення в телепатології
Фокусування зображення по глибині	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Упущення критично важливої діагностичної інформації</li> </ul>	<i>Напрямок цифрової патології:</i> методи і технології трьох-розмірного дослідження цифрових мікроскопій

Таблиця 2

## Напрямки та технології цифрової гістології

Телепатологія	Цифрова патологія	Аналіз зображень та аналітика даних
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Віртуальна мікроскопія</li> <li>• Динамічна телепатологія</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Повне зображення слайду</li> <li>• Z- розмірне фокусування</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Штучний інтелект</li> <li>• Глибоке навчання</li> <li>• Машинне навчання</li> <li>• Комп'ютерна діагностика</li> <li>• Аналіз зображень</li> <li>• Пошук зображень на основі вмісту</li> </ul>

3. Передача по мережі і відображення на моніторі.

4. Формування патогістологічного висновку - включає розпізнавання і аналіз гістологічних зображень, інтерпретацію і валідацію отриманих результатів, оцінку ефективності використовуваних аналітичних моделей.

Реалізація етапів цифрової гістології включає використання наступних напрямків і інформаційних технологій, як це представлено в табл. 2.

Технології цифрової гістології за напрямками розглянуто далі.

Технології цифрової гістології. Технології, які використовуються в цифровій гістології можна згрупувати за трьома основними напрямками: технології з акцентом на напрямок телепатології, технології з акцентом на напрямок цифрової патології та технології з акцентом на напрямок аналізу зображень мікроскопії гістологічних препаратів і аналітику даних. Технології цифрової гістології також доповнюють і пересікають, а не взаємовиключають одна одну.

*Технології з акцентом на напрямок телепатології. Віртуальна мікроскопія (Virtual Microscopy)* - використання мікроскопії і цифрових технологій для захоплення зображення мікроскопії гістологічного препарату для передачі його в реальному часі в вигляді статичного зображення або збереження в сховищі даних з метою надання віддаленого доступу до нього. Сучасні дослідження в цій галузі спрямовані на поліпшення якості віддаленої мікроскопії за рахунок розробки нових методів проектування мікроскопів. У [7] представлено новий метод проектування мікроскопів, керованих даними, для віртуальної флуоресцентної мікроскопії, а також продемонстровані можливості програмованих оптичних елементів для підвищення продуктивності алгоритмів машинного навчання в системах обробки зображень з машинним управлінням.

*Динамічна телепатологія (Dynamic Telepathology)* – процес, в якому пряме відеозображення може проглядатися і управлятися віддалено з використанням людини або в автоматизованому режимі, коли патогістолог дистанційно керує отриманням прямого відеозображення з віддаленого місця. Останні дослідження в цьому напрямку спрямовані на спрощення процедури керування переглядом цифрових зображень. Наприклад, в дослідженні [8] розглядається використання мобільного телефону для реалізації цілей динамічної телепатології.

*Технології з акцентом на напрямок цифрової патології. Повне зображення слайда (Whole Slide Image (WSI))* – копія мікроскопії гістологічного препарату з високою роздільною здатністю, створена сканером слайдів, яку можна переглянути на екрані комп'ютера. Це новітня технологія, при якій зображення отримують за допомогою спеціальних сканерів. Сучасні системи WSI дозволяють сканувати зображення мікроскопії і можуть служити ефективною заміною традиційної патогістології, заснованої на мікроскопії. Використання комерційних платформ WSI з 2017 року схвалено Управлінням із санітарного нагляду за якістю харчових продуктів і медикаментів [9, 10].

Однак, моделі робочого процесу WSI мають відомі обмеження, серед яких необхідність значної пропускної здатності мережі для обробки файлів великих розмірів, відсутність Z-мірної фокусування, що обмежує їх корисність для оцінки гістологічних препаратів. Крім того, існує ряд діагностичних ситуацій [11], в яких відсутність фокусування вгору і вниз за допомогою WSI має тенденцію обмежувати постановку точного діагнозу. Поряд з відсутністю Z-мірної фокусування, існують також інші обмеження [12], основними з яких є висока вартість необхідного обладнання, трудомісткість і тривалість сканування одного зразка, що призводить до збільшення навантаження на медичний персонал. Серед технічних обмежень варто відзначити обчислювальну потужність і пропускну здатність мережі, яка використовується для передачі WSI зображень.

*Z-розмірне фокусування (Z-Dimensional Focus)* – це еквівалент функції ручного фокусування при традиційній мікроскопії. Ця технологія використовує вісь координат, що становить глибину зображення мікроскопії гістологічного препарату [4]. Тканини зазвичай складаються з клітин, і різні тканини демонструють різні клітинні особливості. Діагностика захворювання реалізується шляхом отримання інформації від клітинного до тканинного рівня, змінюючи збільшення мікроскопа.

*Технології з акцентом на аналіз зображень мікроскопії гістологічних препаратів і аналітику даних.* Обсяг даних, одержуваних за допомогою, цифрової мікроскопії обумовлює використання на етапі аналізу даних методів штучного інтелекту і машинного навчання для вичерпного дослідження даних, зокрема анотації, сегментації, реєстрації даних, вилучення ознак, класифікації зображень мікроскопії

гістологічних препаратів, пошуку закономірностей, для кількісної оцінки параметрів, виявлення структурних змін, діагностики захворювань і виявлення тенденцій.

*Штучний інтелект* (Artificial Intelligence) – область інформаційних технологій, яка наголошує на створенні інтелектуальних машин, запрограмованих на імітацію мислення людини. Технології ШІ дозволяють інтегрувати патогістологічні дані з даними електронних медичних записів для створення профілю пацієнта, що, в кінцевому підсумку, покращує ведення пацієнтів.

*Машинне навчання* (Machine Learning) – підрозділ ШІ, що надає системам можливість автоматичного навчання та вдосконалення на основі моделей.

*Глибоке навчання* (Deep Learning, DL) – галузь машинного навчання, що стосується розробки та використання алгоритмів, побудованих за принципом окремих структур та функцій мозку – штучними нейронними мережами (ШНМ), здатних до контрольованого та неконтрольованого навчання на основі неструктурованих або неанотованих даних. ШНМ можна застосовувати для виявлення та підрахунку клітин, сегментації та класифікації тканин як здорових або хворих. Ключова перевага такої технології полягає в тому, що її можна застосовувати до зображень цілих слайдів, де ШІ може автоматично визначити шаблони на цілому слайді.

ШІ може бути особливо цінним для повторюваних завдань, таких як аналіз зображень.

*Комп'ютерна діагностика* (Computer-assisted Diagnosis (CAD)) – діагностичний процес, що має на меті завдання зіставлення мікроскопії або кілька мікроскопій гістологічного препарату з одним із захворювань, що зводиться, по суті, до задачі машинного навчання. CAD дозволяє зменшити варіативність інтерпретацій і запобігання упущення з виду.

*Аналіз зображень* (Computational Image Analysis) – витяг значимої інформації (вивід) з цифрових зображень (ввід).

*Пошук зображень на основі вмісту* (Content Based Image Retrieval (CBIR)) – дослідження тканин з використанням технології машинного навчання для пошуку набору даних зображення шляхом аналізу інформації, що міститься і отриманої з зображень набору даних. В контексті цифрової гістології під контентом розуміються колір, форма і текстура зображення мікроскопій гістологічних препаратів. Технологія пошуку зображень в гістологічній практиці розглядається в роботі [13], зокрема представлений алгоритм пошуку зображень на основі змісту для сегментації гістопатологічних зображень для ідентифікації та вилучення ядер. В іншому дослідженні [14] розроблено метод пошуку гістологічних зображень на основі глибокого метричного навчання і глибокої нейронної мережі на основі механізму змішаної уваги для контрольованого навчання моделі на підставі даних анотацій зображень.

Останнім часом, у багатьох випадках для вирішення завдань аналізу зображень мікроскопій і ана-

літики даних застосовуються технології штучного інтелекту, машинного і глибокого навчання. Ці технології використовуються для вирішення задач обробки та класифікації зображень, включаючи завдання низького рівня, орієнтовані на проблеми розпізнавання об'єктів, такі як виявлення об'єкту [15, 16, 17] і сегментація [18, 19], а також завдання більш високого рівня, такі як прогнозування діагнозу захворювання і прогноз реакції на лікування на основі закономірностей на зображенні [20, 21]. Дані зображень мікроскопій гістологічних препаратів можуть бути використані для виявлення пухлин і прогнозування ризику рецидиву [22], оцінки ступеня раку [23].

Розпізнавання гістологічних зображень за допомогою технологій машинного навчання використовується на всіх напрямках цифрової гістології, що обумовлює високий інтерес дослідників до цієї області. Для розпізнавання використовуються різні алгоритми, які можуть показувати різну точність розпізнавання. За умови повсюдного використання ШІ у гістопатології може бути важко визначити правильне збільшення для аналізу тканин, забезпечити правильну анотацію, яку повинні мати набори навчальних даних, та забезпечити придатність набору даних тренувань. У табл. 3 представлені порівняльний аналіз результатів розпізнавання в залежності від використовуваної методології, поставленого завдання та наявності або відсутності анотацій даних.

Анотація зображень є трудомістким процесом, який вимагає багато часу і експертних знань в області. Однак, як видно з табл. 3, більш точне розпізнавання отримується з використанням анотованих даних. Також, як це можна помітити з табл. 3, в останні роки в дослідженнях по розпізнаванню гістологічних зображень найчастіше використовуються різні модифікації нейронних мереж, які, також, показують більш високу точність розпізнавання. Цей факт пояснює зростаючу популярність нейронних мереж в дослідженнях по розпізнаванню гістологічних зображень. Разом з тим, варто наголосити, що набір навчальних даних має першорядне значення, оскільки всі алгоритми ШІ належать до категорії “сміття на вході, сміття на виході”, тобто якщо набір даних не побудований на багатій інформацією прикладах або якщо анотації є неправильними, це серйозно впливає на точність та здатність алгоритмів машинного навчання.

#### **Валідація досліджень в цифровій гістології.**

При аналізі зображень мікроскопій гістологічних препаратів точність оцінки точність оцінки може дуже відрізнятись для різних випадків використання. Це обумовлює важливість відтворюваності моделей в порівнянні зі стандартною патогістологічною оцінкою. Кореляція між моделлю розпізнавання гістологічних зображень та висновком патогістолога - часто використовуваний метод для підтвердження коректності діагнозу. Це є відображенням медичної практики, коли при постановці складного діагнозу доцільно враховувати думку кількох патогістологів.

Таблиця 3

## Порівняльний аналіз методологій розпізнавання гістологічних зображень

Методологія	Задача	Рік	Анотації/об'єкт анотацій	Точність
K-means, Support Vector Machine (SVM), Linear Discriminant Analysis (LDA) [15]	Класифікація зображень мікроскопій	2016	Так/клітини	Accuracy 88.5%.
SVM-based decision-graph classifier [16]	Класифікація зображень мікроскопій	2010	Так/ядра клітин	Accuracy 94.54%
Radial Basis Function SVM, Random Forest, Linear SVM[17]	Класифікація зображень мікроскопій	2011	Так/регіон інтересів	AUC 95.5%, 95.1% та 94.8%
CNN (Convolution Neural Network) c ResNet-50 encoder [18]	Сегментація мультикласових гістологічних примитивів	2020	Так/регіон інтересів	Для трьох діагностичних елементів Accuracy 0.82 / 0.94 / 0.86 та MCC of 0.6 / 0.87 / 0.68
CNN-based ResNet-50 [24]	Класифікація зображень мікроскопій	2020	Так/повне зображення	F1 0.97, AUC 0.99
U-Net [25]	Сегментація та визначення	2019	Ні	F-score of 0.86, and IoU of 0.835
CNN [19]	Сегментація мультикласів гістологічних примитивів	2019	Так/регіон інтересів	Для двох діагностичних елементів Accuracy 0,90/0,95 та 0,59 / 0,62
MIL CNN [26]	Класифікація та сегментація зображень мікроскопій	2016	Так/повне зображення	mean IU 81.2%
Multi-instance learning (MIL), Recurrent Neural Network (RNN) [27]	Класифікація неанотованих зображень мікроскопій	2019	Так/повне зображення	AUC 0.98
CNN, RNN [28]	Класифікація зображень мікроскопій	2020	Так/повне зображення	AUC до 0.96-0.99
CNN [29]	Класифікація та сегментація зображень мікроскопій	2016	Так/регіон інтересів	AUC 0.74-0.90
CNN, GAN (Generative Adversarial Network) [30]	Сегментація	2019	Так/немає	F1-score 0.49 - 0.90

Валідація досліджень в області цифрової гістології ускладнюється тим, що правильна оцінка може сильно відрізнятись для різних випадків використання. Валідація повинна відповідати передбачуваним варіантам застосування. Наприклад, у випадках використання до і після постановки діагнозу, інструменти на основі машинного, глибокого навчання повинні бути належним чином перевірені з використанням репрезентативних даних з декількох установ, щоб забезпечити узагальнення підходів і сумісність.

**Висновки.** Сучасні досягнення в області мікроскопії та інформаційних технологій виводять цифрову гістологію на якісно новий рівень. Розвиток цифрової гістології дозволить не тільки надавати допомогу в прийнятті рішень при постановці діагнозу, підвищити точність діагностики, але також надасть інформацію, що виходить за рамки тієї, яку можна отримати шляхом візуальної оцінки морфологічних особливостей патогістології.

В результаті проведеного аналізу виділено три основні напрями цифрової гістології: телепатологія, цифрова патологія, аналіз зображень мікроскопій гістологічних препаратів і аналітика даних. Представ-

лений аналіз особливостей основних технологій, що використовуються в області цифрової гістології за основними напрямками.

За результатами аналізу процедур цифрової гістології формалізовані етапи дослідження, які визначені наступним чином: формування оптичного зображення мікроскопом; обробка цифрового зображення; передача по мережі і відображення зображення; формування патогістологічного висновку, що включає розпізнавання, аналіз гістологічних зображень, інтерпретацію та валідацію отриманих результатів.

Виділено основні поточні обмеження цифрової гістології: варіативність методів отримання та використання цифрових зображень; необхідність дотримання балансу між якістю зображення і доступними обчислювальними ресурсами для його аналізу; необхідність аналізу зображення по глибині, що недоступно при використанні статичних зображень; недостатня інтерпретованість діагностичних результатів. Виділені обмеження так чи інакше пов'язані з технологією розпізнавання гістологічних зображень. Таким чином, актуальним напрямком подальших до-

сліджень визначено удосконалення процесу розпізнавання і аналізу гістологічних зображень з використанням технології глибокого навчання, яка показує високу точність сегментації, виявлення і класифікації при аналізі зображень мікроскопій гістологічних препаратів.

### Література

- Gokulakrishnan Srinivasan *Vibrational Spectroscopic Imaging for Biomedical Applications*. The McGraw-Hill Companies, Inc. – 2010. URL: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071596992> (дата звернення 18.02.2021).
- Ho J., Ahlers S. M., Stratman C., Aridor O., Pantanowitz L., Fine J. L., Kuzmishin J. A., Montalto M. C., Parwani, A. V. (поку). Can digital pathology result in cost savings? A financial projection for digital pathology implementation at a large integrated health care organization. *Journal of pathology informatics*. – 2014. – Т. 5. № 1. – С. 33. <https://doi.org/10.4103/2153-3539.139714>.
- Barisoni L., Lafata K.J., Hewitt S.M., Madabhushi A., Balis U.G. Digital pathology and computational image analysis in nephropathology. *Nature Reviews Nephrology*. – 2020. – Т. 16. – № 11. – С. 669-685.
- Bashshur R.L., Krupinski E.A., Weinstein R.S., Dunn M.R., Bashshur N. The Empirical Foundations of Telepathology: Evidence of Feasibility and Intermediate Effects. *Telemed J E Health*. – 2017. Т. 23. – № 3. – С. 155-191. doi: 10.1089 / tmj.2016.0278.
- Pantanowitz LTJMBUJ. *Pathology informatics: Theory & practice*. Chicago, IL: American Society for Clinical Pathology Press, – 2012.
- Li C., Chen H., Li X., Xu N., Hu Z., Xue D., Sun H. A review for cervical histopathology image analysis using machine vision approaches. *Artificial Intelligence Review*. – 2020. doi: 10.1007 / s10462-020-09808-7.
- Cooke C.L., Kong F., Chaware A., Zhou K.C., Kim K., Xu R., Ando D.M., Yang S.J., Konda P.C., Horstmeyer R. Physics-enhanced machine learning for virtual fluorescence microscopy. *arXiv preprint arXiv: 2004.04306*. – 2020.
- Das R., Manaktala N., Bhatia T. et al. Efficiency of Mobile Video Sharing Application (WhatsApp®) in Live Field Image Transmission for Telepathology. *Journal of medical systems*. – 2020. – Т. 44. – № 6. – С.1-9. <https://doi.org/10.1007/s10916-020-01567-w>.
- US Food & Drug Administration. FDA news release: FDA allows marketing of first whole slide imaging system for digital pathology. URL: <https://www.fda.gov/newsevents/newsroom/pressannouncements/ucm552742.htm>. (дата звернення 18.02.2021).
- Mukhopadhyay S., Feldman M.D., Abels E., Ashfaq R., Beltaifa S., Cacciabeve N.G., Cathro H.P., Cheng L., Cooper K., Dickey G.E., Gill R.M., Heaton R.P. Jr, Kerstens R., Lindberg G.M., Malhotra R.K., Mandell J.W., Manlucu E.D., Mills A.M., Mills S.E., Moskaluk C.A., Nelis M., Patil D.T., Przybycin C.G., Reynolds J.P., Rubin B.P., Saboorian M.H., Salicru M., Samols M.A., Sturgis C.D., Turner K.O., Wick M.R., Yoon J.Y., Zhao P., Taylor C.R. Whole Slide Imaging Versus Microscopy for Primary Diagnosis in Surgical Pathology: A Multicenter Blinded Randomized Noninferiority Study of 1992 Cases (Pivotal Study). *The American journal of surgical pathology*. – 2018. – № 42. – С. 39-52.
- Weinstein, R. S., Graham, A. R., Lian, F., Brauhut, B. L., Barker, G. R., Krupinski, E. A., & Bhattacharyya, A. K. Reconciliation of diverse telepathology system designs. Historic issues and implications for emerging markets and new applications. *APMIS*. – 2012. – Т. 120. – № 4. – С. 256–275. doi:10.1111/j.1600-0463.2011.02866.x
- Kumar N., Gupta R., Gupta S. Whole slide imaging (WSI) in pathology: current perspectives and future directions. *Journal of Digital Imaging*. – 2020. – № 33. – С.1034-1040.
- Kurmi Y., Chaurasia V. Content-based image retrieval algorithm for nuclei segmentation in histopathology images. *Multimed Tools Appl*. – 2021. – № 80. – С. 3017-3037. <https://doi.org/10.1007/s11042-020-09797-3>.
- Yang P., Zhai Y., Li L., Lv H., Wang J., Zhu C., Jiang R.. A deep metric learning approach for histopathological image retrieval. *Methods*, – 2020. – № 179. – С.14-25.
- Guo P., Banerjee K., Joe Stanley R., Long R., Antani S., Thoma G., Stoecker W.V. Nuclei-Based Features for Uterine Cervical Cancer Histology Image Analysis With Fusion-Based Classification. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*. 2016. – Т. 20. – № 6. – С. 1595-1607. doi: 10.1109 / jbhi.2015.2483318.
- Huang P.-W., Lai Y.-H. Effective segmentation and classification for HCC biopsy images. *Pattern Recognition*. – 2010. – Т. 43. – № 4. – С. 1550-1563. doi: 10.1016 / j.patcog.2009.10.014.
- DiFranco M. D., O'Hurley G., Kay E. W., Watson R. W. G., Cunningham P. Ensemble based system for whole-slide prostate cancer probability mapping using color texture features. *Computerized Medical Imaging and Graphics*. – 2011. – Т. 35. – № 7-8. – С. 629-645. doi: 10.1016 / j.compmedimag.2010.12.005.
- GINLEY B. et al. Neural network segmentation of interstitial fibrosis, tubular atrophy, and glomerulosclerosis in renal biopsies. Preprint at arXivhttps://arxiv.org/abs/2002.12868. – 2020.
- Hermesen M, et al. Deep learning-based histopathologic assessment of kidney tissue. *J. Am. Soc. Nephrol*. – 2019. – № 30. – С. 1968-1979.
- Lu C et al. Nuclear shape and orientation features from H & E images predict survival in early-stage estrogen receptor-positive breast cancers. *Lab. Investig. J. Tech. Methods Pathol*. – 2018. – № 98. – С. 1438-1448.
- Corredor G et al. Spatial architecture and arrangement of tumor-infiltrating lymphocytes for predicting likelihood of recurrence in early-stage non-small cell lung cancer. *Clin. Cancer Res*. – 2018. – № 25. – С. 1526-1534.
- Whitney J., Corredor G., Janowczyk A. Quantitative nuclear histomorphometry predicts oncotype DX risk categories for early stage ER + breast cancer. *BMC Canc*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 610.
- Couture H.D., Williams L.A., Geradts J. Image analysis with deep learning to predict breast cancer grade, ER status, histologic subtype, and intrinsic subtype. *NPJ Breast Cancer*. – 2018. – Т. 4. – № 1. – С. 1-8.
- Buddhavarapu V. G., Jothi J. An Experimental Study on Classification of Thyroid Histopathology Images Using Transfer Learning. *Pattern Recognition Letters*. – 2020. Doi:10.1016/j.patrec.2020.09.020.
- Chen K., Zhang N., Powers L., Roveda J. Cell nuclei detection and segmentation for computational pathology using deep learning. In: 2019 Spring Simulation Conference, SpringSim. – 2019. – С. 1-6.
- Kraus, Oren Z., Jimmy Lei Ba, Brendan J. Frey. Classifying and segmenting microscopy images with deep

- multiple instance learning. *Bioinformatics*. – 2016. – Т. 32. – № 12. – С. i52-i59.
27. Campanella, Gabriele, et al. Clinical-grade computational pathology using weakly supervised deep learning on whole slide images. *Nature medicine*. – 2019. – Т. 25. – № 8. – С. 1301-1309.
  28. Osamu I., Fahdi K., Kei K., Rambeau M., Koji A., Masayuki T. Deep Learning Models for Histopathological Classification of Gastric and Colonic Epithelial Tumours. *Scientific Reports (Nature Publisher Group)*. – 2020. – Т. 10. – № 1. – С. 1-11.
  29. Litjens G., Sánchez C. I., Timofeeva N., Hermsen M., Nagtegaal I., Kovacs I., Van Der Laak J. Deep learning as a tool for increased accuracy and efficiency of histopathological diagnosis. *Scientific reports*. – 2016. – № 6. – С. 26286.
  30. Gadermayr M., Gupta L., Appel V., Boor P., Klinkhammer B. M., Merhof D. Generative Adversarial Networks for Facilitating Stain-Independent Supervised & Unsupervised Segmentation: A Study on Kidney Histology. *IEEE Transactions on Medical Imaging*. – 2019. – Т. 38. – № 10. – С. 2293-2302. doi:10.1109/tmi.2019.2899364.
- ### References
1. Gokulakrishnan Srinivasan *Vibrational Spectroscopic Imaging for Biomedical Applications*. The McGraw-Hill Companies, Inc. – 2010. URL: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071596992> (Access 18.02.2021).
  2. Ho J., Ahlers S. M., Stratman C., Aridor O., Pantanowitz L., Fine J. L., Kuzmishin J. A., Montalto M. C., Parwani, A. V. (poky). Can digital pathology result in cost savings? A financial projection for digital pathology implementation at a large integrated health care organization. *Journal of pathology informatics*. – 2014. – Т. 5. № 1. – P. 33. <https://doi.org/10.4103/2153-3539.139714>.
  3. Barisoni L., Lafata K.J., Hewitt S.M., Madabhushi A., Balis U.G. Digital pathology and computational image analysis in nephropathology. *Nature Reviews Nephrology*. – 2020. – Т. 16. – № 11. – P. 669-685.
  4. Bashshur R.L., Krupinski E.A., Weinstein R.S., Dunn M.R., Bashshur N. The Empirical Foundations of Telepathology: Evidence of Feasibility and Intermediate Effects. *Telemed J E Health*. – 2017. Т. 23. – № 3. – P. 155-191. doi: 10.1089 / tmj.2016.0278.
  5. Pantanowitz LTJMBUJ. *Pathology informatics: Theory & practice*. Chicago, IL: American Society for Clinical Pathology Press, – 2012.
  6. Li C., Chen H., Li X., Xu N., Hu Z., Xue D., Sun H. A review for cervical histopathology image analysis using machine vision approaches. *Artificial Intelligence Review*. – 2020. doi: 10.1007 / s10462-020-09808-7.
  7. Cooke C.L., Kong F., Chaware A., Zhou K.C., Kim K., Xu R., Ando D.M., Yang S.J., Konda P.C., Horstmeyer R. Physics-enhanced machine learning for virtual fluorescence microscopy. *arXiv preprint arXiv: 2004.04306*. – 2020.
  8. Das R., Manaktala N., Bhatia T. et al. Efficiency of Mobile Video Sharing Application (WhatsApp®) in Live Field Image Transmission for Telepathology. *Journal of medical systems*. – 2020. – Т. 44. – № 6. – P.1-9. <https://doi.org/10.1007/s10916-020-01567-w>.
  9. US Food & Drug Administration. FDA news release: FDA allows marketing of first whole slide imaging system for digital pathology. URL: <https://www.fda.gov/newsevents/newsroom/pressannouncements/ucm552742.htm>. (Access 18.02.2021).
  10. Mukhopadhyay S., Feldman M.D., Abels E., Ashfaq R., Beltaifa S., Cacciabeve N.G., Cathro H.P., Cheng L., Cooper K., Dickey G.E., Gill R.M., Heaton R.P. Jr, Kerstens R., Lindberg G.M., Malhotra R.K. , Mandell J.W., Manlucu E.D., Mills A.M., Mills S.E., Moskaluk C.A., Nelis M., Patil D.T., Przybycin C.G., Reynolds J.P., Rubin B.P., Saboorian M.H., Salicru M., Samols M.A., Sturgis C.D., Turner K.O., Wick M.R., Yoon J.Y., Zhao P., Taylor C.R. Whole Slide Imaging Versus Microscopy for Primary Diagnosis in Surgical Pathology: A Multicenter Blinded Randomized Noninferiority Study of 1992 Cases (Pivotal Study). *The American journal of surgical pathology*. – 2018. – № 42. – P. 39-52.
  11. Weinstein, R. S., Graham, A. R., Lian, F., Brauhnut, B. L., Barker, G. R., Krupinski, E. A., & Bhattacharyya, A. K. Reconciliation of diverse telepathology system designs. Historic issues and implications for emerging markets and new applications. *APMIS*. – 2012. – Т. 120. – № 4. – P. 256-275. doi:10.1111/j.1600-0463.2011.02866.x
  12. Kumar N., Gupta R., Gupta S. Whole slide imaging (WSI) in pathology: current perspectives and future directions. *Journal of Digital Imaging*. – 2020. – № 33. – P.1034-1040.
  13. Kurmi Y., Chaurasia V. Content-based image retrieval algorithm for nuclei segmentation in histopathology images. *Multimed Tools Appl*. – 2021. – № 80. – P. 3017-3037. <https://doi.org/10.1007/s11042-020-09797-3>.
  14. Yang P., Zhai Y., Li L., Lv H., Wang J., Zhu C., Jiang R.. A deep metric learning approach for histopathological image retrieval. *Methods*, – 2020. – № 179. – P.14-25.
  15. Guo P., Banerjee K., Joe Stanley R., Long R., Antani S., Thoma G., Stoecker W.V. Nuclei-Based Features for Uterine Cervical Cancer Histology Image Analysis With Fusion-Based Classification. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*. 2016. – Т. 20. – № 6. – P. 1595-1607. doi: 10.1109 / jbhi.2015.2483318.
  16. Huang P.-W., Lai Y.-H. Effective segmentation and classification for HCC biopsy images. *Pattern Recognition*. – 2010. – Т. 43. – № 4. – P. 1550-1563. doi: 10.1016 / j.patcog.2009.10.014.
  17. DiFranco M. D., O'Hurley G., Kay E. W., Watson R. W. G., Cunningham P. Ensemble based system for whole-slide prostate cancer probability mapping using color texture features. *Computerized Medical Imaging and Graphics*. – 2011. – Т. 35. – № 7-8. – P. 629-645. doi: 10.1016 / j.compmedimag.2010.12.005.
  18. Ginley B. et al. Neural network segmentation of interstitial fibrosis, tubular atrophy, and glomerulosclerosis in renal biopsies. Preprint at arXivhttps://arxiv.org/abs/2002.12868. – 2020.
  19. Hermsen M, et al. Deep learning-based histopathologic assessment of kidney tissue. *J. Am. Soc. Nephrol*. – 2019. – № 30. – P. 1968-1979.
  20. Lu C et al. Nuclear shape and orientation features from H & E images predict survival in early-stage estrogen receptor-positive breast cancers. *Lab. Investig. J. Tech. Methods Pathol*. – 2018. – № 98. – P. 1438-1448.
  21. Corredor G et al. Spatial architecture and arrangement of tumor-infiltrating lymphocytes for predicting likelihood of recurrence in early-stage non-small cell lung cancer. *Clin. Cancer Res*. – 2018. – № 25. – P. 1526-1534.
  22. Whitney J., Corredor G., Janowczyk A. Quantitative nuclear histomorphometry predicts oncotype DX risk categories for early stage ER + breast cancer. *BMC Canc*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – P. 610.

23. Couture H.D., Williams L.A., Geradts J. Image analysis with deep learning to predict breast cancer grade, ER status, histologic subtype, and intrinsic subtype. *NPJ Breast Cancer*. – 2018. – Т. 4. – № 1. – P. 1-8.
24. Buddhavarapu V. G., Jothi J. An Experimental Study on Classification of Thyroid Histopathology Images Using Transfer Learning. *Pattern Recognition Letters*. – 2020. Doi:10.1016/j.patrec.2020.09.020.
25. Chen K., Zhang N., Powers L., Roveda J. Cell nuclei detection and segmentation for computational pathology using deep learning. In: 2019 Spring Simulation Conference, SpringSim. – 2019. – P. 1-6.
26. Kraus, Oren Z., Jimmy Lei Ba, Brendan J. Frey. Classifying and segmenting microscopy images with deep multiple instance learning. *Bioinformatics*. – 2016. – Т. 32. – № 12. – P. i52-i59.
27. Campanella, Gabriele, et al. Clinical-grade computational pathology using weakly supervised deep learning on whole slide images. *Nature medicine*. – 2019. – Т. 25. – № 8. – P. 1301-1309.
28. Osamu I., Fahdi K., Kei K., Rambeau M., Koji A., Masayuki T. Deep Learning Models for Histopathological Classification of Gastric and Colonic Epithelial Tumours. *Scientific Reports* (Nature Publisher Group). – 2020. – Т. 10. – № 1. – P. 1-11.
29. Litjens G., Sánchez C. I., Timofeeva N., Hermsen M., Nagtegaal I., Kovacs I., Van Der Laak J. Deep learning as a tool for increased accuracy and efficiency of histopathological diagnosis. *Scientific reports*. - 2016. – №. 6. – P. 26286.
30. Gadermayr M., Gupta L., Appel V., Boor P., Klinkhammer B. M., Merhof D. Generative Adversarial Networks for Facilitating Stain-Independent Supervised & Unsupervised Segmentation: A Study on Kidney Histology. *IEEE Transactions on Medical Imaging*. – 2019. – Т. 38. – № 10. – P. 2293-2302. doi:10.1109/tmi.2019.2899364.

**Biloborodova T.O., Skarga-Bandurova I.S., Pryshchepa O.L., Shumova L.O., Lomakin S.O. Towards digital histology**

*The modern progress of information technologies, the availability of computing power and big data sets, the development of artificial intelligence, machine and deep learning technologies have given impetus to digital histology development. The goal of modern research is a general standardized digital histology solution that will match and be equal to the diagnostic accuracy of traditional light microscopy. The paper presents an overview of the current state and prospects for digital diagnostics of histopathological examination procedures. Areas of digital histology are*

*considered, including telepathology, digital pathology, microscopy image analysis and analytical data. Microscopy image analysis and analytical data include low-level and high-level tasks depending on goal and input data. The recent technologies of digital histology for the directions which, crossing, complement each other are considered. The current tasks and problems of digital histology are determined, and the directions of research of compliance with the tasks of analysis and search for effective solutions in this field. The following main stages of digital histology are formalized: formation of an optical image of a microscope, processing of a digital image, data transmission through networks, their display on the monitor and formation of the pathological conclusion, which, in its form, contains recognition and analysis of historical images, interpretation and verification efficiency of used analytical models. The main limitations of digital histology related to image histopathology recognition technologies are highlighted. The validation of digital histology research and instruments are discussed. They should be properly validated using representative data to ensure generalization of approaches and compatibility. The general task of further research is to improve the process of recognising and analysing histopathology image using deep learning technologies, which shows the high accuracy of segmentation, detection, and classification in the analysis of image microscopy of the histopathologic samples.*

**Keywords:** digital histology, telepathology, image analysis, image recognition, medical analytics

**Білобородова Т.О.** – к.т.н., доцент кафедри комп'ютерних наук та інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: biloborodova.t@gmail.com

**Скарга-Бандурова І.С.** – д.т.н., професор, професор кафедри комп'ютерних наук та інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: skarga\_bandurova@ukr.net

**Прищепя О.Л.** – лікар-патологоанатом Комунального некомерційного підприємства "Северодонецька міська багатопрофільна лікарня" Северодонецької міської ради

**Шумова Л.О.** – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерних наук та інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: shumova@snu.edu.ua

**Ломакін С.О.** – магістрант кафедри комп'ютерних наук та інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: pchelozyk@gmail.com

Стаття подана 25.01.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-13-19>

УДК 621.7.02

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ МЛИНА ВІБРАЦІЙНОГО ТИПУ ТОНКОГО ПОМЕЛУ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЙОГО МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Топільницький В.Г., Ребот Д.П.

### STUDY OF THE DYNAMICS OF THE VIBRATION TYPE MILL FOR BULK MATERIALS FINE GRINDING ON THE BASIS OF ITS MATHEMATICAL MODEL

Topilnytsky V.G., Rebot D.P.

*Розроблено математичну модель для опису динаміки млина вібраційного типу тонкого помелу сипких матеріалів. Модель є нелінійною та параметризованою. Вона включає в символічному форматі ключеві геометричні, кінематичні та силові параметри млина. На основі моделі досліджено вплив параметрів млина на амплітуду коливань його робочої камери, як ключового чинника визначення ефективності його роботи. Зроблено висновки щодо впливу параметрів млина на амплітуду коливань камери та наведено рекомендації з їх вибору при проектуванні та експлуатації млина.*

**Ключові слова:** вібраційний млин, математична модель, тонкий помел, сипкий матеріал, дебалансний привод, робоча камера, пружна підвіска.

**Вступ.** Тонкий помел сипкого матеріалу можна отримати шляхом роздавлювання, розтирання, розбивання його окремих шматків. Дані способи помелу реалізовано у такому обладнанні як бігуни, млини бісерного типу, жорнового типу та у вібраційних млинах. Останні забезпечують оптимальний тонкий помел сипких матеріалів та відзначаються високим рівнем своєї універсальності. Вібраційні млини уможливають отримання кінцевого матеріалу з розміром частинки в межах 45-55мкм з вихідного шматка розміром 2-10 мм для виробництв з потужністю до 10 тон за одну годину. Коливання робочої камери млина реалізують переважно за допомогою обертання ексцентрика (дебалансу) певної маси прикріпленого до камери, а саму камеру встановлюють на підвіску із системи витих циліндричних пружин, ресор чи пневматичну підвіску.

**Постановка проблеми.** Для інтенсифікації процесу помелу матеріалу у вібраційному млині слід підвищувати частоту та амплітуду коливань його робочої камери. Ці два чинники є визначальними для збільшення продуктивності роботи вібраційного млина. Однак амплітуду та частоту коливань камери вібраційного млина не можна підвищувати безмежно із-за прискорень та сил інерції, які виникають у

його вузлах та змінюються гармонійно в процесі роботи. Значні знакозмінні переміщення рухомих мас млина чинить негативний вплив на його підшипникові опори, кріплення підвіски, раму та фундамент будівлі де функціонує млин. В результаті цього відбувається підвищене зношування вузлів млина. Цей чинник ще стає більш вагомим з урахуванням того, що вібраційний млин, які і більшість вібраційних машин, працюють в зарезонансній зоні. Для виходу на робочий режим чи переходу в режим спокою, вони мають пройти зону резонансу, що ще більше підвищує навантаження на опорні вузли таких машин. Для підвищення надійності конструкції млина, в такому випадку, слід підвищувати його металоемкість та жорсткість, що неминуче веде до збільшення енергозатрат на його виготовлення та експлуатацію. А це збільшить собівартість процесу мелення матеріалу.

Ефективним способом підвищення продуктивності вібраційних млинів є не просте збільшення його амплітуди та частоти коливань, яке має негативні наслідки, а застосування млинів із складними траєкторіями робочих камер через встановлення систем незалежно приводних генераторів їх коливань, наприклад кількох ексцентрикових незалежних валів, чи кількох незалежних дебалансів. Маючи незначну амплітуду та частоту коливань, що вимагатиме меншої потужності їх приводу, але вдале розташування їх один відносно одного та камери млина, вони зможуть інтенсифікувати передачу коливної енергії від стінок робочої камери млина в центральну її частину, забезпечити її максимально повне перетворення в енергію мелення, забезпечити неперервний процес роботи млина, а відтак підвищити його продуктивність.

Тому задачі дослідження динаміки вібраційних млинів є особливо актуальними, так як вони дають можливість вивчити картину руху робочої камери млина та її наповнення, розробити нові конструкції такого обладнання, які б мали складні закони коли-

вного руху робочих камер, щоб могло інтенсифікувати процес помелу.

#### Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Традиційні методи дослідження динамічних процесів, що відбуваються у вібраційному оброблювальному обладнанні (машинах) при їх експлуатації, полягають у проведенні експериментів з фізичними моделями машин, їх аналогами чи прототипами [1]. Недоліком цього є великі часові та матеріалозатрати на виготовлення моделей та прототипів, а не можливість зміни їх конструкцій при проведенні досліджень суттєво звужує їх результати. В розрізі цього поширеним є також дослідження динаміки не цілої вібраційної машини (млина, сепаратора, дробарки тощо), а її окремих частин [2], [3]. Такий вид досліджень відбувається як в теоретичній так і експериментальній площинах. Однак, не врахування взаємодії всіх рухомих частин такої динамічної системи при її описі знижує суттєво точність отриманих даних для розроблення конструкції цілої машини та вибору режимів її функціонування.

Поширеними також є теоретичні методи вивчення динаміки вібраційного обладнання, які побудовані на розробленні їх математичних моделей [4], [5], [6] чи застосуванні чисельних методів [7] в теоретичному їх описі. Але лінеаризація отриманих моделей та спрощення прийняті при їх побудові дають не точні результати та звужують їх застосування.

Застосування нелінійного математичного апарату [8] при побудові теоретичних моделей для опису динаміки вібраційного обладнання, зокрема млинів тонкого помелу, в поєднанні з їх обробленням за допомогою математичних САД систем, дає змогу максимально достовірно теоретично описати реальні динамічні процеси, що відбуваються у такому обладнанні. Окрім цього, дані дослідження проводяться порівняно швидко та характеризуються універсальністю застосування, так як кожному побудовану нелінійну математичну модель можна застосувати для дослідження динамічних процесів у низці вібраційних машин, які різняться формою, розміром та будовою.

**Мета роботи.** Дослідження на основі математичної нелінійної параметризованої моделі млина вібраційного типу тонкого помелу сипких матеріалів динаміки млина для подальшого розроблення оптимальної конструкції млина та вибору оптимальних режимів його експлуатації.

#### Виклад основного матеріалу дослідження.

Якщо забезпечити вздовж робочої камери млина її коливні рухи різної амплітуди, наприклад, за рахунок різних мас чи величини зміщень центрів мас дебалансів розміщених на протилежних краях камери відносно осі їх обертання, то перерозподілена енергія коливного руху камери млина буде переміщати при меленні шматки матеріалу від одного краю камери до іншого спіралевидною траєкторією. Таким чином можна забезпечити неперервний процес мелення матеріалу в камері, за якого вихідний матеріал буде неперервно завантажуватись з одного краю

(торця) камери, а вже кінцевий – змелений, буде вивантажуватись неперервно коли іншого – протилежного торця камери.

Виходячи з поставленої вище задачі об'єктом дослідження даної роботи є вібраційний млин для тонкого помелу матеріалів, який має чотири незалежних приводи. Дані приводи розміщені попарно коло протилежних торців робочої камери млина. До складу кожного приводу входить асинхронний електричний двигун, з'єднувальна пружна муфта та обертова неврівноважена маса – дебаланс. Дебаланси нерухомо розміщено на валах, які через опори прикріплено до камери млина. Обертаний рух дебалансу забезпечено від двигуна, через муфту та вал. Величину ексцентриситету кожного дебалансу можна змінювати через заміну або взаємне розведення (з подальшою фіксацією) його окремих мас в площині їх обертання. Робоча камера млина встановлена на пружній підвісці, яка може бути виконана у вигляді системи циліндричних пружин, ресор чи пневмобалонів. Привідні двигуни та пружна підвіска встановлені на зварній зі сталевого прокату рамі. Принципову схему млина зображено на рис. 1.

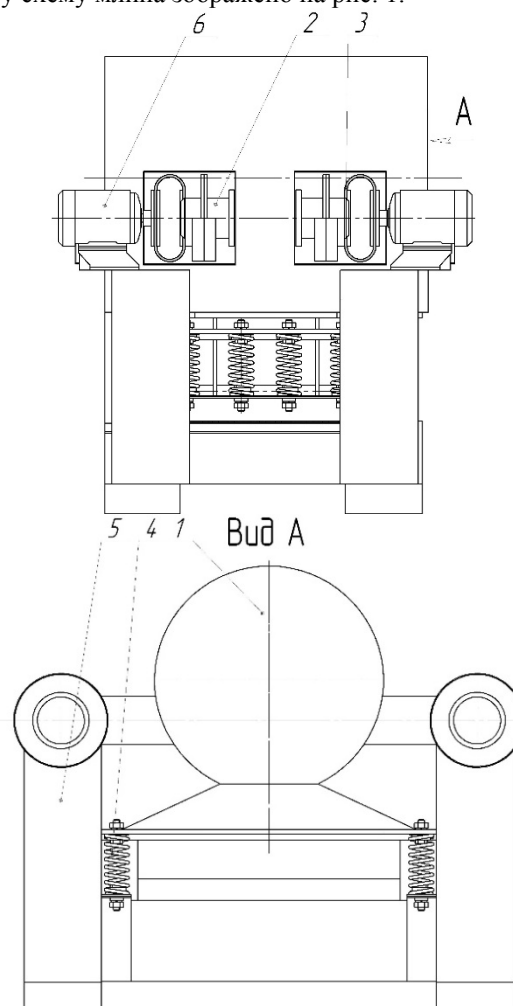


Рис. 1. Принципова схема млина вібраційного типу для тонкого помелу сипких матеріалів:

1 – робоча камера, 2 – дебаланс, 3 – пружна ремінна компенсуюча муфта, 4 – пружна підвіска, 5 – рама млина, 6 – двигун приводу

Математичну модель, яка описує динаміку млина вібраційного типу для тонкого помелу сипких матеріалів, можна представити у вигляді системи нелінійних диференціальних рівнянь (1)

$$\begin{cases} \ddot{x}_{o3} + \omega^2 x_{o3} = \varepsilon f_x(\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}, \omega_1 t + \alpha_0, \omega_2 t + \psi_0); \\ \ddot{y}_{o3} + \omega^2 y_{o3} = \varepsilon f_y(\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}, \omega_1 t + \alpha_0, \omega_2 t + \psi_0); \\ \ddot{\varphi} + \omega_\varphi^2(t)\varphi = \varepsilon' f_\varphi(\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}, \ddot{y}_c, \ddot{y}_c), \end{cases} \quad (1)$$

та її розв'язку – системи аналітичних виразів (2), які визначають рух точок млина. До даних систем входять у вигляді символічних позначень всі ключеві параметри млина – кінематичні, геометричні та силові. Модель побудована на основі рівняння Лагранжа та асимптотичних методів нелінійної механіки [9]:

$$\begin{aligned} x_{o3} = & x_0 \sin\left(\sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}t + \alpha_x\right) + \\ & + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}} \int_0^t f_x(\varphi^*, \dot{\varphi}^*, \ddot{\varphi}^*, \omega_1 t + \alpha_0, \omega_2 t + \psi_0) \times \\ & \sin\left(\sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}(t-u)\right) du; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} y_{o3} = & y_0 \sin\left(\sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}t + \alpha_y\right) + \\ & + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}} \int_0^t f_y(\varphi^*, \dot{\varphi}^*, \ddot{\varphi}^*, \omega_1 t + \alpha_0, \omega_2 t + \psi_0) \times \\ & \times \sin\left(\sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}(t-u)\right) du; \\ \varphi = & \varphi_0 \cos(\omega_0 t + \theta(t)). \end{aligned}$$

У (1) та (2) позначено:  $\varepsilon = \frac{1}{M_K}$ ,  $\varepsilon \ll 1$ ,  $\varepsilon' \approx \varepsilon$ ,

$\omega = \sqrt{\frac{C_1+C_2}{M_K}}$  – власна частота коливного руху рухомої частини млина,  $\omega_\varphi(t)$  – частота коливного руху рухомої частини млина в плоскому русі в площині обертання дебалансних блоків,  $M_K = M_{tm} + M_m + M_{кам} + 2M_{дв} + 4M_{ді}$  – загальна коливна маса досліджуваної вібраційної системи,  $C_1 + C_2$  – сумарна жорсткість пружної підвіски млина,  $f_i(\dots)$  – нелінійні функції параметрів вібраційного млина.

За допомогою системи виразів (2) можна знайти амплітуду коливань, швидкість, прискорення та побудувати траєкторію руху довільної точки робочої камери млина. Також можна дослідити вплив

параметрів млина на ці показники. Ключовою тут буде амплітуда коливань вібраційного млина, як чинник від якого залежить інтенсивність процесу тонкого помелу матеріалу. Амплітуду коливань млина не можна підвищувати безкінечно, проте в широких межах її можна змінювати за рахунок зміни кінематичних, геометричних та силових параметрів млина. Власне за рахунок вдалого підбору цих параметрів можна вийти на максимальну ефективність роботи млина для тонкого помелу сипкого матеріалу того чи іншого виду, за якої потрібна порція матеріалу буде змелена до потрібного розміру кінцевої фракції за мінімальний час із затратаю мінімального числа енергоресурсів.

Аналіз впливу кінематичних, геометричних та силових параметрів на амплітуду коливань досліджуваного млина проведено на основі розробленої матмоделі опису руху млина та програми автоматизованих математичних розрахунків MathCAD.

На рис. 2 наведено графічні результати дослідження впливу сумарної коливної маси камери млина з навісним обладнанням на амплітуду коливного руху камери млина за різних значень сумарної жорсткості підвіски млина та різних значень кутових швидкостей обертального руху дебалансних валів. Сумарну жорсткість підвіски можна змінювати шляхом зміни кількості та типу окремих пружин підвіски.

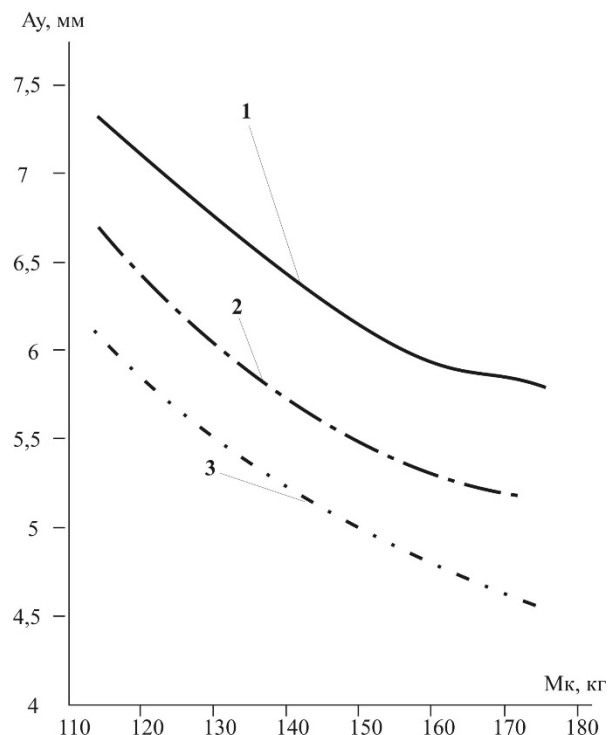


Рис.2. Вплив сумарної коливної маси камери млина з навісним обладнанням на амплітуду коливного руху камери млина за різних значень сумарної жорсткості підвіски млина при кутовій швидкості обертального руху дебалансного валу  $\omega_1 = \omega_2 = 110\text{с}^{-1}$ :

1 –  $C = 20\text{кН/м}$ ; 2 –  $C = 26\text{кН/м}$ ; 3 –  $C = 32\text{кН/м}$

В результаті досліджень встановлено:

а) амплітуда коливного руху камери млина вібраційного типу для тонкого помелу сипких матеріалів нелінійно залежить від сумарної коливної маси камери млина та спадає із зростанням останньої. Відповідно, для млина із сумарною жорсткістю підвіски в 20кН/м та кутовою швидкістю обертового руху дебалансних валів в  $70\text{с}^{-1}$  із зростанням коливної маси з 115 до 175 кг (у 1,52 рази), амплітуда коливань камери зменшилась у 1,19 рази – на 1,25мм;

б) амплітуда коливного руху камери млина нелінійно залежить від значень кутових швидкостей обертового руху дебалансних валів та зростає з їх спаданням. Зокрема, для млина із сумарною жорсткістю підвіски в 32кН/м та коливною масою камери млина в 140 кг, зменшення кутової швидкості обертового руху дебалансних валів з 150 до  $70\text{с}^{-1}$  (у 2,14 рази) веде до зростання амплітуди у 1,53 рази – на 2мм;

в) амплітуда коливного руху камери млина нелінійно залежить від сумарної жорсткості підвіски млина – вона спадає із зростанням жорсткості. Так, наприклад, для коливної маси  $M_k$  у 80 кг при кутовій швидкості обертання дебалансних валів в  $110\text{с}^{-1}$ , зростання сумарної жорсткості підвіски з 20кН/м до 32кН/м (у 1,6 рази) веде до спадання амплітуди вертикальних коливань камери млина у 1,28 рази – на 1,4 мм.

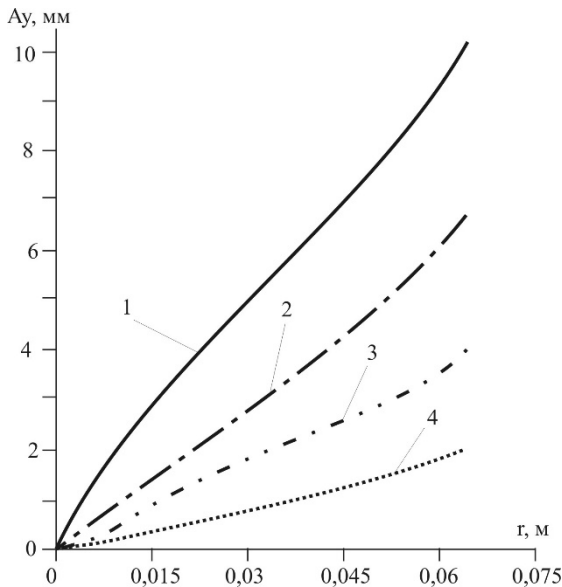


Рис. 3. Вплив на амплітуду коливного руху камери млина відстаней зміщення центрів мас дебалансних блоків щодо осі обертання їх дебалансних валів за різних мас дебалансних блоків:

- 1 –  $M_{ді} = 8$  кг; 2 –  $M_{ді} = 6$  кг;  
3 –  $M_{ді} = 4$  кг; 4 –  $M_{ді} = 2$  кг

Наступним кроком досліджень було визначення впливу на амплітуду коливного руху камери млина відстаней зміщення центрів мас дебалансних блоків щодо осі обертання їх дебалансних валів за різних мас дебалансних блоків. Прикладом резуль-

татів таких досліджень є рис. 3. Дану графічну залежність отримано за значення  $M_k$  в 120 кг,  $\omega_1 = \omega_2 = 100\text{с}^{-1}$  та  $C = 30\text{кН/м}$ .

В результаті досліджень встановлено:

а) амплітуда коливного руху камери млина нелінійно залежить від відстаней зміщення центрів мас дебалансних блоків щодо осі обертання їх дебалансних валів та збільшується з їх зростанням. Зокрема, для прикладу, для  $M_{ді} = 8$  кг при зростанні відстані  $r$  з 0,015 до 0,06 м – у 4 рази, відповідне значення амплітуди збільшиться в 3,4 рази;

б) амплітуда коливного руху камери млина нелінійно залежить від мас дебалансних блоків. Вона зростає із збільшенням цих мас. Зокрема для млина з  $r = 0,045$  м при збільшенні  $M_{ді}$  з 2 до 8 кг – у 4 рази, значення амплітуди коливань камери млина зростає в 6,8 рази – на 5,8 мм;

в) слід наголосити на тому, що змінювати значення відстаней зміщення центрів мас дебалансних блоків щодо осі обертання їх дебалансних валів та значення мас дебалансних блоків є найбільш раціональним з точки зору практичного застосування. Це пояснюється тим, що дані показники суттєво впливають на значення досліджуваної амплітуди, а основне те, що масу блоку дебалансів та їх розведення можна дуже швидко змінити в реальній вібр машині (в даному випадку млині), порівняно з іншими параметрами (зокрема тими, що розглянуто вище).

На рис. 4 показано один з результатів досліджень впливу на амплітуду коливань камери млина безпосередньо кутової швидкості обертового руху дебалансних валів за різних мас дебалансних блоків. Коливну масу камери було взято  $M_k = 140$  кг,  $C = 24\text{кН/м}$ ,  $r = 0,05$  м. Графічна залежність підтверджує нелінійне зменшення амплітуди за зростання кутової швидкості обертового руху дебалансних блоків.

Зокрема для млина з  $r = 0,05$  м та  $M_{ді} = 6$  кг зростання  $\omega_1 = \omega_2$  з  $75\text{с}^{-1}$  до  $140\text{с}^{-1}$  – у 1,87 разів, веде до спадання амплітуди коливань камери в 1,57 рази – на 2мм.

На рис. 5 показано один з результатів досліджень впливу на амплітуду коливань камери млина сумарної жорсткості підвіски за різних відстаней зміщення центрів мас дебалансних блоків щодо осі обертання їх дебалансних валів. При чому параметри млина були такими:  $M_k = 100$  кг,  $M_{ді} = 4$  кг, кутова швидкість обертання дебалансу  $\omega_1 = \omega_2 = 90\text{с}^{-1}$ .

Дана залежність підтверджує те, що із зростанням жорсткості підвіски млина, як виду вібр машини, веде до зменшення амплітуди коливань його робочої камери з наповненням та навісним обладнанням.

На рис. 6 та 7 наведено результати досліджень впливу геометричних параметрів млина вібраційного типу для тонкого помелу сипких матеріалів на амплітуду коливань камери. Зокрема на рис. 6 відображено вплив розташування осей дебалансних ва-

лів відносно осі камери, на рис. 7 – розташування кріплення підвіски млина. При чому параметри млина були такі:  $M_{ді}=3\text{кг}$ ;  $\omega_1 = \omega_2 = 90\text{с}^{-1}$ ;  $C=30\text{кН/м}$ ;  $r=0,035\text{ м}$ .

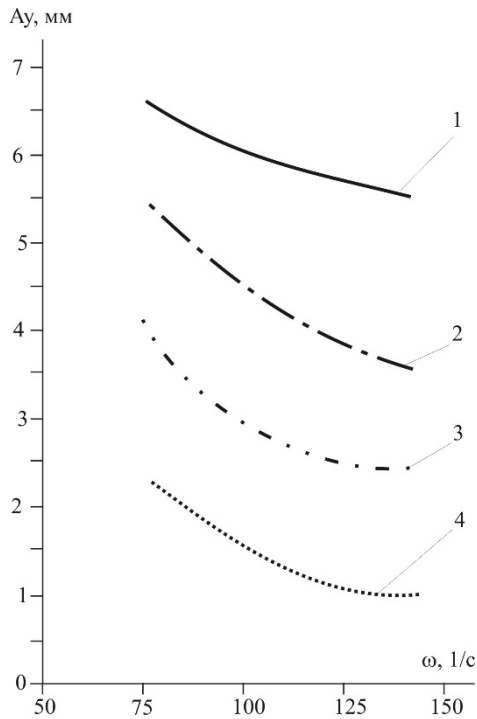


Рис. 4. Вплив на амплітуду коливань камери млина кутової швидкості обертального руху дебалансних валів за різних мас дебалансних блоків: 1 –  $M_{ді} = 8\text{ кг}$ ; 2 –  $M_{ді} = 6\text{ кг}$ ; 3 –  $M_{ді} = 4\text{ кг}$ ; 4 –  $M_{ді} = 2\text{ кг}$

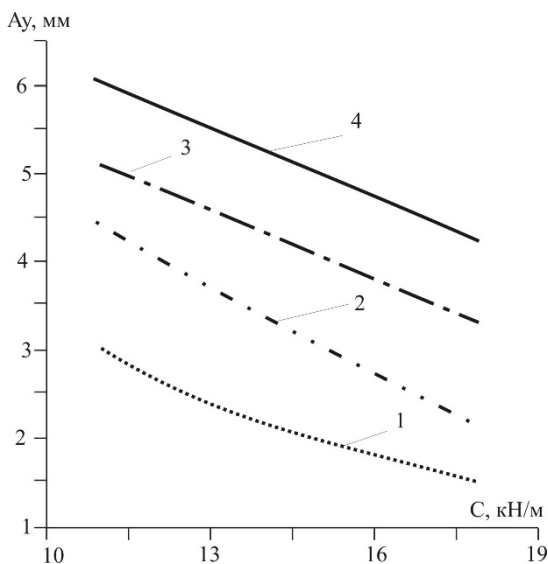


Рис. 5. Вплив на амплітуду коливань камери млина сумарної жорсткості підвіски за різних відстаней зміщення центрів мас дебалансних блоків щодо осі обертання їх дебалансних валів: 1 –  $r = 0,015\text{ м}$ ; 2 –  $r = 0,03\text{ м}$ ; 3 –  $r = 0,045\text{ м}$ , 4 –  $r = 0,06\text{ м}$

Із графічної залежності поданої вище видно, що зростання відстані між окремими незалежно приводними дебалансними валами (до камери млина) веде до нелінійного зменшення вертикальної амплітуди коливань камери.

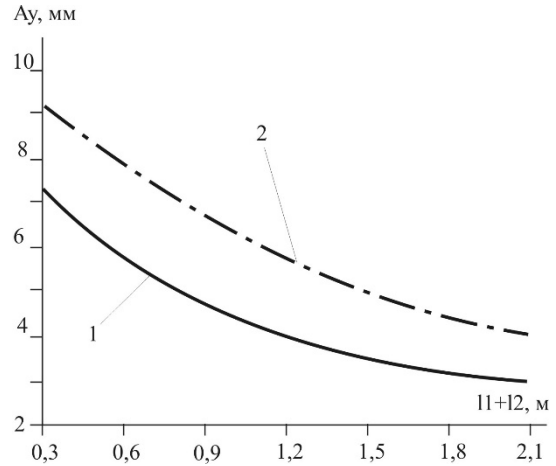


Рис. 6. Вплив розташування осей дебалансних валів на амплітуду коливань осі камери: 1 –  $M_k = 120\text{ кг}$ ; 2 –  $M_k = 90\text{ кг}$

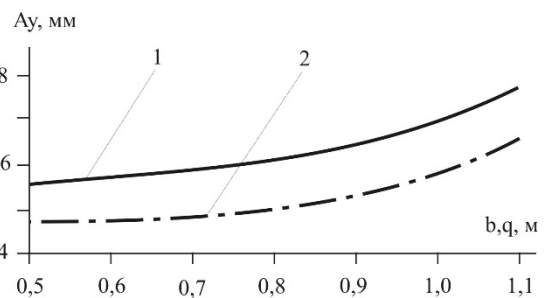


Рис. 7. Вплив розташування кріплення підвіски млина на вертикальну амплітуду коливань осі камери: 1 –  $M_k = 75\text{ кг}$ ; 2 –  $M_k = 105\text{ кг}$

Рис. 7 показує, що зростання відстані між опорами підвіски млина веде до нелінійного зростання вертикальної амплітуди коливань камери. Також із проведених досліджень випливає, що для збільшення ефективності роботи млина вібраційного типу для тонкого помелу сипких матеріалів необхідно, на етапі конструювання млина, забезпечити мінімальну відстань між дебалансними валами та максимальну відстань між опорами пружної підвіски.

**Висновки.** Застосування нелінійних математичних моделей, які є параметризованими та універсальними, для дослідження динамічних процесів, що відбуваються у вібраційних млинах тонкого помелу сипких матеріалів, дає змогу ще на стадії проектування та конструювання млина, вибрати його оптимальні параметри будови та експлуатації, які забезпечать найбільшу ефективність його функціонування. Дані моделі можна застосовувати для розроблення низки млинів схожої будови та принципу роботи,

що суттєво скорочує час, матеріальні та енергетичні затрати їх проектних робіт.

### Л і т е р а т у р а

1. Дзеджула О. М. Особливості конструювання вібраційних змішувачів. *Вібрації в техніці і технологіях*. 2019. № 4 (95). С. 24–30.
2. Lawinska K., Modrzewski R. Analysis of sieve holes blocking in a vibrating screen and a rotary and drum screen. *Journal «Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii – Physicochemical Problems of Mineral Processing»*. 2017. Vol. 53. P. 812–828.
3. Zhou N. Dynamic characteristics analysis and optimization for lateral plates of the vibration screen. *Journal of Vibroengineering (J. VIBROENG)*. 2015. Vol. 17 (4). P. 1593–1604.
4. Субач А. П. Динамика процессов и машин объемной обработки. Рига : Зинатне, 1991. 240 с.
5. Симоненко Т. Е., Барсуков В. А. О разработке математической модели для обработки незакрепленных деталей. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. 2011. № 2 (23). С. 201–205.
6. Орищенко С. В., Мацюк Б. В. Дослідження динаміки вібраційного грохота та оцінка його ефективності. *Вібрації в техніці і технологіях*. 2013. № 3 (71). С. 120–125.
7. Ivanov K., Vaisberg L. New Modelling and Calculation Methods for Vibrating Screens and Separators. *Journal «Lecture Notes in Control and Information Sciences»*. 2015. Vol. 22. P. 55–61.
8. Topilnytskyy V., Rebot D., Sokil M., Velyka O., Liaskovska S., Verkhola I., Kovalchuk R., Dzyubyk L. Modeling the dynamics of vibratory separator of the drum type with concentric arrangement of sieves. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Applied Mechanics*. 2017. Vol 2, No 7(86): Applied Mechanics. P. 26–35.
9. Митропольский Ю. А. Нелинейная механика. Одночастотные колебания. К. : Ин-т математики НАН Украины, 1997. 385 с.

### R e f e r e n c e s

1. Dzhezdzhula, O.M. (2019). Osoblivosti konstryjuvannja vibracijnych zmischuvachiv [Features of vibration mixers design]. *Vibratsiyi v tekhnitsi ta tekhnolohiyakh – Vibrations in engineering and technology*, 4 (95), 24–30. [in Ukrainian].
2. Lawinska, K. and Modrzewski, R. (2017). Analysis of sieve holes blocking in a vibrating screen and a rotary and drum screen. *Journal «Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii – Physicochemical Problems of Mineral Processing»*, 53, 812–828.
3. Zhou, N. (2015). Dynamic characteristics analysis and optimization for lateral plates of the vibration screen. *Journal of Vibroengineering (J. VIBROENG)*, 17(4), 1593–1604.
4. Subach A.P. (1991). *Dynamica processov i mashyn obyemnoy obrabotky [Dynamics of processes and machines of volumetric processing]*. Riga: Zinatne [in Russian].
5. Symonenko T. E. (2011). O razrobotke matematycheskoi modeli dlia obrabotky nezakreplennykh detalei [The development of a mathematical model for processing loose parts]. *Visnyk Donbaskoi derzhavnoi mashynobudivnoi akademii – Bulletin of Donbass State and*

*Maschine-Building Academy*, 2 (23), 201–205 [in Russian].

6. Oryshchenko S.V. and Matsiuk B.V. (2013). Doslidzhenia dynamiky vibratsiinoho hrokhota ta otsinka yoho efektyvnosti [Research of the dynamics of vibrating screen and evaluation of its effectiveness]. *Vibratsiyi v tekhnitsi ta tekhnolohiyakh – Vibrations in engineering and technology*, 3 (71), 120–125. [in Ukrainian].
7. Ivanov, K. and Vaisberg, L. (2015). New Modelling and Calculation Methods for Vibrating Screens and Separators. *Journal «Lecture Notes in Control and Information Sciences»*, 22, 55–61.
8. Topilnytskyy V., Rebot D., Sokil M., Velyka O., Liaskovska S., Verkhola I., et al. (2017). Modeling the dynamics of vibratory separator of the drum type with concentric arrangement of sieves. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Applied Mechanics*, 2, 7 (86), 26–35.
9. Mitropolskii Yu. A. (1997). *Nelineynaya mekhanika. Odnochastotnye koljebaniya [Nonlinear mechanics. Single frequency oscillations]*. Kyiv: Ins.matematiki NAN Ukrainy [in Russian].

### Topilnytskyy V.G., Rebot D.P. Study of the dynamics of the vibration type mill for bulk materials fine grinding on the basis of its mathematical model

*An effective way to increase the productivity of vibrating mills is the use of mills with complex trajectories of working chambers through the installation of independent drive generators systems of their oscillations.*

*The purpose of this work is to study, based on a mathematical nonlinear parameterized vibrating mill model for bulk materials fine grinding, the dynamics of the mill for further development of the optimal design of the mill and the choice of optimal modes of its operation. The object of the research is a vibrating mill for fine grinding of materials, which has four independent drives. These drives are placed in pairs around the opposite ends of the working chamber of the mill. Each drive includes an asynchronous electric motor, a coupling elastic coupling and an unbalanced rotating mass. The working chamber of the mill is mounted on an elastic suspension, which can be made in the form of a system of cylindrical springs, springs or air cylinders.*

*The mathematical model that describes the dynamics of the mill is presented in the form of a system of nonlinear differential equations and its solution - a system of analytical expressions that determine the motion of the points of the mill. These systems include in the form of symbolic symbols all the key parameters of the mill: kinematic, geometric and power. The model is based on the Lagrange equation and asymptotic methods of nonlinear mechanics. With the help of the model it can be found the amplitude of oscillations, speed, acceleration and build the trajectory of an arbitrary point of the working chamber of the mill.*

*The use of nonlinear mathematical models, which are parametrized and universal, to study the dynamic processes occurring in vibratory mills for bulk materials fine grinding allow, even at the design and construction stage of the mill, to choose its optimal parameters of construction and operation that will ensure maximum efficiency. These models can be used to develop a number of mills of similar structure and operation, which significantly reduces the time, material and energy costs of their design work. The scientific results obtained in this article can be used to solve technical problems in industry.*

---

**Key words:** *vibrating mill, mathematical model, fine grinding, bulk material, unbalance drive, working chamber, elastic suspension.*

**Топільницький Володимир Григорович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри «Проектування та експлуатація машин» Національного університету «Львівська політехніка» (м. Львів), e-mail: [topilnyol@gmail.com](mailto:topilnyol@gmail.com).

**Ребот Дарія Петрівна** – кандидат технічних наук, асистент кафедри «Проектування та експлуатація машин» Національного університету «Львівська політехніка» (м. Львів), e-mail: [dasha\\_kotlyarova@ukr.net](mailto:dasha_kotlyarova@ukr.net).

Стаття подана 10.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-20-25>

УДК 681.5.015

## АЛГОРИТМ ПОШУКУ ОПТИМАЛЬНОГО РІШЕННЯ ДЛЯ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ З МОДЕЛЛЮ ТРЬОХПОЛИЧНИМ ГАЗОВИМ РЕАКТОРОМ У ВИРОБНИЦТВІ АМІАКУ

Купіна О.А., Лорія М.Г., Целіщев О.Б., Гезеві Абдалхалех Гома Ахмед

## OPTIMAL SOLUTION SEARCH ALGORITHM FOR CONTROL SYSTEM WITH A MODEL OF A THREE-SIDED GAS REACTOR IN AMMONIA PRODUCTION

Kupina O.A., Loria M.G., Tselishchev O.B., Gezevi Abdalhaleh Goma Ahmed

*У роботі запропонований алгоритм роботи системи керування з моделлю трьохполичним газовим реактором у виробництві аміаку. Мета оптимального управління газовим трьохполичним реактором полягає в тому, щоб перерозподілити циркуляційний синтез-газ для досягнення максимального ступеня конверсії, і, відповідно, максимальної концентрації цільового компонента. Для вирішення поставленого завдання в даній роботі пропонується розробити математичну модель і вирішити оптимізаційні задачі. На першому етапі розробляється детермінована модель. Незважаючи на її невисоку точність, вона дає можливість оцінити вид критеріальної функції в широкому діапазоні зміни аргументів з урахуванням її багатоекстремальності, і виділити область глобального екстремуму. На другому етапі виконується адаптація моделі на основі експериментальних даних, одержаних з об'єкта управління, на основі імовірнісних методів. Це дозволяє забезпечити точність модельованих параметрів за рахунок природного обліку всіх збурюючих впливів. Створення адекватної моделі має на увазі облік нелінійності залежностей вихідних параметрів процесу від вхідних. Це неминуче призводить до збільшення ступеня рівнянь, якими описується об'єкт управління. Використання рівнянь високих порядків істотно ускладнює процес оптимізації - пошук оптимальних значень параметрів технологічного процесу. У більшості випадків доводиться вдаватися до наближених рішень, що знижує точність розробляється моделі. Результатом рішення оптимізаційної задачі в алгоритмі роботи системи управління з моделлю трьохполичного газового реактора для заданого навантаження на агрегат ( $F_{н.г.} = \text{const}$ ) є оптимальні значення витрат синтез-газу по фізичних каналах «холодних» байпасів.*

*Таким чином, запропонований алгоритм складається із двох етапів: перший – пошук наближеного розв'язку й перерід об'єкта керування в область близьку до оптимальної; другий – тонке підстроювання оптимальних значень із використанням пошукового алгоритму.*

**Ключові слова:** математична модель, трьохполичний газовий реактор, виробництво аміаку, оптимальні параметри процесу, синтез-газ.

**Вступ.** Безперервні великотоннажні виробництва, такі, наприклад, як виробництво аміаку, характеризується великою кількістю апаратів, які споживають енергію і сировинні ресурси. [1] Проведення технологічного аудиту виявило, що трьохполичний газовий реактор у виробництві аміаку є апаратом, який містить основний виробничий резерв для збільшення продуктивності трьохполичного газового реактора. Оптимальна для даного апаратного оформлення система управління з моделлю трьохполичним газовим реактором у виробництві аміаку дозволить вести виробничий процес в оптимальних умовах, що дозволяє задіяти промисловий резерв.

### Постановка проблеми.

Завдання запропонованої системи управління полягає в коригуванні коефіцієнтів моделі, вирішенні оптимізаційної задачі і стабілізації витрат холодних байпасів на розрахованих значеннях. Рішенням оптимізаційної задачі є знаходження значень витрат холодних байпасів, при яких в даних умовах ступінь конверсії синтез-газу в цільовий продукт буде максимальною.

**Мета статті.** Мета роботи - використання виробничого резерву трьохполичного газового реактора шляхом розробки алгоритму пошуку оптимальних витрат синтез - газу по фізичним каналам трьохполичного газового реактора для отримання максимально можливої концентрації аміаку в широкому діапазоні навантажень і інших збурень, діючих на колону.

**Аналіз досліджень і публікацій. Результати досліджень.** Трьохполичний газовий реактор у виробництві аміаку працює наступним чином. Синтез-газ з температурою близько 50 °С подається в цикл синтезу. На вході колони синтезу 1 газ

поділяється на чотири потоки: основний хід (ОХ) і холодні байпаси (ХБ). Синтез-газ, який подається в колону по ОХ проходить через рекуперативний теплообмінник 2, де нагрівається до температури близько  $230^{\circ}\text{C}$  відходить з колони газом [2].

Нагрітий до температури  $230^{\circ}\text{C}$  газ подається на першу полицю колони синтезу 1. Для підтримки робочої температури на полицях реактора, яка становить близько  $280^{\circ}\text{C}$ , використовують ХБ 1-4.

Трьохполичний газовий реактор у виробництві аміаку є складним об'єктом управління, що характеризується великою кількістю внутрішніх зв'язків. На типовому виробництві аміаку [2] температури на полицях колони синтезу виставляються оператором-технологом вручну. Такий підхід не може забезпечити оптимальну роботу колони синтезу при змінах навантаження на апарат, складу синтез-газу, властивосте каталізатора.

З точки зору управління, даний реактор є складним об'єктом, який характеризується великою кількістю обурюючих параметрів і множинними внутрішніми зв'язками. Реактор працює наступним чином. Циркуляційний газ на вході колони поділяється на два потоки (дільник Д1): основний хід, який через вбудований теплообмінник ТО, де він нагрівається теплом газів, що відходять до температури близько  $430^{\circ}\text{C}$ . Подається на першу полицю реактора П1; і холодний байпас, який, в свою чергу, ділиться на три потоки (дільник Д2) і призначений для підтримки температури на полицях реактора П1

- ПЗ діапазоні  $225 - 280^{\circ}\text{C}$ . На полицях реактора протікає екзотермічна реакція синтезу аміаку. З виходу третьої полиці газ подається у вбудований теплообмінник ТО, де віддає своє тепло газу, що надходить в колону. [1]

Інформаційно-логічна схема трьохполичного газового реактора приведена на рис.2.

Домовимося називати вихідними параметрами параметри системи, які характеризують її стан і підтримка значень яких є метою системи регулювання. Регулюючі параметри - параметри, за допомогою яких ведеться регулювання (витрати матеріальних і енергетичних потоків). Збурюючі параметри - параметри, які впливають на вихідні параметри, але не можуть бути регулюючими. [2]

Аналіз технологічного процесу, що відбувається в трьохполичному газовому реакторі, як об'єкта управління показує, що технологічний об'єкт має дві вихідні координати: концентрацію цільового продукту  $Q_3$  на виході з реактора і температуру  $T_3'$  газу на виході реактора після теплообмінника ТО. [3-5] Для даного об'єкта температурний режим по висоті газового реактора однозначно визначає концентрацію цільового компонента на його виході, а, отже, і температуру  $T_3$ , яка визначає температури  $T_0$  і  $T_3'$ . Виходячи з того, що з достатнім ступенем точності об'єкт можна розглядати як замкнуту термодинамічну систему, величина концентрації  $Q_3$  однозначно визначає температури  $T_3$ , і, відповідно,

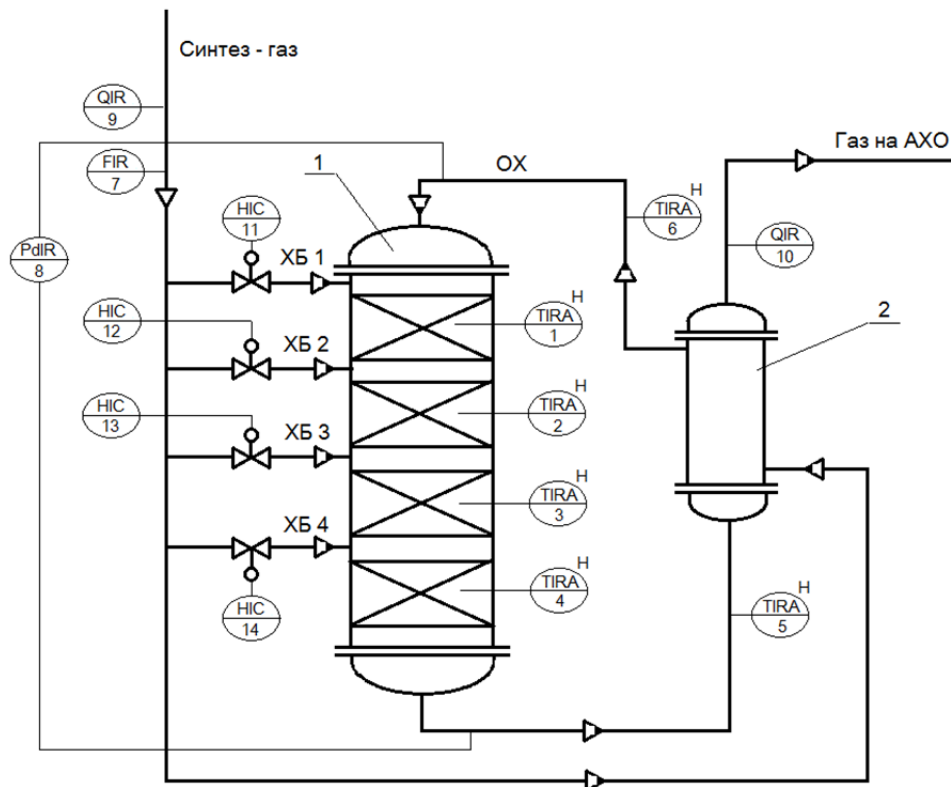


Рис. 1. Схема багатополичного газового реактора виробництва аміаку:  
1 – колона синтезу, 2 – рекуперативний теплообмінник

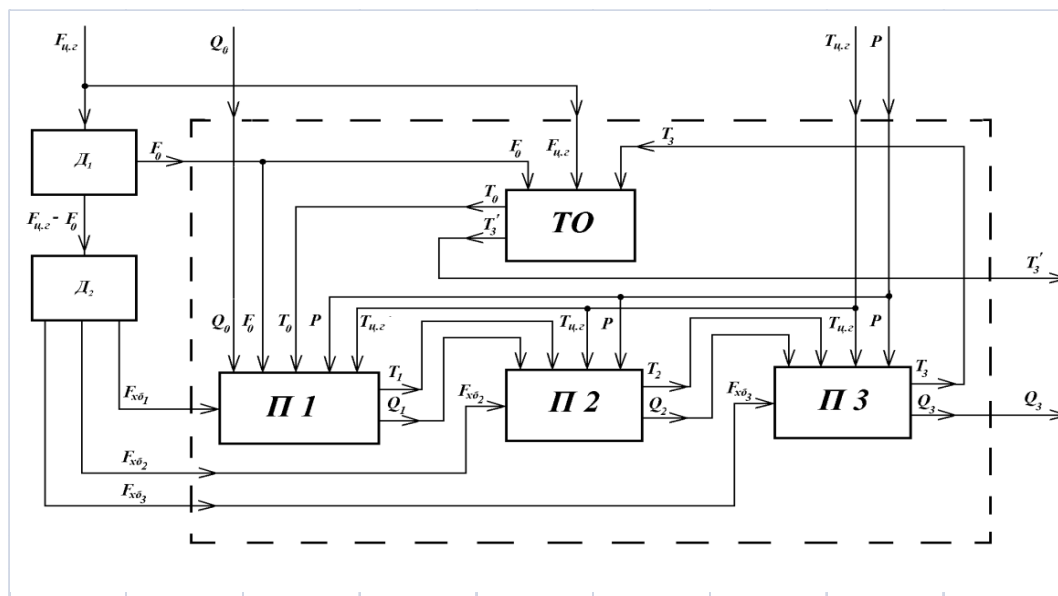


Рис. 2. Інформаційно-логічна схема трьохполічного газового реактора з вбудованим теплообмінником Д1, Д2 - математичні оператори ділення потоку

$T_0$  і  $T_3'$ . Тому регулювання або стабілізація температури  $T_3$  не має в даному випадку особливого сенсу. Особливістю даного об'єкта є те, що для регулювання одного параметра - концентрації цільового компонента  $Q_3$  використовуються три регулюючих параметра - подавання холодних байпасів циркуляційного газу на полиці з каталізатором. До збурюючих параметрів відносять витрату циркуляційного газу  $F_{ц.г.}$ , його температуру  $T_{ц.г.}$  і концентрацію цільового компонента на вході реактора  $Q_0$ . Тиск циркуляційного газу  $P$  можна віднести до збурюючих координат, тому що, по-перше, це параметр, що стабілізується компресором синтез-газу, по-друге, при ступеню конверсії синтез-газу в готовий продукт близько 10% зменшення тиску за рахунок реакції становить приблизно 5%. Отже, при зміні ступеня конверсії в межах 8 ... 12% тиск зміниться в межах 4 ... 6%, що вкладається в похибку вимірювального каналу тиску.

У роботах [2, 6-8] описана запропонована система управління і отримані статичні і динамічні моделі реактора. Для реалізації запропонованої системи необхідно розробити і реалізувати алгоритм пошуку оптимальних витрат синтез - газу за основним ходом і «холодним» байпасом трьохполічного газового реактора.

В роботі [4] показано, що концентрація метанолу на виході колони синтезу аміаку є функцією від витрат синтез - газу по фізичних каналах колони синтезу ( $F_{x\delta 1} - F_{x\delta 3}$  і  $F_0$  - витрати синтез - газу по «холодним» байпасам і основному ходу), витрати циркуляційного газу  $F_{ц.г.}$  (Навантаження на колону), його температури  $T_{ц.г.}$ , температури синтез - газу, який подається по каналу основного ходу на вході колони  $T_0$ , тиску в колоні і концентрації аміаку в газі на вході колони:

$$Q_3 = f(F_{x\delta 1}, F_{x\delta 2}, F_{x\delta 3}, F_0, F_{ц.г.}, T_{ц.г.}, T_0, Q_0, P) \quad (1)$$

З причини складності і громіздкості даного рівняння обмежимося в статті його загальним видом. Для того, щоб знайти максимум концентрації аміаку на виході реактора, для фіксованого значення навантаження  $F_{ц.г.}$ , доцільно застосувати багатопараметричну оптимізацію.[9]

Сучасні засоби обчислювальної техніки, що використовуються для управління виробництвом, дозволяють в прийнятний час отримати рішення. [10-16] Проте, отримати бажане рішення задачі в даній постановці навряд чи можливо. Головним чином це пов'язано з наявністю сильних неконтрольованих збурень на об'єкті. До них відносяться зміна активності каталізатора, гідродинамічних режимів в колоні та ін. Тому рішення багатопараметричної оптимізаційної задачі моделі можна рас-смакувати не більше як швидкий крок до околиці точки екстремуму. Для цього необхідно побудувати зрізи функції (1) для фіксованих значень витрат  $F_{x\delta 3}$  з певним кроком. Графічне рішення даного рівняння для довільно обраного зрізу наведено на рис. 3.

Результатом рішення оптимізаційної задачі в алгоритмі роботи системи управління з моделлю трьохполічного газового реактора для заданого навантаження на агрегат ( $F_{ц.г.} = \text{const}$ ) є оптимальні значення витрат синтез-газу по фізичних каналах «холодних» байпасів. Отримані значення витрат реалізуються через роботу виконавчих механізмів та регулюючих клапанів, встановлених в лінії подачі «холодних» байпасів.

Таким чином, для фіксованих значень витрати  $F_{x\delta 3}$  з певним кроком отримуємо значення максимумів функцій концентрації. Графічно ця функція буде мати вигляд.

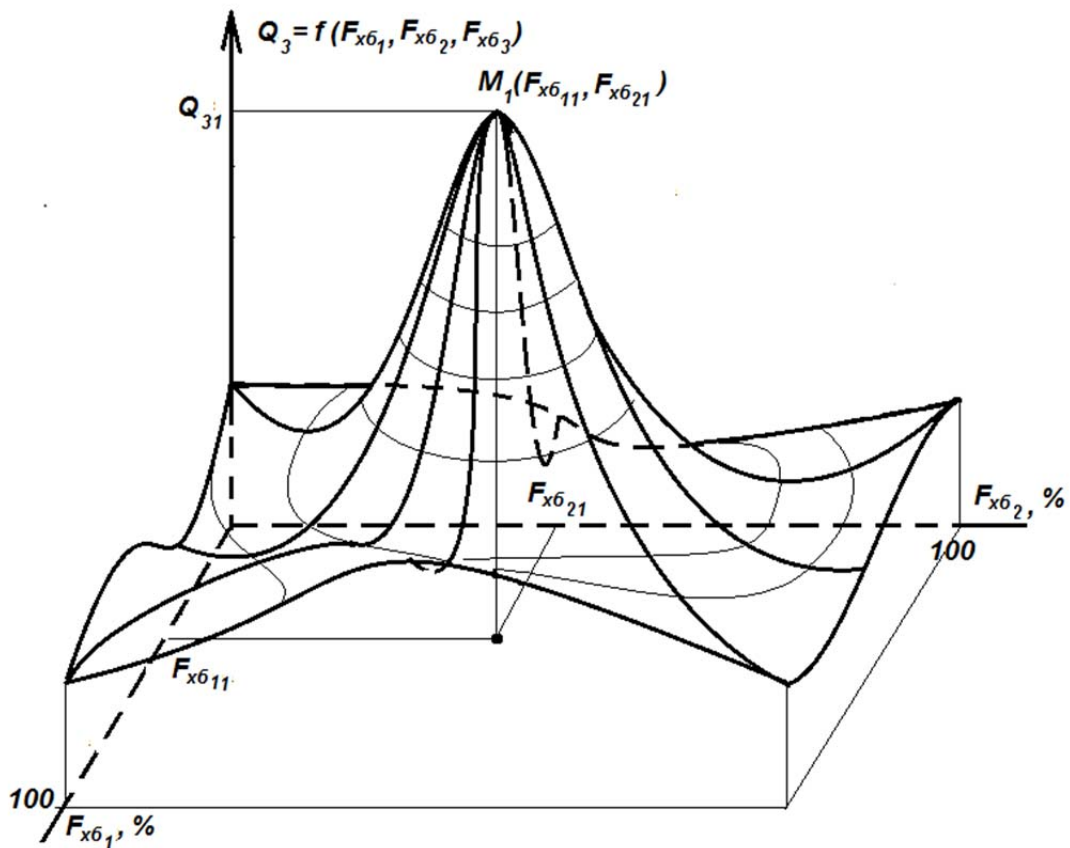


Рис. 3. Графічне рішення рівняння (1)

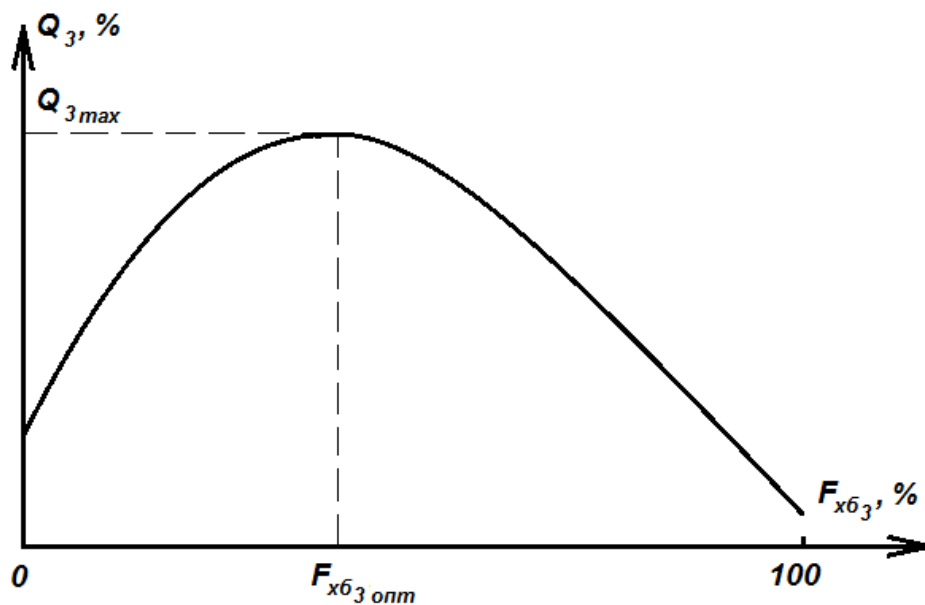


Рис. 4. Розв'язок оптимізаційної задачі

Таким чином, в роботі системи управління реалізується швидкий вихід об'єкта управління на режим близький до оптимального. (Рис. 4)

З причини того, що точність моделі не однакова в усіх точках процесу, координати реального екстремуму концентрації (експериментальне зна-

чення) можуть відрізнятись від розрахованого за моделлю теоретичного значення. Для більш точного переходу об'єкта в оптимальний режим на наступному етапі роботи системи пропонується використовувати пошуковий алгоритм Хука-Дживса [9].

Інформація, отримана під час переходу об'єкта управління в область близьку до оптимальної, використовується в якості базисної точки пошукового алгоритму. Крім того, дані, отримані за детермінованою моделлю, використовуються при визначенні напрямку пошуку за зразком і величини кроку. Це дозволяє істотно скоротити число пробних кроків при реалізації алгоритму, час пошуку та підвищити ймовірність знаходження найближчої околиці дійсного оптимуму.

Практична реалізація досить складних алгоритмів стала можливою завдяки широкому застосуванню засобів обчислювальної техніки, що володіють високою обчислювальною потужністю. Завдяки тому, що швидкість і обсяг обчислень перестає бути критичним обмеженням роботи системи, з'являється можливість оптимізувати структуру системи, підвищити дружність інтерфейсу, а також якість і надійність системи в цілому. [10-16]

На відміну від способу управління трьохполічним газовим реактором, на реальному виробництві, де управління проводиться вручну з використанням рекомендацій технологічного регламенту, запропонована система управління з моделлю і алгоритм її функціонування дозволяє вести технологічний процес синтезу аміаку в умовах, близьких до оптимальних. З огляду на великотоннажність та безперервність виробництва аміаку (річний обсяг виробництва аміаку на ПрАТ «Севродонецькому об'єднанні» Азот») 100 тис. тонн) економічна доцільність запропонованої системи не викликає сумнівів.

**Висновок.** У статті запропоновано алгоритм роботи системи управління з моделлю трьохполічним газовим реактором. Алгоритм складається з двох етапів: перший - пошук наближеного рішення і переклад об'єкта управління в область близьку до оптимальної; другий - тонке налаштування оптимальних значень з використанням пошукового алгоритму.

#### Література

1. Амелин А.Г. Общая химическая технология [Текст] / А.Г.Амелин, А.М.Кутепов – М.: Химия, 1977. – 324 с.
2. Абдалхамид, Д. Адаптація мат моделі реактора синтезу метанолу / Д. Абдалхамид, М. Г. Лорія, А. Б. Целищев, П. Й. Елисеєв, И. И. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Т. 6, № 3 (66). – 2013. – С. 4–7.
3. Стенцель Й.І. Автоматизація технологічних процесів хімічних виробництв: Підручник [Текст] / Й.І. Стенцель, О.В. Поркуян – Луганськ: вид-во Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля, 2010. – 300 с.
4. Математичне моделювання технологічних об'єктів [Текст] : Підручник / О.Б.Целищев, П.Й.Єлисеєв, М.Г.Лорія, І.І.Захаров – Луганськ. Вид-во Східноукр. нац. унів. ім. В. Даля, 2011. – 421 с.
5. Принципы математического моделирования химико-технологических систем [Текст] / В.В.Кафаров, В.Л.Перов, В.П.Мешалкин и др.– М.: Химия, 1974. – 344 с.
6. Абдалхамид, Д. Система екстремального управління многополочным реактором с моделью / Д. Абдалхамид, М. Г. Лорія, А. Б. Целищев, П. И. Елисеєв // Вісник СХУ. – № 15 (186), Ч. 2. – 2012– С. 152–156.
7. Абдалхамид Д. Динамічна модель газового реактора / Д.Абдалхамід, М.Г.Лорія, О.Б.Целищев, П.Й.Єлисеєв // ВОТТП. - №4. – 2013. – с. 31-35.
8. Абдалхамид Д. Разработка комбинированной модели для задач оптимизации / Абдалхамид Д., Лорія М.Г., Целищев А.Б., Єлисеєв П.Й. // Наука и техника. - №3. – 2014. – с. 23 – 28.
9. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс[Текст] / Б.Банди. Пер. с англ. - М.: Радио и связь, 1988. – 128с.
10. Второй фронт ХТС. The Chemical Journal, Сентябрь 2002, с.50-54
11. Spatial Self-Organization in One Process of Chemical Technology [Text] : International Conference on Differential Equations and Dynamical Systems., 1-4 August 1997. Canada. Waterloo : 1997. - P. 166.
12. Thermal Spots in an Industrial Packed Bed Catalytic Reactor [Text] : Year 2000 International Conference on Dynamical Systems and Differential Equations (ICDSDE) Abstracts Book. USA, Kennesaw, 2000. - P.81.
13. Fuzzy Modeling for Control [Text] : Kluwer, 1998. – P. 122.
14. Driankov, D. Palm R. Advances in Fuzzy Control [Text] / D.Driankov, R.Palm // Physica-Verlag. Heidelberg. Germany - 1988. P. 129-137.
15. Pedrycz, W. An Introduction to Fuzzy Sets: Analysis and Design. [Text] / W.Pedrycz, F.Gomide // MIT Press. Hardcover. - 1998. №2. – P. 24-41.
16. Seraya O.V., Demin D.A. Linear regression analysis of a small sample of fuzzy input data (2012) Journal of Automation and Information Sciences, 44 (7), pp. 34-48.

#### References

1. Amelin A. G., General chemical technology. (1977). Moscow, USSR:Higher school, 448с.
2. Abdalhamid D. Dinamichna modelgazovogo reaktora / D. Abdalhamid, M. G.Loriya, A. B.Tselishev, P. I.Eliseev // VOTTP. - №4. – 2013. – с. 31-35.
3. Stentsel Y. I., (2010). *Avtomatyzatsiia tekhnologichnykh protsesiv khimichnykh vyrobnystv, Pidruchnyk* [Automation of technological processes of chemical production, Textbook], Luhansk, vyd-vo Skhidnoukr. nats. uh-tu im. V. Dalia, , 300 p.
4. Tselishchev O. B. (2011), *Matematychni modelyuvannia tekhnologichnykh obektiv* [Mathematical modeling of technological objects], Luhansk. Vyd-vo Skhidnoukr. nats. uh-tu im. V. Dalia, 421 p.
5. Kafarov V. V., (1974).Principles of mathematical design of the chemical-technological systems. Moscow, USSR:Chemistry., 344 p.
6. Abdalhamid D. Sistema ekstremalnogo upraleniya mnogopolochnym reaktorom s modely. / D. Abdalhamid, , M. G. Loriya, A. B.Tselishev, , P. I. Eliseev, // Visnik SNU, № 15 (186), Part 2, - (2012). - 152–156 s.
7. Abdalhamid D. Adaptatsiya matematichnoi modeli reaktora sintezu metanolu. Eastern-European Journal of enterprise technologies / D. Abdalhamid, M. G. Loriya, A. B. Tselishev, P. I.Eliseev, I .I. Zaharov // Vostochno-Evropeiskii gurnal peredovih tehnologii. – Т. 6, № 3 (66). – 2013. – с. 4–7.
8. Abdalhamid D. Razrabotka kombinirovannoi modeli dlya zadach optimizacii / D.Abdalhamid, M.G. Loriya, A.B.Tselishev, P.I. Eliseev // nauka I tehnika. - №3. – 2014. – с. 23 – 28.

9. . Bandi B, (1988). Metody optimizations. Propaedeutics: Trudged. with angl. of M.: of Radio and connection, 128p.
10. Second front of KHTS. The Chemical Journal, September 2002, p.50-54
11. Shumikhin A.G., Ostrovsky A.S.(1997). Spatial Self-Organization in One Process of Chemical Technology // International Conference on Differential Equations and Dynamical Systems. Canada, Watérloo, 1-4 August, p. 166.
12. Ostrovsky A. S., (2000), Thermal Spots in an Industrial Packed Bed Catalytic Reactor // Year 2000 International Conference on Dynamical Systems and Differential Equations (ICDSDE) Abstracts Book. USA, Kennesaw, p.81.
13. Babuska. R. (1998) Fuzzy Modeling for Control. Kluwer.
14. Driankov D., Palm R., (1998) Advances in Fuzzy Control. Physica-Verlag. Heidelberg. Germany,.
15. Pedrycz W., Gomide F., (1998).An Introduction to Fuzzy Sets: Analysis and Design. MIT Press. Hardcover.
16. Seraya, O.V., Demin, D.A. Linear regression analysis of a small sample of fuzzy input data (2012) Journal of Automation and Information Sciences, 44 (7), pp. 34-48.

**Kupina O.A., Loria M.G., Tselishchev O.B., Gezevi Abdalhaleh Goma Ahmed. Algorithm for finding an optimal solution for a control system with a model of a three-shelf gas reactor in the production of ammonia.**

*The algorithm of operation of the control system with the model of a three - shelf gas reactor in ammonia production is proposed in the work. The purpose of optimal control of a three-shelf gas reactor is to redistribute the circulating synthesis gas to achieve the maximum degree of conversion, and, consequently, the maximum concentration of the target component. At the first stage, a deterministic model is developed. Despite its low accuracy, it makes it possible to estimate the type of criterion function in a wide range of changing arguments, taking into account its multi-extremity, and to identify the area of global extremum. In the second stage, the model is adapted on the basis of experimental data obtained from the control object, on the basis of probabilistic methods. This allows to ensure the accuracy of the simulated parameters due to the natural accounting of all disturbing influences. Creating an adequate model involves taking into account the nonlinearity of the dependences of the output*

*parameters of the process from the input. This inevitably leads to an increase in the degree of equations that describe the object of control. The use of high-order equations significantly complicates the optimization process - the search for optimal values of process parameters. In most cases, it is necessary to resort to approximate solutions, which reduces the accuracy of the developed model. The result of solving the optimization problem in the algorithm of the control system with the model of a three-shelf gas reactor for a given load on the unit ( $F_{ts.g.} = const$ ) are the optimal values of synthesis gas consumption through the physical channels of "cold" bypasses. The data obtained by the deterministic model are used to determine the direction of search by sample and the step size. This allows you to significantly reduce the number of trial steps in the implementation of the algorithm, search time and increase the probability of finding the nearest neighborhood of the actual optimum.*

*Thus, the proposed algorithm consists of two stages: the first - the search for an approximate solution and the transition of the control object to an area close to optimal; the second is fine-tuning the optimal values using a search algorithm.*

**Keywords:** *mathematical model, three-shelf gas reactor, ammonia production, optimal process parameters, synthesis gas.*

**Купіна О.А.** – аспірант кафедри «Електронні апарати» Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: [kupina@snu.edu.ua](mailto:kupina@snu.edu.ua)

**Лорія М.Г.** – д.т.н., доцент, професор кафедри «Комп'ютерно-інтегрованних систем управління» Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: [m\\_loria@snu.edu.ua](mailto:m_loria@snu.edu.ua)

**Целіщев О. Б.** – д.т.н., доцент, проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: [atp00@ukr.net](mailto:atp00@ukr.net)

**Гезеві Абдалхалех Гома Ахмед** – аспірант кафедри «Комп'ютерно-інтегрованних систем управління» Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: [gezevi@ukr.net](mailto:gezevi@ukr.net)

Стаття подана 03.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-26-34>

УДК 004.89:620.91

## АВТОМАТИЗАЦІЯ КЕРУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ ПРОЦЕСУ ІНТЕРПРЕТАЦІЇ МЕТАПРАВИЛ БАЗИ ЗНАНЬ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ СИСТЕМИ

Моркун В.С., Котов І.А., Сердюк О.Ю., Гапоненко І.А.

## AUTOMATION OF CONTROL OVER POWER SYSTEMS ON THE BASIS OF INTERPRETING METARULES OF THE SMART SYSTEM KNOWLEDGE BASE

Morkun V.S., Kotov I.A., Serdiuk O.Y., Haponenko I.A.

*У статті розглянута проблема побудови інтелектуальної програмної системи, реактивної по відношенню до подій зовнішнього середовища, для автоматизації управління режимами енергосистем. Модель реактивної тригерної системи підтримки рішень інтерактивно пов'язана як з станами компонентів енергосистеми, так і з діями користувача-оператора. Обґрунтоване, що теоретична розробка та впровадження програмного комплексу тригерної системи підтримки прийняття рішень в середу автоматизованої системи диспетчерського керування енергосистеми є актуальною науково-технічною проблемою. Методи дослідження полягають в застосуванні автоматної моделі станів функціонування автоматизованої програмної системи підтримки рішень. Для схеми станів реалізована автоматна модель функціонування з конкретизацією семантики станів, транзакцій і тригерів. У статті приведена схема трансляції програми тригерних транзакцій метаправил в байт-код інтерпретатора. Приведені результати інтерпретації метаправил бази знань інтелектуальної системи.*

**Ключові слова:** *граматика, онтологія, трансляція, транзакція, тригер, енергосистема, метаправило*

**Вступ.** В роботі розглядається актуальна проблема автоматизації управління режимами електричних мереж на основі використання програмних контролерів рівнів професійних знань, які не започатковано тригерами від об'єкта управління. Сучасні електричні мережі формують ряд особливих вимог як до самої інтелектуальної системі, так і до методології її проектування. Наведемо базові з таких вимог: одночасна робота з декларативними і процедурними формами представлення знань, однакова робота системи в режимі логічного висновку в базі знань (БЗ) і обробки бази даних (БД), забезпечення практичного апаратного інтерфейсу з компонентами енергооб'єктів та автоматизованої-ванній системи

диспетчерського управління (АСДУ), реалізація призначеного для користувача візуального інтерфейсу з оперативним диспетчерським персоналом (ОДП), ефективна трансляція у внутрішні коди системи і інтерпретація керуючих метаправил, реалізація програмного механізму логічного висновку у вигляді транзакцій метаправил. Сформульовані вимоги обумовлюють необхідність нового ексклюзивного підходу до подання і візуалізації структурних і функціональних моделей програмного комплексу СППР. Модель повинна вирішувати такі основні завдання: забезпечення однакового уявлення алгоритмів функціонування СППР і алгоритмів трансляції та обробки бази знань на всіх рівнях репрезентації, дієвого виконання програми в залежності від параметрів (сигналів) станів зовнішнього оточення інтелектуальної системи.

**Постановка проблеми.** На основі розробленої вище структурної схеми декомпозиції СППР, включеної в контур управління промисловим об'єктом (ЕЕС), можна синтезувати структурно-логічну тригерну модель і визначити методи функціонування ядра системи підтримки рішень. БЛВ отримує завдання в формалізованому вигляді і вирішує її шляхом маніпуляцій по відношенню до концептів бази знань. При цьому, механізм обробки знань зазвичай визначається наперед і жорстко прив'язаний до форм подання знань в конкретній системі і предметної області. Зміни професійної сфери, структури або способу формалізації бази знань тягнуть за собою необхідність переробки БЛВ. Крім того, класичний підхід чітко розмежовує специфіку складових ядра: БЛВ – це програмний модуль (зазвичай машинного коду), що обробляє відомі йому структури подання знань в БЗ, а БЗ – це формалізовані певною мірою

правила логічного висновку в рамках конкретної предметної області.

Однак, в складно-структурованих, ієрархічно організованих професійних областях, таких, як противарійне диспетчерське управління режимами енергосистеми, класична схема компонування ядра СППР не дозволяє використовувати всі форми подання знань предметної області в єдиній інтелектуальній системі. Тому в контексті дослідження вирішується завдання одночасного використання різних форм знань, представлених у вигляді онтологій і еволюційно узагальнюючих один одного. Даний підхід не може бути реалізований в рамках класичної структури СППР.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Згідно з усталеною класичною архітектурою інтелектуальних систем під ядром СППР розуміють два її основних модуля – блок логічного висновку (БЛВ) і базу знань (БЗ) [1 – 4].

При побудові інтелектуальної системи однією з основних задач є алгоритмізація, програмування і реалізація логічного висновку.

Проведемо короткий аналіз існуючих функціональних моделей візуалізації алгоритмів (сценаріїв, поведінки), які найбільш адекватно реалізують поставлені в роботі завдання [5 – 8]. Кожен з формалізмів має сильні сторони і деякі обмеження, а також переважну область застосування. Узагальнюючи ро-

зглянуті вище підходи до моделювання та візуалізації функціонування складних програмних систем, слід сказати, що вони не цілком відповідають завданню проектування подієвої інтелектуальної системи, що використовує інкорпоровану базу знань, засновану на еволюції рівнів професійних онтологій і керовану метаправилами, що активізується зовнішнім середовищем.

**Мета статті.** В складно-структурованих, ієрархічно організованих професійних областях, таких, як противарійне диспетчерське управління режимами енергосистеми, класична схема компонування ядра СППР не дозволяє використовувати всі форми подання знань предметної області в єдиній інтелектуальній системі. Тому в контексті дослідження вирішується завдання одночасного використання різних форм знань, представлених у вигляді онтологій і еволюційно узагальнюючих один одного. Даний підхід не може бути реалізований в рамках класичної структури СППР.

З метою подолання зазначеної проблеми повинна бути розроблена нова структурно-логічна архітектура ядра СППР і визначені методи її функціонування.

**Результати досліджень.** Для функціонування інтерпретатора транзакцій розроблені операційні структури даних, які показані на рис. 1.

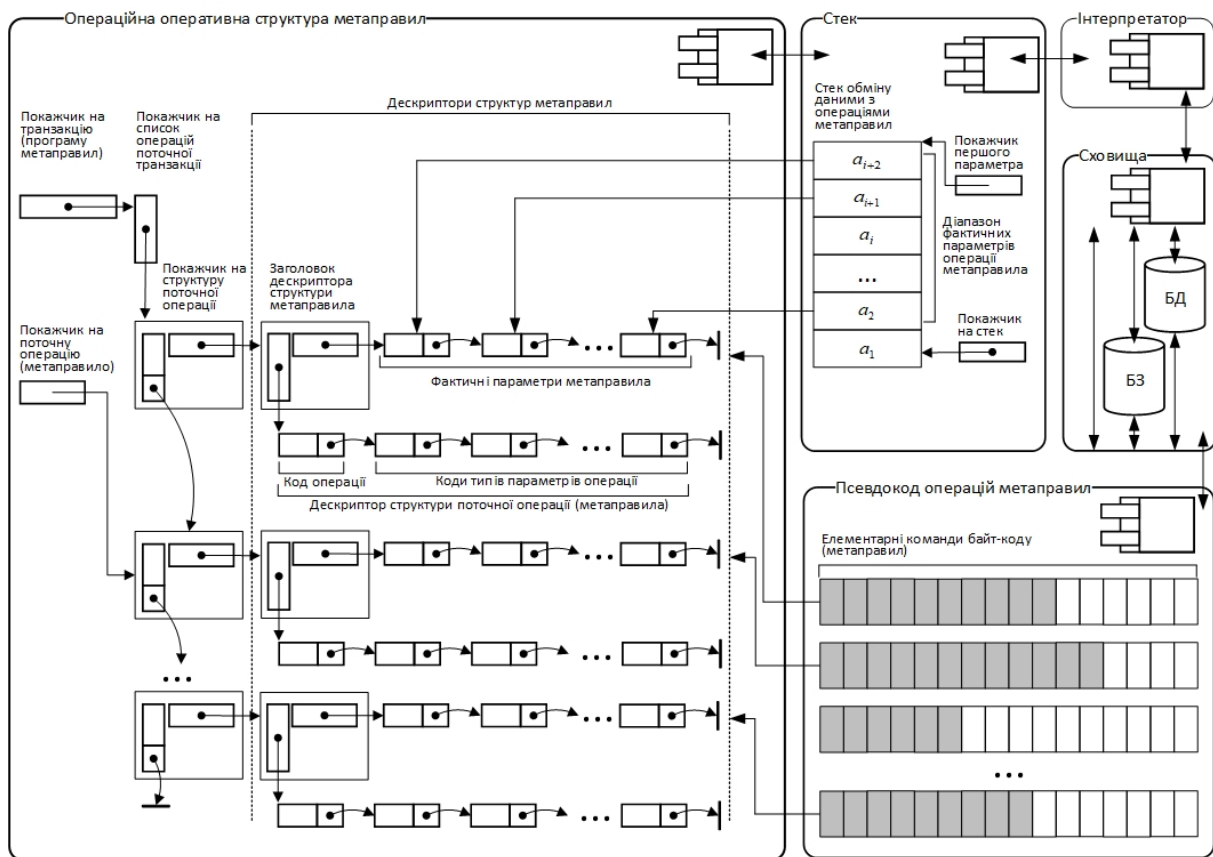


Рис. 1. Операційна структура управління даними обчислювального процесу інтерпретації метаправил

Основний набір компонентів операційних структур містить наступні блоки:

- блок оперативної операційної структури транзакції (програми) метаправил;
- блок байт-кодів операцій метаправил;
- блок стека передачі фактичних параметрів зовнішнього середовища;
- блок сховищ (БЗ і БД) з описувачем завдань і методів їх рішень;
- блок інтерпретатора.

Дамо коротку характеристику блоків.

Блок оперативної операційної структури транзакції (програми) метаправил розгортається в оперативній пам'яті динамічно, починаючи з покажчика на транзакцію. Далі розгортається список покажчиків на структури окремих операцій – метаправил. Структура включає в себе заголовок дескриптора метаправила, що містить два покажчика – покажчик на формат метаправила і покажчик на список фактичних параметрів. Фактичні параметри завантажуються в список з блоку стека параметрів.

Блок байт-кодів операцій метаправил, які являють собою оттрансльовані операції транзакцій по управлінню інформацією в БЗ і завантажуються з носія в пам'ять: вибірка концептів, зіставлення концептів, реструктуризація БЗ, логічний висновок, маркування сигнальних графів рівнів онтологій та інші. Крім робочих операцій там же розташовуються транзакції обробки позаштатних ситуацій: наявність суперечливості в БЗ, неможливість обробки поточної структури рівня, зупинка роботи користувачем і т.п. Обробка операцій проводиться за принципом виклику переривань. Блок стека передачі фактичних параметрів зовнішнього середовища здійснює параметричну взаємодію сховищ даних або джерел даних зовнішнього середовища і оброблюваних структур метаправил. Дані через стек заміщають формальні параметри метаправил відповідно до їх кількості, порядку і типів.

Блок сховищ (БЗ і БД) містить формалізовану і оттрансльовану базу знань з поділом на онтологічні рівні і базу даних з параметрами завдання, об'єкта управління, професійного середовища, довідниками обладнання і т.п. Дані в сховище надходять при заповненні оператором і оперативно – від об'єктів зовнішнього середовища в процесі функціонування системи. Інформація зі сховищ надходить в блок байт-кодів операцій метаправил для виконання операцій і в стек для передачі в якості фактичних параметрів. Управління потоками переданих кодів знань і даних здійснюється блоком інтерпретатора.

Блок інтерпретатора являє собою програмний процесор, що не залежить від операційної платформи обчислювальної системи і виконує потоки елементарних команд байт-коду метаправил. Виконання команд метаправил супроводжується двонаправленим обміном інформацією між компонентами інших блоків ядра СППР.

Розроблена операційна структура ядра СППР реалізує новий принцип обробки БЗ, який дозволяє

відмовитися від блоку логічного висновку і замінити його програмним процесором (інтерпретатором), який не залежить від форм знань, професійного середовища і операційної платформи. Інтерпретатор виконує потік байт-коду метаправил і здійснює операції з управління знаннями і логічного висновку. При цьому, метаправила також є частиною БЗ і допускають оперативну модифікацію. Параметрами команд байт-коду можуть служити дані тригерів, які отримують сигнали зовнішнього середовища.

Таким чином, метаправила, представлені в предикативній формі, можуть розглядатися як аналоги команд символічної асемблерної мови. Потік байт-коду, отриманий після трансляції метаправил, являє собою виконуваний інтерпретатором низькорівневий байт-код. Набір команд байт-коду, ідентифікованих і виконуваних інтерпретатором, є обмеженням і цілком визначеним. На його основі можна розробляти високорівневі мови логічного висновку і управління базами знань.

В роботі запропонована нова трикомпонентна схема реалізації ядра СППР, в якій БЛВ і БЗ перекриваються, і логіка обробки знань і даних обумовлюється вмістом знань – метаправилами. Метаправила одночасно є частиною БЗ і БЛВ і тому можуть розглядатися в якості програми обробки знань. Це дозволяє звільнити БЛВ від бізнес-логіки управління БЗ, і він може грати роль програмного процесора, незалежного від форм подання знань і специфіки професійної сфери.

При реалізації БЛВ як програмного процесора виникає проблема ефективної інтерпретації пакетів (транзакцій) метаправил. Для вирішення цієї проблеми актуалізується завдання розробки моделі ефективного внутрішнього подання метаправил. Внутрішнє подання має забезпечувати високу швидкість і незалежність роботи програмного процесора від семантики знань. Остання вимога зумовлює необхідність подання метазнань у вигляді ізоморфного низькорівневого байт-коду, що забезпечує однозначну інтерпретацію. Цей підхід, в свою чергу, вимагає розробки процедури трансляції пакетів метаправил в низькорівневий байт-код.

Запропонований підхід дозволяє розглядати потік низькорівневого байт-коду в якості програми, для якої може бути синтезована програма управління БЗ на мові високого рівня. Спираючись на розроблену вище тригерну модель мереж транзакцій метаправил, з'являється можливість розробки високорівневих подієво-керованих програм обробки даних і знань в СППР.

Розробимо формальну модель граматики програми транзакцій метаправил. Для подання вихідної форми метаправил в роботі запропоновано єдиний предикатний синтаксис. Граматика програми спирається на ідеологію предикатного програмування, де кожна транзакція є відокремленою предикатною програмою [9,10,11]. У свою чергу, предикатна транзакція, що складається з окремих метаправил, реалізує пакети функцій обробки знань. Тому при роз-

робці моделі граматики мови опису програми тригерних транзакцій використаний теоретичний базис функціонального програмування і денотаційної семантики, яким присвячено багато фундаментальних робіт [12 – 16].

Визначимо граматику таким чином:

$$G_T = \langle \Sigma_T, N_T, P_T, S_T \rangle, \quad (1)$$

де  $G_T$  – грамика тригерної програми транзакцій;

$\Sigma_T$  – термінальний алфавіт тригерної програми транзакцій;

$N_T$  – нетермінальний алфавіт моделі тригерної програми транзакцій;

$P_T$  – продукції граматики:

$$\exists a \exists b (a, b \in P_T, a \in (\Sigma_T \cup N_T)^+ \wedge b \in (\Sigma_T \cup N_T)^* : a \rightarrow b;$$

$$\Sigma_T \cap N_T = \emptyset;$$

$$P_T \subset (\Sigma_T)^+ \times (N_T \cup \Sigma_T)^* ;$$

$S_T$  – стартовий нетермінальний символ граматики  $G$ .

Введемо позначення.

Множина нетерміналів = {програма (Pr), заголовок (H), декларації (Dcl), тіло (B), ім'я (Nm), оголошення\_тригерів (DTrigg), оголошення\_транзакцій (DTrans), перелік\_імен (LNm), перелік\_блоків\_транзакцій (LBTrans), транзакція (Trans), ім'я\_транзакції (NmTrans), ім'я\_тригера (NmTrigg), перелік\_операцій (LO), перехід (Jmp), операція (O), ім'я\_операції (ONm), перелік\_параметрів (LP), перелік\_концептів (LC), рядок (S), число (D), ціле\_число (Int), ідентифікатор (Id), знак (Sign), літера (Ch), цифра (Dig)}.

Множина терміналів = {program, trigger, trans, next, (, ), ,, {, }, a|b|c|...|z|A|B|C|...|Z|a|b|v|...|я|A|B|B|...|Я, +|-|, 0|1|2|...|9, ., ,, }. P = програма.

Представимо укрупнену граматику мови [17 – 19]:

- P = {
- 1. = Pr → HDclB.L ,
- 2. H → program(Nm) ,
- 3. Dcl → DTrigg ; ,
- 4. Dcl → DTrans ; ,
- 5. DTrigg → trigger(LNm) ; ,
- 6. DTrans → trans(LNm) ; ,
- 7. LNm → Nm { Nm} ,
- 8. B → {LBTrans} ,
- 9. LBTrans → Trans { Trans} ,
- 10. Trans → NmTrans (NmTrigg) {LO [Jmp]} ; ,
- 11. NmTrans → Nm ,
- 12. NmTrigg → Nm ,
- 13. LO → O; {O} ; ,
- 14. Jmp → next(NmTrans) ; ,
- 15. O → ONm (LP) ; ,
- 16. ONm → Nm ,
- 17. LP → NmTrans, LC ,

- 18. LC → Nm, | S, | D, {Nm, | S, | D,}
- 19. Nm → Id ,
- 20. Id → Ch {Ch | Dig | \_} ,
- 21. S → Ch | Dig |\_{Ch | Dig | \_}
- 22. Ch → a|b|c|...|z|A|B|C|...|Z|a|b|v|...|я|A|B|B|...|Я ,
- 23. D → Sign Int.Int ,
- 24. Sign → +|-| ,
- 25. Int → Dig {Dig},
- 26. Dig → 0|1|2|...|9
- }

На основі розробленої синтаксичної моделі можна записати початковий текст програми. Нижче наведено лістинг прикладу початкового коду програми тригерних транзакцій операційних метаправил управління онтологіями БЗ.

```
// заголовок програми
program(prog1)
// оголошення тригерів
trigger(t1);
// оголошення тригерних блоків транзакцій
trans(t_start, trans1, trans2);
{
    // початок програми
    // ім'я тригерного блоку t1 -тригер
    t_start(t1)
    {
        // початок пакета транзакції
        // операції метаправил
        .....
        // одна операція транзакції і
        //примусовий перехід до транзакції – trans2
        ADDP(trans1, station04, "п/ст-Южная 110кВ", 0.2, 0.95, 0);
        .....
        // операції метаправил
        // плановий перехід до транзакції – trans3
        next(trans3);
    }; // кінець пакету транзакції
}; // кінець програми
```

Для забезпечення ефективного виконання транзакцій метаправил і взаємодії із зовнішнім середовищем сформулюємо завдання трансляції початкового тексту програми у внутрішнє подання ядра СППР. Результатом трансляції повинен бути потік коду, що однозначно інтерпретується, виконання якого реалізує управління онтологіями БЗ і логічний висновок.

Розробка транслятора спирається на типові фази трансляції програми – препроцесінг, лексичний, синтаксичний і семантичний аналізи, оптимізацію, генерацію коду і компоновку. Вибір фаз трансляції та їх функціонал залежать від конкретної спрямованості транслятора [18]. З урахуванням специфіки інтерпретації пакетів метаправил виділимо ядро завдання трансляції та введемо спрощені обмеження. Приймемо в якості основних етапів трансляції лексичний, синтаксичний і семантичний аналізи і генерацію байт-коду для інтерпретатора. Тоді загальна схема трансляції тригерної транзакції метаправил в байт-код інтерпретатора може бути проілюстрована на рис. 2.

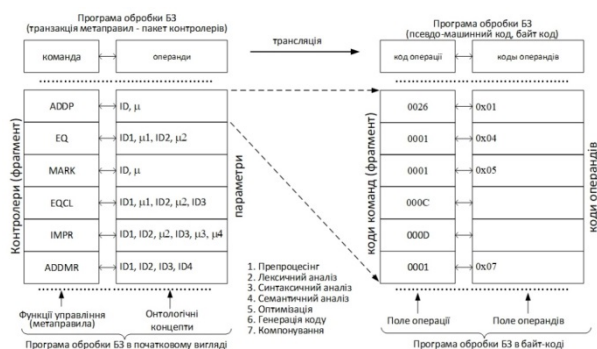


Рис. 2. Узагальнена схема трансляції програми тригерних транзакцій метаправил в байт-код інтерпретатора

Деталізуємо схему, з огляду на обумовлену специфіку фаз трансляції. На вхід аналітичної групи етапів схеми подається програма пакетів транзакцій метаправил в початковому коді [20 – 22]. Кожен етап аналітичної групи трансляції супроводжується розбором і обробкою помилок. Група етапів трансляції, яка синтезує, відповідає за подання операцій транзакцій у вигляді базових функцій на сигнальних графах БЗ, генерації вихідного асемблерного коду і подальше кодуння його у внутрішній байт-код. На всіх етапах трансляції проводиться взаємодія з таблицею ідентифікаторів тригерів, транзакцій і операцій. Схема трансляції породжує двійковий код, який однозначно може бути оброблений інтерпретатором ядра СППР.

Розробимо функціональний зміст основних етапів трансляції пакетів транзакцій метаправил. Метою лексичного аналізу (ЛА) є побудова таблиць токенів лексем, що використовуються в програмі. Лексичний аналіз програми тригерних транзакцій заснований на граматиці мови, наведеної вище. Лексеми вхідної мови утворюють такі групи – ключове слово, обмежувач, спеціальний символ, ідентифікатор, константа.

Індекс лексеми повинен забезпечувати ефективний доступ до лексеми в таблиці токенів, тому, в загальному випадку, він реалізується шляхом використання хеш-адресації. В якості спрощеної ілюстрації для розглянутого прикладу використані порядкові індекси лексем в таблиці токенів. Лексеми вхідного потоку не порожні, тому для опису тексту програми досить автоматної граматики без ε-правил [23]. Прийmemo, що межами лексем служать пробіли, знаки переводу рядка і повернення каретки, круглі дужки, крапка з комою. Сканер для лексичного аналізу реалізується моделлю кінцевого автомата. Задамо скануючий автомат лексичного кінцевого перетворювача його укрупненої діаграмою станів.

В результаті роботи лексичного сканера і кінцевого перетворювача можуть бути отримані набори токенів.

На основі отриманих результатів ЛА побудуємо синтаксичний аналізатор (СА) для розбору ланцюжка лексем. Існує однозначна відповідність між токенами лексем і символами граматики. За основу СА прийmemo модель автомата – розширеного МП-аналізатора. Були оцінені можливості застосування

стратегій розбору для розглянутого формалізму програми. Універсальні алгоритми розбору (табличні розпізнавачі Кока-Янгера-Касамі і Ерлі) є більш ефективними, проте зустрічають ряд труднощів у практичній реалізації [20]. Тому, з огляду на відносно просту структуру і відсутність ліворекурсивності, реалізуємо спадний СА з лівим розбором і підбором альтернатив [17, 22].

Застосуємо модель синтаксичного МП-аналізатора типу зі схемою зміни конфігурацій до початкового тексту програми тригерних транзакцій. Для простоти ілюстрації синтаксичного розбору візьmemo одну операцію лістингу –

```
ADDP(trans1, station04, "п/ст – Південна 110
кВ", 0.2, 0.95, 0);
```

Після лексичного аналізу та побудови таблиці токенів розглянута операція набула вигляду <idID,0012> <idLP,0005> <idID,0010> <idCom,000A> <idID,0013> <idCom,000A> <idConst,0014> <idCom,000A> <idConst,0015> <idCom,000A> <idConst,0016> <idCom,000A> <idConst,0017> <idRP,0006> <idSem,0009>

Цієї операції буде відповідати фрагмент загального дерева розбору програми, показаний на рис. 3.

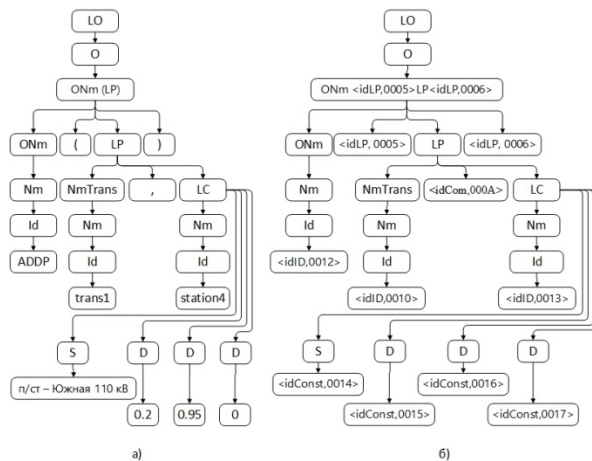


Рис. 3. Дерево синтаксичного аналізу однієї операції програми: а – в початковому вигляді, б – у вигляді токенів лексем після лексичного аналізу

Результати синтаксичного розбору показали, що МП-аналізатор, на базі розробленої граматики, допускає вхідний ланцюжок і розпізнає його вірно. Отриманий результат можна поширити на всю структуру програми.

Синтаксичний аналіз повного лістингу програми проводиться аналогічним чином з використанням таблиці токенів, розробленої раніше.

Реалізація семантичного аналізу може бути здійснена на множині формальних моделей – атрибутивних, імперативних (операційних), аплікативних, аксіоматичних, моделей специфікацій [16]. З огляду на специфіку визначення граматики і синтаксису програми транзакцій метаправил, використовуємо атрибутивну модель з семантичними правилами. Атрибутивна модель дозволяє асоціювати з вузлами синтаксичного дерева програми семантичні правила.

У семантичних правилах синтезований атрибут *val* відповідає значенню, що повідомляється нетерміналу в вузлі синтаксичного дерева, атрибут *str* відповідає фактичному значенню рядка, атрибут *code* відповідає фактичному значенню числа, синтезований атрибут *lexval* відповідає значенню, що повертається лексичним аналізатором.

Для трансляції програми тригерних транзакцій метаправил у внутрішній байт-код ядра СППР приймемо в якості проміжного коду подання програми структуру у вигляді триад

<операція><операнд\_1><операнд\_2>.

При цьому допускаються випадки одного операнда або відсутності операндів

<операція><операнд\_1>,  
<операція>.

Дана форма проміжного коду обрана тому, що являє собою модель низькорівневого синтаксису мови асемблера, яка може відображатися мнемонічне і піддається візуальному сприйняттю, а також є максимально зручною для подальшої трансляції у внутрішній байт-код інтерпретатора ядра СППР. Кожна операція проміжного коду є елементарною операцією по відношенню до концептів бази знань, сукупність яких утворює сигнальний граф. Робота сигнального графа задається операціями його перемаркировки. При обході синтаксичного дерева заповнюються таблиці лексем програми. Генерація проміжного коду проводиться за схемою, показаною на рис. 4.

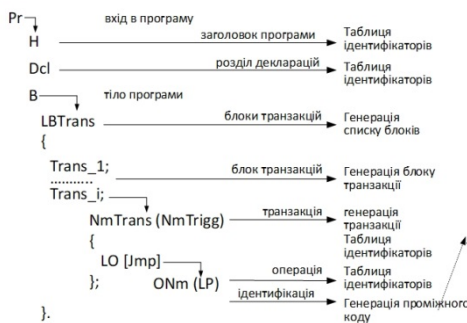


Рис. 4. Схема генерації проміжного коду

Кожна операція транзакції розгортається в стандартну, заздалегідь визначену програму проміжного коду з фактичними параметрами токенів таблиці лексем.

Програма реалізує обробку функцій управління концептами БЗ через операції транзакцій в предикативній формі. Тому в початковому тексті відсутні в явному вигляді арифметичні операції і операції передачі управління. Інструкції проміжного коду виконуються послідовно. Перехід до іншого блоку транзакцій означає завантаження і запуск окремої послідовності коду. Виходячи з цих положень, розроблений каркасний набір команд проміжного коду інтерпретатора. Цей набір є базовим і в подальшому може бути розширено.

У прийнятій реалізації програми відсутня необхідність в додаткових регістрах для операцій і передачі даних. Один службовий регістр використовується для покажчика на поточну виконувану інструкцію.

Як наслідок, за основу базової архітектури роботи інтерпретатора транзакцій ядра СППР прийнята концепція стекової машини. Стек є основною робочою пам'яттю для передачі параметрів в обробку і повернення результатів. Фактичні параметри для транзакцій метаправил передаються в стек відповідно до порядку проходження формальних параметрів в оголошенні. Результатом виклику транзакцій, відповідно до визначення операцій, є значення TRUE або FALSE.

На основі розробленого набору команд реалізується етап трансляції в байт-код ядра СППР. На цьому етапі виконується практично прямий переклад елементарних команд проміжного коду в байт-код внутрішнього подання програми для інтерпретатора.

Розглянемо приклад трансляції програми з однією операцією транзакції, лістинг якої був наведений вище,

ADDP(trans1, station04, "п/ст – Южная 110 кВ", 0.2, 0.95, 0);

Результат побудови кодів лексем констант, пов'язаних з токенами лексичного сканера, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Таблиця кодів лексем (імен) програми

Код	Лексема	Токен
0x0001	t start	<idID,000F>
0x0002	0.95	<idConst,0016>
0x0003	0.2	<idConst,0015>
0x0004	п/ст – Південна 110 кВ	<idConst,0014>
0x0005	station04	<idID,0013>
0x0006	d:\base\basefile.dat	val =d:\base\basefile.dat
0x0007	trans2	<idID, 0011>

Загальні результати трансляції програми наведені в таблиці 2. Таблиця містить вихідний (проміжний) код програми, байт-код для інтерпретації в ядрі СППР, стан стека в ході виконання програми, короткий опис дій кожної команди. Символом «#» позначена директива інтерпретатора для реалізації його взаємодії із зовнішнім середовищем.

Програма виконується послідовно – покомандно. Інтерпретатор ставить у відповідність кожній команді мікропрограму обробки метаправил. Процес ідентифікує чергову команду і запускає мікропрограму для її виконання. Директиви керують режимом роботи самого інтерпретатора, а також ходом виконання програми. Для подієвого зв'язку із зовнішнім середовищем і реалізації тригерів інтерпретатор переходить в режим очікування. При реєстрації події інтерпретатор ідентифікує подію і завантажує програму транзакції, назначену тригером даної події.

Таблиця 2

Результати трансляції програми тригерних транзакцій

Проміжний код	Байт-код	Стек	Зміст команди
#wait t_start	0026 0x01	0x01	очікувати команду запуску
vpush 1	0001 1	0x01	задати прапор для виконання
run	0024	0x01	виконати критичний блок
del	0002	-	виштовхнути з стека
vpush 0	0001 0x00	0x00	в стек 0 - активність концепту
vpush 0.95	0001 0x02	0x00, 0x02	в стек 0.95 поріг активації
vpush 0.2	0001 0x03	0x00, 0x02, 0x03	в стек 0.2 - потенціал вузла
vpush "п/ст-Південна 110кВ"	0001 0x04	0x00, 0x02, 0x03, 0x04	в стек "п / ст - Південна 110 кВ"
vpush "station04"	0001 0x05	0x00, 0x02, 0x03, 0x04, 0x05	в стек "station04"
vpush "d:\base\basefile.xml"	0001 0x06	0x00, 0x02, 0x03, 0x04, 0x05, 0x06	в стек "d:\base\basefile.xml"
copen	0003	0x00, 0x02, 0x03, 0x04, 0x05, 0x06	відкрити файл концептів
del	0002	0x00, 0x02, 0x03, 0x04, 0x05	виштовхнути з стека
idsave	000C	0x00, 0x02, 0x03, 0x04, 0x05	зберегти ідентифікатор концепту
del	0002	0x00, 0x02, 0x03, 0x04	виштовхнути з стека
ssave	000D	0x00, 0x02, 0x03, 0x04	зберегти зміст концепту
del	0002	0x00, 0x02, 0x03	виштовхнути з стека
usave	000E	0x00, 0x02, 0x03	зберегти потенціал концепту
del	0002	0x00, 0x02	виштовхнути з стека
tsave	000F	0x00, 0x02	зберегти поріг активації концепту
del	0002	0x00	виштовхнути з стека
asave	0010	0x00	зберегти прапор активності концепту
del	0002	-	виштовхнути з стека
vpush "d:\base\basefile.xml"	0001 0x06	0x06	в стек "d:\base\basefile.xml"
cclose	0004	0x06	закрити файл концептів
del	0002	-	виштовхнути з стека
vpush trans2	0001 0x07	0x07	в стек trans2
vpush 0	0001 0x00	0x07, 0x00	в стек 0
cond	0025	0x07	перехід до транзакції trans2
ret	0022	0x07	вийти з критичного блоку
end	0023	0x07	зупинити роботу програми

Фактичні дані (параметри) концептів БЗ завантажуються з файлів. Формат зберігання інформації в файлах принципового значення не має і залежить від багатьох причин, в тому числі, – від мови реалізації системи, корпоративних традицій розробки, вимог ефективності, засобів автоматизації документування і т.п. Крім того, дані можуть бути занесені користувачем. Каналом передачі даних між командами програми і між програмою і БЗ є стек.

**Висновки.** Розроблено функціональну схему трансляції програми тригерних транзакцій метаправил в байт-код інтерпретатора. Розроблені компоненти моделі аналітичного розбору програми транзакцій – лексичний сканер, синтаксичний МП-аналізатор, семантичні правила. Побудована комплексна таблиця токенів лексем програми транзакцій. Сформовано синтаксичне дерево і проведено повний розбір операції транзакції в програмі. Результати синтаксичного розбору показали, що МП-аналізатор, використовуючи розроблену граматику, допускає вхідний ланцюжок і розпізнає його вірно. Побудована атрибутна модель семантичного аналізу програми.

Реалізована процедура трансляції програми тригерних транзакцій метаправил в байт-код ядра СППР. На основі моделі синтаксично керованого перекладу (СКП) – СК-трансляції – розроблена схема генерації низькорівневого коду програми. Розро-

блено каркасний набір елементарних команд проміжного коду інтерпретатора. Цей набір є базовим і в подальшому може бути розширено. На основі розробленого набору елементарних команд реалізована трансляція в байт-код ядра СППР. Обґрунтовані структура інтерпретатора і правила виконання байт-коду програми. Сформовані функції інтерпретатора з управлінням стеком і подієвою взаємодією із зовнішнім середовищем.

#### Л і т е р а т у р а

1. Джексон П. Введение в экспертные системы // Вильямс – 2001 – 624 с.
2. Бохуа Н.К., Геловани В.А., Ковригин О.В. Экспертные системы: опыт проектирования – М.: МНИИПУ – 1990 – 348 с.
3. Таунсенд К., Фохт Д. Проектирование и программная реализация экспертных систем на персональных ЭВМ / Пер. с англ. – М.: Финансы и статистика – 1990 – 320 с.
4. Левин Р., Дранг Д., Эделсон Б. Практическое введение в технологию искусственного интеллекта и экспертных систем с иллюстрациями на Бейсике – М.: Финансы и статистика – 1990 – 239 с.
5. Пышкин Е.В. Структуры данных и алгоритмы: реализация на C/C++ / Е.В. Пышкин – СПб.: ФТК СПбГПУ – 2009 – 200 с.
6. Карпов Ю.Г. Теория автоматов. Учебник для вузов – СПб.: Питер, 2003.- 208 с.

7. Кнут Д. Искусство программирования для ЭВМ. Т.1. Основные алгоритмы. – М.: Мир – 1976 – 736 с.
8. Wirth N. Algorithms + Data Structures = Programs. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 1976.
9. Шелехов В.И. Введение в предикатное программирование / В.И. Шелехов – Новосибирск – 2002 – 82 с.
10. Шелехов В.И. Семантика языка предикатного программирования // ЗОНТ-15 – Новосибирск – 2015 – 13с.
11. Shelekhov V. The language of calculus of computable predicates as a minimal kernel for functional languages – BULLETIN of the Novosibirsk Computing Center. Series: Computer Science., IIS Special Issue – 2009 – 29(2009) – P.107–117.
12. Филд А., Харрисон П. Функциональное программирование: Пер. с англ. – М.: Мир – 1993 – 637 с.
13. Stoy J.E. Denotational semantics: The Scott-Strachy Approach to Programming language theory. — MIT Press, Cambridge, M.A. – 1977 – 414 p.
14. Allison L. A Practical Introduction to Denotational Semantics – Cambridge University Press – 2012 – 148 p.
15. Орлов С.А. Теория и практика языков программирования: Учебник для вузов. Стандарт 3-го поколения. — СПб.: Питер, 2013. — 688 с.
16. Пратт Т., Зелковиц М. Языки программирования: разработка и реализация / Под общ. ред. А. Матросова – СПб.: Питер – 2002 – 688 с.
17. Ахо А., Ульман Дж. Теория синтаксического анализа, перевода и компиляции. / Под ред. В.М. Курочкина – Пер. с англ. В.Н. Агафонова – Т.1: Синтаксический анализ – М.: Мир – 1978 – 612 с.
18. Ахо А., Ульман Дж. Теория синтаксического анализа, перевода и компиляции. / Под ред. В.М. Курочкина – Пер. с англ. А.Н. Бирюкова, В.А. Серебрякова – Т.2: Компиляция – М.: Мир – 1978 – 487 с.
19. Опалева Э.А., Самойленко В.П. Языки программирования и методы трансляции – СПб.: БХВ-Петербург – 2005 – 480 с.
20. Ахо А.В., Лам М.С., Сети Р., Ульман Дж. Компиляторы: принципы, технологии и инструментарий, 2-е изд. : Пер. с англ. – М.: ООО “И.Д. Вильямс” – 2008 – 1184 с.
21. Карпов В. Э. Классическая теория компиляторов: Учеб. пособие / В.Э. Карпов – М.: Моск. гос. ин-т электроники и математики – 2002 – 78 с.
22. Молдованова О.В. Языки программирования и методы трансляции: Учебное пособие / О.В. Молдованова – Новосибирск: СибГУТИ – 2012 – 134с.
23. Волкова И.А., Вылиток А.А., Руденко Т.В. Формальные грамматики и языки. Элементы теории трансляции – М.: Издательский отдел факультета ВМиК МГУ им. М.В. Ломоносова (лицензия ИД № 05899 от 24.09.2001), 2009 – 115 с.
3. Taunsend K., Fokht D. Proyektirovaniye i programmaya realizatsiya ekspertnykh sistem na personalnykh EVM / Per. s angl. – М.: Finansy i statistika – 1990 – 320 с.
4. Levin R., Drang D., Edelson B. Prakticheskoye vvedeniye v tekhnologiyu iskusstvennogo intellekta i ekspertnykh sistem s illyustratsiyami na Beysike – М.: Finansy i statistika – 1990 – 239 с.
5. Pyshkin E.V. Struktury dannykh i algoritmy: reali-zatsiya na C/C++ / E.V. Pyshkin – SPb.: FTK SPbGPU – 2009 – 200 с.
6. Karpov Yu.G. Teoriya avtomatov. Uchebnik dlya vuzov – SPb.: Piter, 2003.- 208 с.
7. Knut D. Iskusstvo programmirovaniya dlya EVM. T.1. Osnovnyye algoritmy. – М.: Мир – 1976 – 736 с.
8. Wirth N. Algorithms + Data Structures = Programs. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 1976.
9. Shelekhov V.I. Vvedeniye v predikatnoye programmirovaniye / V.I. Shelekhov - Novosibirsk – 2002 – 82 с.
10. Shelekhov V.I. Semantika yazyka predikatnogo programmirovaniya // ZONT-15 – Novosibirsk – 2015 – 13с.
11. Shelekhov V. The language of calculus of computable predicates as a minimal kernel for functional languages – BULLETIN of the Novosibirsk Computing Center. Series: Computer Science., IIS Special Issue – 2009 – 29(2009) – P.107–117.
12. Fild A., Kharrison P. Funktsionalnoye programmirovaniye: Per. s angl. – М.: Мир – 1993 – 637 с.
13. Stoy J.E. Denotational semantics: The Scott-Strachy Approach to Programming language theory. — MIT Press, Cambridge, M.A. – 1977 – 414 p.
14. Allison L. A Practical Introduction to Denotational Semantics – Cambridge University Press – 2012 – 148 p.
15. Orlov S.A. Teoriya i praktika yazykov programmirovaniya: Uchebnik dlya vuzov. Standart 3-go pokoleniya. – SPb.: Piter, 2013. – 688 с.
16. Pratt T. Zelkovits M. Yazyki programmirovaniya: razrabotka i realizatsiya / Pod obshch. red. A. Matrosova – SPb.: Piter – 2002 – 688 с.
17. Akho A., Ulman Dzh. Teoriya sintaksicheskogo analiza. perevoda i kompilyatsii. / Pod red. V.M. Kurochkina – Per. s angl. V.N. Agafonova – Т.1: Sintaksicheskii analiz – М.: Мир – 1978 – 612 с.
18. Akho A., Ulman Dzh. Teoriya sintaksicheskogo analiza. perevoda i kompilyatsii. / Pod red. V.M. Kurochkina – Per. s angl. A.N. Biryukova, V.A. Serebryakova – Т.2: Kompilyatsiya – М.: Мир – 1978 – 487 с.
19. Opaleva E.A. Samoilenko V.P. Yazyki programmirovaniya i metody translyatsii – SPb.: BKhV –Peterburg – 2005 – 480 с.
20. Akho A.V. Lam M.S. Seti R. Ulman Dzh. Kompilyatory: printsipy, tekhnologii i instrumentariy. 2-e izd. : Per. s angl. – М.: ООО “И.Д. Viliams” – 2008 – 1184 с.
21. Karpov V.E. Klassicheskaya teoriya kompilyatorov: Ucheb. posobiye / V.E. Karpov – М.: Mosk. gos. in-t elektroniki i matematiki – 2002 – 78 с.
22. Moldovanova O.V. Yazyki programmirovaniya i metody translyatsii: Uchebnoye posobiye / O.V. Moldovanova – Novosibirsk: SibGUTI – 2012 – 134с.
23. Volkova I.A., Vylitok A.A., Rudenko T.V. Formalnyye grammatiki i yazyki. Elementy teorii translyatsii – М.: Izdatelskiy otdel fakulteta VMiK MGU im. M.V. Lomonosova (litsenziya ID № 05899 ot 24.09.2001), 2009 – 115 с.

### References

1. Dzhekson P. Vvedeniye v ekspertnyye sistemy // Viliams – 2001 – 624 с.
2. Bokhua N.K., Gelovani V.A., Kovrigin O.V. Ekspertnyye sistemy: opyt proyektirovaniya – М.: MNIIPU –1990 – 348 с.

**Morkun V.S., Kotov I.A., Serdiuk O.Y., Haponenko I.A. Automation of control over power systems on the basis of interpreting metarules of the smart system knowledge base**

*The research deals with the issue of building a smart software system which is reactive to events of the external environment to automatize the dispatch control over power system modes. The model of the reactive trigger system of a decision-support system is interactively associated with both states of the power system and the operator's actions. It is substantiated that theoretical elaboration and implementation of the software complex for the trigger decision support system into the environment of the automated dispatch control system of the power control are topical scientific and technical problems. The smart system knowledgebase is built to provide decision support for dispatch control over power system modes under standard and emergency conditions. Knowledgebase based on a subset of the linguistic corpus of dispatch instructions for extinguishing emergencies and accidents in the power system. The research methods involve combining an automatic model of states and a trigger model of a software decision-support system, application of the automatic model of functioning states of the automatized smart decision support system. The suggested model of algorithm visualization presented as a trigger network of system states ensures interaction with the external environment. New interpretation of components of the trigger model is introduced. There are developed components of the analyzing model for the metarules transaction – a lexical scanner, a syntactical analyzer, and semantic rules. The operational structure of the decision support system kernel implements an innovative principle of processing the knowledgebase that enables refusing the logic input block and replacing it with the software processor (interpreter) independent of knowledge forms, the professional environment and the operating platform. The model can be ap-*

*plied to solving the following problems: providing identical representation of algorithms of the DSS functioning and algorithms of knowledgebase translation and processing at all representation levels, actual fulfillment of the program depending on parameters (signals) of conditions of the external surrounding of the smart system.*

**Keywords:** *grammar, ontology, translation, transaction, trigger, power system, meta-rule*

**Моркун Володимир Станіславович** – доктор технічних наук, професор, проректор з наукової роботи, Криворізький національний університет, вул. Віталія Матусевича, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027, E-mail: morkunv@gmail.com

**Котов Ігор Анатолійович** – кандидат технічних наук, доцент, кафедра моделювання та програмного забезпечення, Криворізький національний університет, вул. Віталія Матусевича, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027, E-mail: gioexito@gmail.com

**Сердюк Олександра Юріївна** – асистент, кафедра автоматизації, комп'ютерних наук і технологій, Криворізький національний університет, вул. Віталія Матусевича, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027, E-mail: o.serdiuk@i.ua

**Гапоненко Ірина Анатоліївна** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу науки і досліджень, Криворізький національний університет, вул. Віталія Матусевича, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027, E-mail: irinagaponenko44@gmail.com

Стаття подана 22.01.2021

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-35-39>

УДК 681.5

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ НАПРУЖЕНОСТІ І НАПРУГИ ПОЛОГО ЦИЛІНДРУ

Смолій В.М., Смолій Н.В.

### RESEARCH OF ELECTRIC TENSION AND TENSION DECLIVOUS TO CYLINDER

Smolij V.M., Smolij N.V.

У статті розглянуто одним з напрямків вдосконалення проектування електронних пристроїв, а саме: моделювання електричної напруженості і напруги елементів (окремий випадок: об'єкт представлено у вигляді полого циліндру), побудова математичного описання та адекватної математичної моделі для інтегрування в систему підтримки прийняття рішень проектування електронних схем. Для дослідження поведінки напруженості і напруги в залежності від значень внутрішнього і зовнішнього радіусу в полуму циліндрі нескінченної довжини запропонована система моніторингу. Для реалізації такої системи слід розробити математичне описання (спирається на теорему Гауса), програму моделювання (в тому числі здійснює перевірку адекватності запропонованого математичного описання) та програмний комплекс, інтегрований в систему моніторингу. При розробці математичної моделі було розглянуто об'єкт у вигляді полого циліндру нескінченної довжини. У середовищі програмування Def-C++ на мові C було написано програму для обчислень напруженості і напруги полого циліндру. Для побудови графіків залежностей отриманих числових характеристик було використано середовище технічних розрахунків MatLab. Адекватність моделі визначається відношенням дисперсії адекватності моделі до дисперсії відтворюваності (F-статистика). Відношення дисперсії адекватності до дисперсії відтворюваності менше табличного значення критерію Фішера для певного рівня значущості та ступенів свободи, отже гіпотеза вірна (запропоноване математичне описання і програми моделювання є адекватними). Була досліджена поведінка значень напруженості і напруги в залежності від значень внутрішнього і зовнішнього радіусу в полуму циліндрі нескінченної довжини і помічені наступні особливості: чим більша товщина «кільця» циліндра, тим більше напруга «розходиться» від 0 на проміжку 0: 1 (внутрішній радіус), але розходження на цьому проміжку не залежить від відстані внутрішнього кільця від осі циліндру. Було розроблено систему моніторингу електричної напруженості і напруги, яка складається з наступних компонентів: математичне описання (спирається на теорему Гауса), програма моделювання (в тому числі

здійснює перевірку адекватності запропонованого математичного описання) та програмний комплекс, інтегрований в систему моніторингу.

**Ключові слова:** дослідження, моделювання, математичне описання, програмна реалізація, перевірка адекватності, точність, електрична напруженість і напруга, полий циліндр.

**Вступ.** В процесі експлуатації компоненти електронних пристроїв різного призначення знаходяться під впливом електромеханічних перешкод, зокрема електромагнітних полів [1 - 3]. Безпосередньо схемотехнічне проектування передбачає певні варіанти виконання конструктивних елементів та певні стратегії реалізації топологічних рішень електронних схем, однак, все одно, значна частина відмов схем відбувається саме як наслідок дії зовнішніх перешкод [2, 4].

Одним з напрямків вдосконалення проектування електронних пристроїв є моделювання електричної напруженості і напруги елементів (окремий випадок: об'єкт представлено у вигляді полого циліндру), побудова математичного описання та адекватної математичної моделі для інтегрування в систему підтримки прийняття рішень проектування електронних схем [1, 5].

#### **Постановка проблеми.**

Для дослідження поведінки напруженості і напруги в залежності від значень внутрішнього і зовнішнього радіусу в полуму циліндрі нескінченної довжини запропонована система моніторингу. Для реалізації такої системи слід розробити математичне описання (спирається на теорему Гауса), програму моделювання (в тому числі здійснює перевірку адекватності запропонованого математичного описання) та програмний комплекс, інтегрований в систему моніторингу [6, 8].

Для розв'язання поставлених задач найбільш доцільно використати сучасні засоби програмування та візуалізації графічного представлення даних [8].

**Мета статті.** Дослідження електричної напруженості і напруги полого циліндру, а саме аналіз значень напруженості і напруги в залежності від значень внутрішнього і зовнішнього радіусу в полуму циліндрі нескінченної довжини і з'ясування та узагальнення отриманих результатів.

**Аналіз досліджень і публікацій. Результати досліджень.** При розробці математичної моделі було розглянуто об'єкт у вигляді полого циліндру нескінченної довжини наведеного на рис. 1. Теорема Гауса, як один з головних законів електродинаміки, що входить в систему рівнянь Максвелла, відображає зв'язок між потоком напруженості електричного поля крізь замкнену поверхню довільної форми й алгебраїчну суму зарядів, розташованих всередині об'єму обмеженого цією поверхнею, є більш загальною ніж закон Кулона.

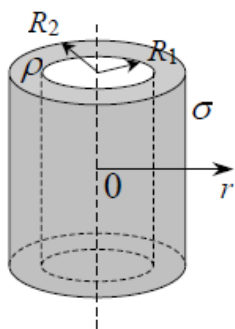


Рис. 1. Полий циліндр нескінченної довжини

Для рис. 1:  $\sigma$  - поверхнева густина заряду,  $\rho$  - густина заряду.

Тоді, якщо поверхнева густина є величиною постійною для всієї площини тіла, і існує закон розподілення заряду всередині тіла, можемо обрахувати напруженість електричного поля в будь-якій точці за формулою

$$E = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0 S}, \quad (1)$$

де  $q$  обраховується за формулою:

$$q = \int_{R_1}^{r > R_1} \rho dV = \rho 2\pi h \int_{R_1}^{r > R_1} r dr = \rho 2\pi h (r^2 - R_1^2). \quad (2)$$

Для  $r < R_2$ :

$$q = \sigma S + \int_{R_1}^{R_2} \rho dV. \quad (3)$$

Для  $r > R_2$  використаємо (1) та (2) для знаходження заряду по різні боки від поверхні:  $E=0$  при  $r < R_1$ .

При  $R_1 < r < R_2$ :

$$E = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0 S} = \frac{\rho \int_{R_1}^r r dr}{2\varepsilon\varepsilon_0 r} = \frac{\rho(r^2 - R_1^2)}{2\varepsilon\varepsilon_0 r}. \quad (4)$$

При  $r > R_2$ :

$$E = \frac{\sigma S + \int_{R_1}^{R_2} \rho dV}{\varepsilon\varepsilon_0 S} = \frac{\sigma 2\pi h R_2 + \rho \pi h (R_2^2 - R_1^2)}{2\varepsilon\varepsilon_0 r} = \frac{2\sigma R_2 + \rho(R_2^2 - R_1^2)}{2\varepsilon\varepsilon_0 r}. \quad (5)$$

При  $R_1 < r < R_2$ :

$$\begin{aligned} \phi &= \int_r^{R_2} E(r) dr = \int_r^{R_2} \frac{\rho}{2\varepsilon\varepsilon_0 r} (r^2 - R_1^2) dr = \\ &= \frac{\rho}{2\varepsilon\varepsilon_0} \left( \frac{R_2^2}{2} - R_1^2 \ln(R_2) \right) - \left( \frac{r^2}{2} - R_1^2 \ln(r) \right) = \\ &= \frac{\rho}{2\varepsilon\varepsilon_0} \left( \frac{R_2^2 - r^2}{2} + R_1^2 \ln\left(\frac{r}{R_2}\right) \right). \end{aligned} \quad (6)$$

При  $r > R_2$ :

$$\begin{aligned} \phi &= \int_r^R E(r) dr = \frac{(\sigma 2R_2 + \rho(R_2^2 - R_1^2))}{2\varepsilon\varepsilon_0} \int_r^R \frac{dr}{r} = \\ &= \frac{(\sigma 2R_2 + \rho(R_2^2 - R_1^2))}{2\varepsilon\varepsilon_0} \ln\left(\frac{r}{R_2}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Для обчислень візьмемо:  $R_1=5$  см,  $R_2=10$  см. Точка  $r(\phi=0) = R_2$ ,  $\varepsilon=1$ ,  $\varepsilon_0=8.8541 \cdot 10^{-12}$ ,  $\rho = \text{const} = 50 \cdot 10^{-9}$  Кл/м<sup>3</sup>,  $\sigma = \text{const} = 0.5 \cdot 10^{-9}$  Кл/м<sup>2</sup>.

У середовищі програмування Def-C++ на мові C було написано програму (на рис.2 наведено лише фрагмент) для обчислень напруженості і напруги полого циліндру.

Далі було отримано значення напруженості та напруги для таких пар ( $R_1 = 5$  см;  $R_2 = 10$  см) (рис.3).

Для побудови графіків залежностей отриманих числових характеристик (рис. 4 та рис.5) було використано середовище технічних розрахунків MatLab.

Була досліджена поведінка значень напруженості і напруги в залежності від значень внутрішнього і зовнішнього радіусу в полуму циліндрі нескінченної довжини і помічені наступні особливості: чим більша товщина «кільця» циліндра, тим більше напруга «розходиться» від 0 на проміжку 0: 1(внутрішній радіус) (рис. 5, а), але розходження на цьому проміжку не залежить від відстані внутрішнього кільця від осі циліндру (рис.5, а). Напруженість не залежить від товщини циліндра і залежить від законів розподілення заряду в тілі. Оскільки закон мав вигляд  $a=\text{const}$ , то бачимо, що деякі криві накладаються одна на одну (пара (0.04:0.06) і (0.04:0.13)) (рис.5, б).

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>
int main()
{
    int i;
    double r;
    double r1, r2, p, o, dx;
    const double w=0.3316e-12;
    printf("Enter R1 (mm):");
    scanf("%lf", &r1);
    r1=r1*1e-3;
    printf("Enter R2 (mm):");
    scanf("%lf", &r2);
    r2=r2*1e-3;
    printf("Enter p (atM):");
    scanf("%lf", &p);
    p=p*1e5;
    printf("Enter o (atM):");
    scanf("%lf", &o);
    o=o*1e5;
    printf("Enter step (mm):");
    scanf("%lf", &dx);
    dx=dx*1e-3;
    printf("Press any key to continue!\n");
    getch();
    system("cls");
    printf("r | E(r) | U(r)\n");
    for (r=0; r<=r2; r=r+dx)
    {
        i++;
        if (r<=r2-dx*1e-6 && r<=r2-dx*1e-14)
        {
            printf("%0.3lf (left) | %0.3lf | %0.3lf | %e", r, (p/(2*o+r))*(o+r-r1), (p/(2*o))*(((r2*r2)-(o+r1)*(r2+r1))/2.0)+(r1*r1*log(r/r2)));
            printf("%0.3lf (right) | %0.3lf | %0.3lf | %e", r, (o+r2*p*(r2*r2-r1*r1)/(2*o+r), -1*((o+r2*p*(r2*r2-r1*r1)/(2*o))*log(r/r2));
            continue;
        }
        if (r<=r1)
        {
            printf("%0.3lf | %0.3lf | %0.3lf | %e", r, 0, (p/(2*o))*(((r2*r2)-(r1*r1))/2.0)-(r1*r1*log(r1/r2));
            if (r<=r2)
            {
                printf("%0.3lf | %0.3lf | %0.3lf | %e", r, (p/(2*o+r))*(o+r-r1), (p/(2*o))*(((r2*r2)-(o+r1)*(r2+r1))/2.0)+(r1*r1*log(r/r2));
            }
        }
        else
        {
            printf("%0.3lf | %0.3lf | %0.3lf | %e", r, (o+r2*p*(r2*r2-r1*r1)/(2*o+r), -1*((o+r2*p*(r2*r2-r1*r1)/(2*o))*log(r/r2));
        }
    }
    getch();
    return 0;
}
    
```

Рис. 2. Програма розрахунку напруженості і напруги полоого циліндру

r	E(r)	U(r)
0.00	0.000	5.695
0.01	0.000	5.695
0.02	0.000	5.695
0.03	0.000	5.695
0.04	0.000	5.695
0.05	0.000	5.695
0.06	51.765	5.430
0.07	96.807	4.682
0.08	137.648	3.507
0.09	175.688	1.939
0.10(left)	211.766	0.000
0.10(right)	268.237	0.000

Рис. 3. Результати розрахунків

відповідними значеннями, розрахованими по моделі, розглядаємо як випадкові величини. Тоді встановлення адекватності проводимо з допомогою перевірки статистичних гіпотез. Для того щоб прийняти або спростувати гіпотезу, задамо рівень значущості  $\alpha=1\%$ , який визначає ймовірність того, що правильна гіпотеза буде спростована на базі аналізу вибірки.

Для розглянутого випадку моделі з одним відкликом адекватність перевіримо з допомогою критерію Фішера ( $F$ -критерію). Для цього визначимо відношення

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{відтв}^2}, \tag{8}$$

де  $S_{ад}^2$ ,  $S_{відтв}^2$  - відповідно дисперсія адекватності та дисперсія відтворюваності.

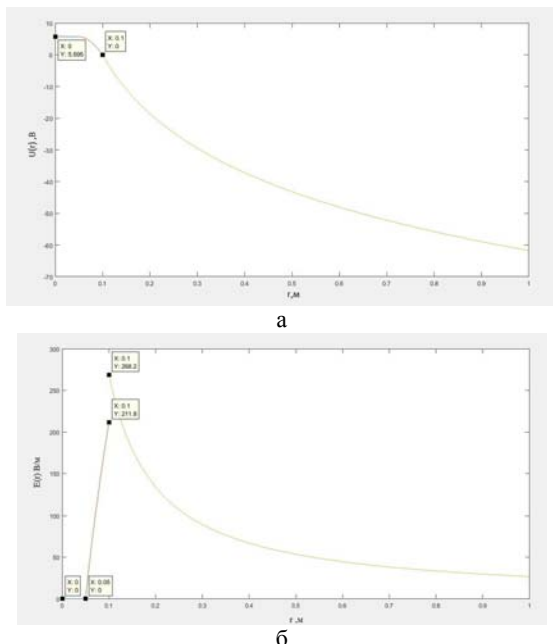


Рис. 4. Значення напруженості (б) та напруги (а) для пар (R1 = 5 см; R2 = 10 см)

Адекватність моделі визначається відношенням дисперсії адекватності моделі до дисперсії відтворюваності (F-статистика). Якщо модель правильно відображає властивості об'єкту, то розбіжність між експериментальними значеннями та

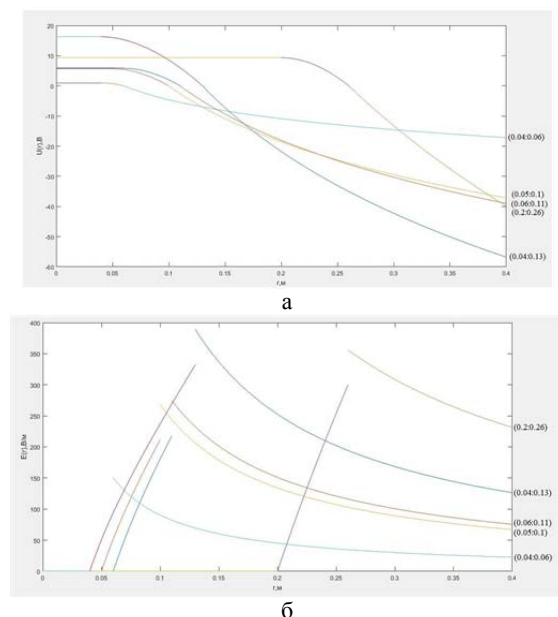


Рис. 5. «Родини» значень напруженості та напруги

Відношення  $F = \frac{S_{ад}^2}{S_{відтв}^2}$  менше табличного значення критерію Фішера  $F_{1-p}(f_1, f_2)$  для рівня значущості  $p$  та кількості ступенів свободи  $f_1=f_{ад}$  та  $f_2=f_{відтв}$ , отже гіпотеза вірна (запропоноване математичне описання і програми моделювання є адекватними), тобто дисперсії  $S_{ад}^2$  и  $S_{відтв}^2$  незначною мірою відрізняються одна від одної, та модель адекватна об'єкту.

**Висновок.** Таким чином було розроблено систему моніторингу електричної напруженості і напруги, яка складається з наступних компонентів: математичне описання (спирається на теорему Гауса), програма моделювання (в тому числі здійснює перевірку адекватності запропонованого математичного описання) та програмний комплекс, інтегрований в систему моніторингу.

#### Література

1. «Система підтримки прийняття рішень у радіоелектроніці» монографія / Смолій В.М., Лісовиченко О. І., Борукаєв З.Х. / ; під ред. З.Х. Борукаєв. – К.: ТОВ «Три К», 2020. - 211 с.
2. «Автоматизація процесів виробництва блоків електронних апаратів» монографія / Смолій В.М. – Луганськ: Вид-во ЧНУ ім. В.Далія, 2006. – 124 с.
3. Комплексирование технических средств производства электронных аппаратов различного назначения и условий эксплуатации / В.Н. Смолий // Адаптивные системы автоматического управления. Міжвідомчий наук.-техн. зб. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка». – 2017. – Вип.1'(30). -С. 147 - 163.
4. Смолий В. Н. Подготовка, преобразование и использование данных в процессе производства электронного аппарата / В. Н. Смолий // Българско списание за инженерно проектиране, брой 32, април 2017 г. – С.125 – 135.
5. Исследование издержек управления процессом производства электронных аппаратов / В.Н.Смолий // Адаптивні системи автоматичного управління. Міжвідомчий науково-технічний збірник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка». – 2018. – вип 2 (33). - С. 118-125.
6. Victoria Smolij. About features of management reproduction of electronic vehicles/ В.Н. Смолий// Наукові праці Донецького національного технічного університету, серія "Проблеми моделювання та автоматизації проектування". – 2019. – № 1. – Р. 26–35.
7. Особенности моделирования электронных аппаратов различного назначения и условий эксплуатации / В.Н. Смолий // Адаптивні системи автоматичного управління. Міжвідомчий науково-технічний збірник. – К.:НТУУ «КПІ», 2016.- № 1(28).-С. 116 - 128.
8. Смолий В.Н. Управление производством транспортного электронного аппарата / В.Н. Смолий// Българско списание за инженерно проектиране, брой 38, януари 2019г. Bulgarian Journal for Engineering Design, issue 38, January 2019 - С. 47-55.

#### References

1. "Decision support system in radio electronics" monograph / Smolij V.M., Lisovichenko O.I., Borukaev Z.H. /; ed. Z.H. Borukaev. - K. : LLC "Three K", 2020.-211p.
2. "Automation of production processes of electronic devices" monograph / Smolij V.M. - Luhansk: SNU Publishing House. V.Dalya, 2006. - 124 p.
3. Complexing of technical means of production of electronic devices of various purpose and operating conditions / V.N. Smolij // Adaptive automatic control systems. Interdepartmental scientific and technical zb. - Kyiv: KPI named after Igor Sikorsky, Polytechnic Publishing House. - 2017. - Issue 1 '(30). -W. 147 - 163.
4. Smolij V.N. Preparation, transformation and use of data in the process of electronic device production / V.N. Smolij // Bulgarian Journal of Engineering Design, issue 32, April 2017 - P.125 - 135.
5. Research of management costs of the process of production of electronic devices / V.N.Smolij // Adaptive systems of automatic control. Interdepartmental scientific and technical collection. - Kyiv: KPI named after Igor Sikorsky, Polytechnic Publishing House. - 2018. - vip 2 (33). - C. 118-125.
6. Victoria Smolij. About features of management reproduction of electronic vehicles / V.N. Smolij // Scientific works of Donetsk National Technical University, series "Problems of modeling and automation of design". - 2019. - № 1. - R. 26–35.
7. Features of modeling of electronic devices for various purposes and operating conditions / V.N. Smolij // Adaptive automatic control systems. Interdepartmental scientific and technical collection. - K.: UNTU «КПІ», 2016.- № 1 (28) .- C. 116 - 128.
8. Smolij V.N. Management of production of the transport electronic device / V.N. Smolij // Bulgarian Journal of Engineering Design, issue 38, January 2019. Bulgarian Journal for Engineering Design, issue 38, January 2019 - P. 47-55.

#### Smolij V.M., Smolij N.V. Research of electric tension and tension declivous to cylinder.

*One of directions of perfection of planning of electronic devices is considered in the article, namely: design of electric tension and tension of elements (separate case: an object is presented as a hollow cylinder), construction of mathematical description and adequate mathematical model for integration in the system of support of making decision of planning of electronic charts. The monitoring system offers for research of behavior of tension and tension depending on the values of internal and external radius of hollow cylinder of endless length. For realization of such system it is necessary to work out mathematical description (leans against the theorem of Gauss), design (including carries out verification of adequacy of an offer mathematical description) program and programmatic complex integrated in the system of monitoring. At development of mathematical model an object was considered as a hollow cylinder of endless length. In a programming of Def environment - C++ in language With the program was written for the calculations of tension and tension of hollow cylinder. For the construction of charts of dependences of the got numerical descriptions the environment of technical calculations of MatLab was used. Model adequacy is determined by attitude of dispersion of model adequacy toward dispersion of producibility (F is statistics). Attitude of dispersion of adequacy toward dispersion of producibility a less tabular value of criterion of*

---

*Fisher is for the certain level of meaningfulness and degrees of freedom, a hypothesis is faithful (an offer mathematical description and design programs are adequate) consequently. Behavior of values of tension and tension was investigational depending on the values of internal and external radius in by sex cylinder of endless length and next features are got: than more thickness of "ring" of cylinder, the more tension "goes" away from 0 on an interval 0: 1 (internal radius), but divergence on this interval does not depend on distance of internal ring from the axis of cylinder. The system of monitoring of electric tension and tension that consists of next components was worked out : mathematical description (leans against the theorem of Gauss), design (including carries out verification of adequacy of an offer mathematical description) program and programmatic complex integrated in the system of monitoring.*

**Keywords:** *research, design, mathematical description, programmatic realization, verification of adequacy, exactness, electric tension and tension, hollow cylinder.*

**Смолій Вікторія Миколаївна** – д.т.н., професор, професор кафедри ЕА СХУ ім. В.Даля, [vmsmolij@gmail.com](mailto:vmsmolij@gmail.com).

**Смолій Натан Вікторович** – студент група ІК-01 НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», [vmsmolij@gmail.com](mailto:vmsmolij@gmail.com).

Стаття подана 25.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-40-48>

УДК: 004.94

**MODEL OF STATIONARY GAS NETWORK****Granovskiy E.A., Smalii V.V.****МОДЕЛЬ СТАЦІОНАРНОЇ ГАЗОВОЇ МЕРЕЖІ****Грановський Е.А., Смалій В.В.**

*Modern problems of quantitative risk assessment require a development of more sophisticated types of so-called formation models. The formation models give all the information about an accidental leakage due the depressurization needed for quantitative estimation of the dangerous substances accumulating in the environment and further calculation of impact factors on humans, buildings etc. Common type of depressurization is a release of gaseous substances throughout the accidental hole on the surface of apparatus or pipeline. The pipeline connecting two vessels and a hole occurred on the pipeline as well as streams of vapour phase moving inside the pipelines and throughout the hole is a classical example of graph theory transport network problem. Thereby the model of stationary gas network based on equations of subsonic and choked adiabatic flow (for ideal gas) with accounting of mixing processes has been proposed. The solution with applying of graph theory, linear algebra and numerical analysis has been found. The gas net is represented as an oriented graph with nodes as a pressure-points and lines as pipelines. Case of incorrect estimation of flows directions has been studied and the problem of solving algorithm's self-correction has been arisen. The method of incidence matrix correction during solving process has been developed and applied. The Newton's method of non-linear equations system solving has been applied and specific method of Jacoby matrix correction has been developed. The behaviour of gas network model has been studied on example of a hydrocarbons' mixture leakage from an accidental hole on the pipeline connecting two vessels. Results of numerical simulation experiments showed good agreement of model with basic laws of ideal gas adiabatic flow movement and gas network system in general. The directions of flows were in agreement with pressures' differences on the lines as well as material and energy conservation laws have been observed. Model can be applied in numerical risks analysis for modelling of accidental processes of gaseous substances leaks as well as for the transport problems of chemical technology or educational purposes.*

**Keywords:** gas network, adiabatic flow, choked flow, graph theory, linear algebra, simulation, numerical analysis

**Introduction.** Leakage process of dangerous substance is a key condition of striking factors formation during numerical analysis of industrial risks [1–3]. Gas leakage model throughout the hole on pipeline (which is an element of gas network) is

necessary for determining of such parameters as: flow rate, temperature and composition of leaking stream.

There are gas network models based on graph theory and used for optimization of industrial processes, numerical risk analysis [1,4–6]. However only several models implied sonic choking conditions [1].

Stationary adiabatic flow of gas with possible sonic and subsonic flow movement in gas net is implemented in proposed model. System of pipelines is described with application of graph theory. Solution is found using Newton method with automatic correction of incidence matrix of gas network for each round of external cycle of solving block.

Materials and methods. *Mathematical model description.* As a basic model of gas flow the model of stationary adiabatic flow of compressible fluid without any type of friction has been chosen.

Let's write the equation of adiabatic flow of compressible fluid which moves without friction [7,8]:

$$dH + d\left(\frac{u^2}{2}\right) = 0 \quad (1)$$

where:  $H$  – specific enthalpy [J/kg] of the flow;  $u$  – linear velocity [m/s] of the flow along the axis of pipeline.

Assuming the equation (1) next statement can be derived: kinetic energy of compressible flow in the case of stationary adiabatic movement can be increased only at the expense of the flow's enthalpy.

On the other hand, total differential of the flow's enthalpy can be defined as [7,8]:

$$dH = C_p dT \quad (2)$$

where  $C_p$  – specific heat capacity [J/(kg·K)] of the flow at constant pressure;  $T$  – temperature [K] of the flow.

Substituting (2) in (1) obtain [7]:

$$C_p dT + d\left(\frac{u^2}{2}\right) = 0 \quad (3)$$

Let's write 1-st law of thermodynamics in differential form for adiabatic process [7,8]:

$$0 = dU + p dV \quad (4)$$

Let's write the definition of enthalpy [8,9]:

$$H = U + pV \tag{5}$$

where  $U$  – specific internal energy [J/kg] of system (gas flow);  $p$  – pressure [Pa] of the system (gas flow);  $V$  – specific volume [m<sup>3</sup>/kg] of the system (gas flow).

The derivative of (5) gives:

$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{6}$$

From equations (2), (4), (6) obtain:

$$0 = C_p dT - Vdp \tag{7}$$

Equation of adiabatic process [8,9]:

$$pV^\gamma = \text{const} \tag{8}$$

where:  $p$  – pressure [Pa] of the system;  $V$  – specific volume [m<sup>3</sup>/kg] of the system;  $\gamma$  – heat capacities ratio.

Heat capacities ratio can be defined as [8,9]:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \tag{9}$$

where:  $c_p$  – specific heat capacity [J/(kg·K)] of gas at constant pressure;  $c_v$  – specific heat capacity [J/(kg·K)] of gas at constant volume.

Let's write the Mayer equation [8,9]:

$$c_p - c_v = R \tag{10}$$

Let's write equation (8) in a different way:

$$V = \left(\frac{\text{const}}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \tag{11}$$

Substitution of equation (11) in (7) gives:

$$C_p dT = \left(\frac{\text{const}}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}} dp \tag{12}$$

Let's integrate equation (12), assuming specific heat capacity as a constant for a little change of temperature:

$$C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\text{const}}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}} dp \tag{13}$$

where  $T_1$  – temperature [K] of gas flow at the entrance of pipeline;  $T_2$  – temperature [K] of gas flow at the outlet of pipeline (or at the hole position);  $p_1$  – pressure [Pa] of gas flow at the entrance of pipeline;  $p_2$  – pressure [Pa] of gas flow at the outlet of pipeline (or at the hole position).

Let's write the result of equation (13) integration:

$$C_p(T_2 - T_1) = \text{const}^{\frac{1}{\gamma}} \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[ p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \tag{14}$$

After integration of (3) the obtained result is:

$$C_p(T_2 - T_1) = - \left[ \frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} \right] \tag{15}$$

where:  $u_1, u_2$  – linear velocities of gas flow at the entrance and outlet of pipeline respectively.

Assuming that linear velocity  $u_1$  of gas flow at the entrance of pipeline is equal to 0, we can rewrite equation (15) like this:

$$C_p(T_2 - T_1) = - \frac{u_2^2}{2} \tag{16}$$

Substituted (14) in (16), and assumed, that  $\text{const} = p_1 V_1^\gamma$  the following result can be obtained [1,8]:

$$\frac{u_2^2}{2} = p_1^{\frac{1}{\gamma}} V_1 \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[ p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \tag{17}$$

Thereby if pressures at the entrance and at the outlet of pipeline as well as heat capacity ratio are known, the equation (17) gives an opportunity to define the linear speed of the gas flow at the outlet of pipeline (or at the hole position).

**Numerical solution with graph theory applying**

The object of study: pipeline with hole that connects 2 vessels; moving fluid – ideal gas.

According to the graph G of developing model (Figure 1) those statement follow:

node 1 is an accidental vessel (source of danger);

node 2 depicts the position of accidental hole;

node 3 is an vessel-receiver with stationary parameters of state inside;

node 4 is an environment (atmosphere);

line 1 connects node 1 and node 2, the line is directed from node 1 to node 2 and represents a gas flow which moves in pipeline from accidental vessel to the point of hole location;

line 2 connects node 2 and node 3, the line is directed from node 2 to node 3 and represents a gas flow which moves from the point of hole location to the vessel-receiver;

line 4 connects node 2 and node 4, the line is directed from node 2 to node 4 and represents a gas flow which moves from the point of hole position to the environment (atmosphere).

Every node is characterized by the full set of state parameters: temperature, pressure, molar parts of gas mixture components. Each line is characterized by linear velocities of the flow at the entrance and at the outlet, by the heat capacities ratio, by the composition of moving gas mixture, by the pressures at the entrance and at the outlet, by the temperatures at the entrance and at the outlet, by mass volumes at the entrance and at the outlet.

Since the parameters of state are the characteristics of the nodes then distribution of this parameters in the gas network can be represented by the graph (Figure 1).

Heat capacity (at constant pressure) of the flow which is moving through j-th line corresponds to the element  $C_{pj}$ . Graph with heat capacities distribution is shown on Figure 1.

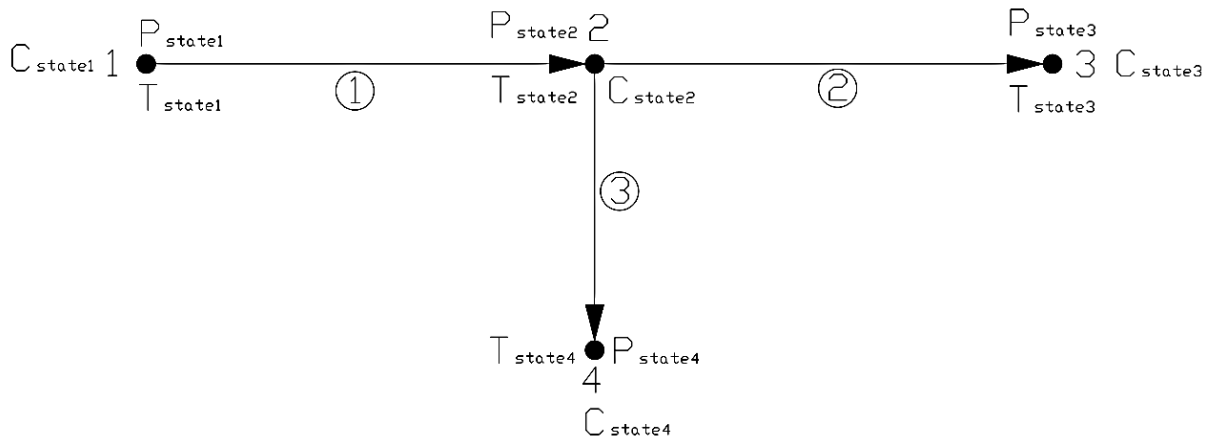


Fig. 1. Graph of the model. Nodes are marked by numbers 1, 2 etc; lines are marked by numbers inside the circles. There are depicted pressures, temperatures and vectors of concentrations which correspond to systems inside of the nodes

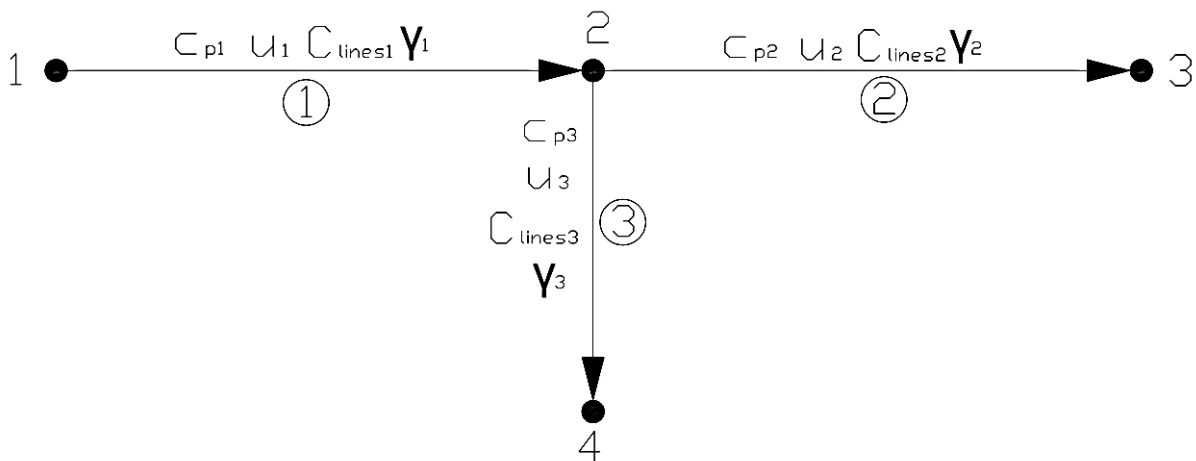


Fig. 2. Graph of the model. Heat capacities (at constant pressures) of flows, linear velocities of flows, composition vectors, heat capacities ratios are shown

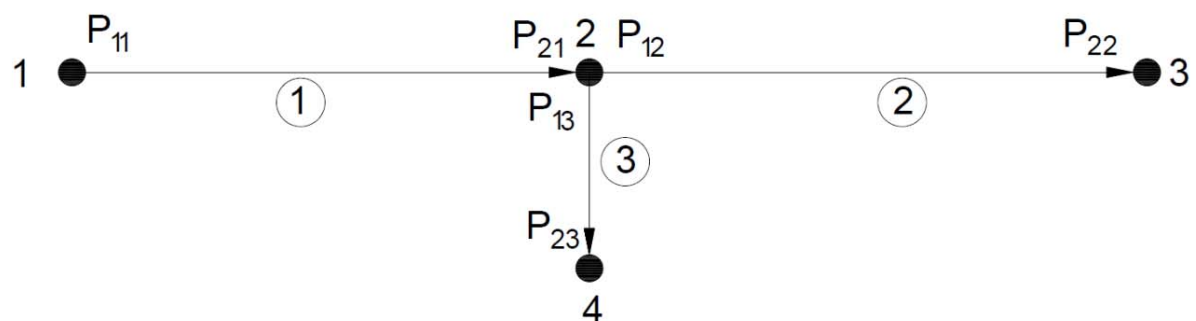


Fig. 3. Graph of pressures at the entrances and at the outlets of lines

Linear velocity of the flow which is moving through  $j$ -th line corresponds to the element  $u_j$ . Graph with linear velocities distribution is shown on Figure 2.

The concentration (molar parts) of  $i$ -th component which moves with flow through  $j$ -th line corresponds to element  $C_{linesj,i}$ . Distribution of rows of the matrix  $C_{lines}$  is shown on Figure 2 ( $C_{linesj}$  corresponds to  $j$ -th row).

Heat capacities ratio of the flow which is moving through the  $j$ -th line corresponds to element  $\gamma_j$ . Distribution of the heat capacities ratios is shown on Figure 2.

Pressures at the entrance  $P_{1j}$  and outlet  $P_{2j}$  of  $j$ -th line are shown on Figure 3. The difference of pressures  $P_{1j}$  and  $P_{2j}$  is a force which makes the flow moving (eq. 17).

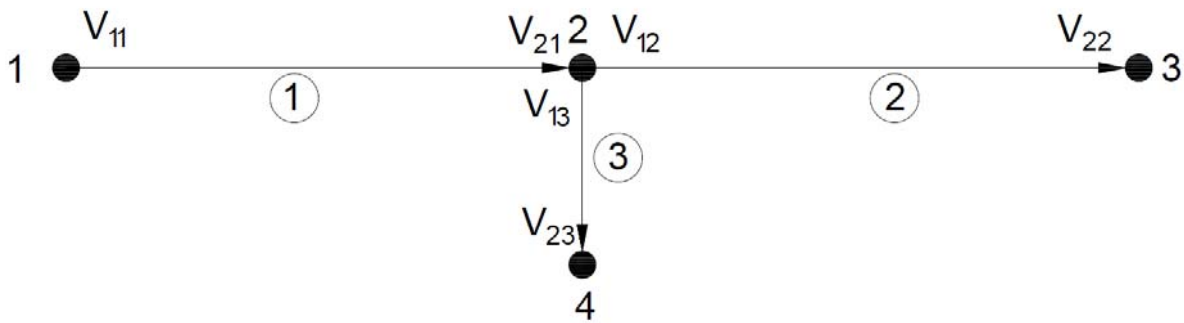


Fig. 4. Graph of specific mass volumes at entrances and outlets of lines

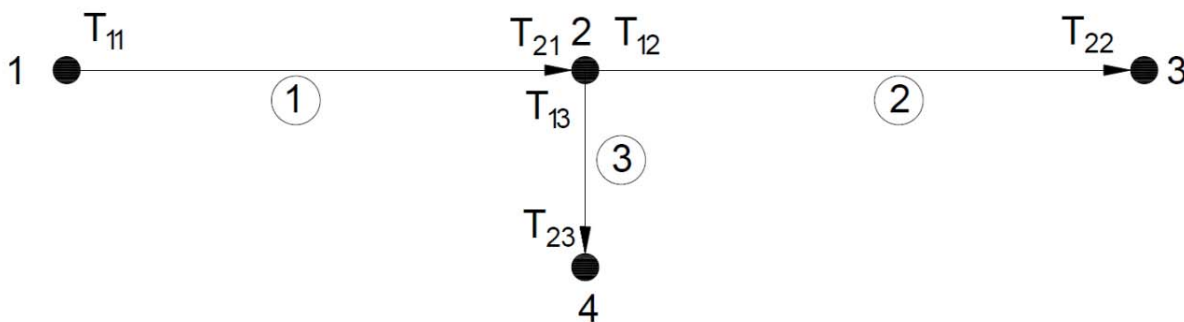


Fig. 5. Graph of temperatures at entrances and outlets of lines

Specific mass volumes at the entrance  $V_{1j}$  and outlet  $V_{2j}$  of  $j$ -th line are shown on Figure 4.

Temperatures at the entrance  $T_{1j}$  and outlet  $T_{2j}$  of  $j$ -th line are shown on Figure 5.

The incidence matrix of graph  $G$  [10]:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Let's assume that flow (which moves through  $j$ -th line) is accelerating from 0 m/sec in the outlet point to the speed which corresponds to element  $u_j$  at the entrance point and can be defined by the equation of adiabatic movement of compressible fluid.

In the node which collect several incoming flows the mixing process is observed. The initial speed of outlet flows is 0, and their other properties are defined by the additive rules for physical and chemical parameters.

The heat capacity of the flow which moves through  $j$ -th line is defined by its composition and temperature at the outlet of line. The assuming that heat capacity of the flow is almost unchangeable for a little temperature changes has been applied.

The first step is about the finding of such pressure in the node 2 as well as all linear velocities of flows which are satisfying for the material balance and energy conservation equations for stationary flows.

Next form of equation (17) has been applied [1,8]:

$$F_j = -\frac{u_j|u_j|}{2P_{1j} \frac{1}{\gamma_j} V_{1j} \frac{\gamma_j}{\gamma_j-1}} + P_{1j} \frac{\gamma_j-1}{\gamma_j} - P_{2j} \frac{\gamma_j-1}{\gamma_j} = 0 \quad (19)$$

where:  $F_j$  is an residuals vector;  $u_j$  is an linear velocity [m/sec] of the flow at the outlet of the  $j$ -th line;  $\gamma_j$  is a heat capacities ratio of the flow moving through  $j$ -th line;  $P_{1j}$ ,  $P_{2j}$  are pressures [Pa] at the entrance and outlet of the  $j$ -th line respectively;  $V_{1j}$  is a mass volume [m<sup>3</sup>/kg] at the entrance of  $j$ -th line.

If the sonic flow is observed then equation (19) changes to [1,8], if  $P_{critj} > P_{2j}$ :

$$F_j = -\frac{u_j|u_j|}{2P_{1j} \frac{1}{\gamma_j} V_{1j} \frac{\gamma_j}{\gamma_j-1}} + P_{1j} \frac{\gamma_j-1}{\gamma_j} - P_{1j} \frac{\gamma_j-1}{\gamma_j} \cdot \frac{2}{\gamma_j+1} = 0 \quad (20)$$

where:  $P_{critj}$  is a critical pressure [Pa] for adiabatic flow which moves through  $j$ -th line.

Critical pressure can be defined as [1], [8]:

$$P_{critj} = P_{1j} \cdot \left(\frac{2}{\gamma_j+1}\right)^{\frac{\gamma_j}{\gamma_j-1}} \quad (21)$$

Let's assume the matrix **REL** which will help to define for which one node pressure isn't defined and where it should be placed in the solving vectors and matrixes and how formulas should be changed. Element  $REL_{i,0}$  equals 1 in the case when  $i$ -th node has unde-

finned pressure; otherwise it's equal to 0. Element  $\mathbf{REL}_{i,1}$  equals to the index of element of the root vector which corresponds to the pressure in  $i$ -th node.

In our case the matrix  $\mathbf{REL}$  has a form:

$$\mathbf{REL} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 4 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (22)$$

The material balance equation is shown below:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{REL},j,2} = \sum_{i=1}^{nlines} \mathfrak{P}_i = 0 \quad (23)$$

where  $nlines$  is an amount of lines of the graph  $G$ .

Definitions of  $\mathfrak{P}_i$  are shown below:

$$\text{if: } \mathbf{I}_{j,i} = -1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1: \quad (24)$$

$$\mathfrak{P}_i = \frac{\sigma_i S_i u_i}{V_{2i}}$$

$$\text{if: } \mathbf{I}_{j,i} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1: \quad (25)$$

$$\mathfrak{P}_i = \frac{-\sigma_i S_i u_i}{V_{2i}}$$

$$\text{if: } \mathbf{I}_{j,i} = -1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1: \quad (26)$$

$$\mathfrak{P}_i = \frac{\sigma_i S_i u_i}{V_{2i}}$$

$$\text{if: } \mathbf{P}_{crit_i} > \mathbf{P}_{2i} \wedge \mathbf{I}_{j,i} = -1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1: \quad (27)$$

$$\mathfrak{P}_i = \frac{\sigma_i S_i u_i}{\frac{V_{1i}}{\left(\frac{2}{\gamma_i+1}\right)^{\frac{1}{\gamma_i-1}}}}$$

$$\text{if: } \mathbf{P}_{crit_i} > \mathbf{P}_{2i} \wedge \mathbf{I}_{j,i} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1: \quad (28)$$

$$\mathfrak{P}_i = \frac{-\sigma_i S_i u_i}{\frac{V_{1i}}{\left(\frac{2}{\gamma_i+1}\right)^{\frac{1}{\gamma_i-1}}}}$$

in the other cases:

$$\mathfrak{P}_i = 0 \quad (29)$$

where:  $\sigma_i$  is an opening degree of valve which is placed on  $i$ -th line, open degree values range from 0 (totally closed) to 1 (totally opened);  $S_i$  is an area [ $m^2$ ] of the cross-section of pipe which corresponds to  $i$ -th line.

Equations system (19), (20), (23) can be solved numerically applying Newton method [11,12].

The Jacoby matrix [11,12] is defined below: for  $\forall j: 1 \leq j \leq nlines$ :

$$\mathbf{J}_{jj} = -\frac{|u_j| + \frac{u_j^2}{|u_j|}}{2P_{1j} \frac{1}{\gamma_j} V_{1j} \frac{\gamma_j}{\gamma_j-1}} \quad (30)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1$ :

$$\mathbf{J}_{i,\mathbf{REL},j,2} = \frac{u_i |u_i| (\gamma_i - 1)}{2 \cdot V_{1i} \cdot \gamma_i^2} \cdot \mathbf{P}_{1i}^{-\frac{1}{\gamma_i} - 1} + \frac{\gamma_i - 1}{\gamma_i} \mathbf{P}_{1i}^{-\frac{1}{\gamma_i}} \quad (31)$$

where:  $nnodes$  is an amount of nodes;

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = -1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1$ :

$$\mathbf{J}_{i,\mathbf{REL},j,2} = -\frac{\gamma_i - 1}{\gamma_i} \mathbf{P}_{2i}^{-\frac{1}{\gamma_i}} \quad (32)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1 \wedge \mathbf{P}_{crit_i} > \mathbf{P}_{2i}$ :

$$\mathbf{J}_{i,\mathbf{REL},j,2} = \frac{u_i |u_i| (\gamma_i - 1)}{2 \cdot V_{1i} \cdot \gamma_i^2} \cdot \mathbf{P}_{1i}^{-\frac{1}{\gamma_i} - 1} + \frac{\gamma_i - 1}{\gamma_i} \mathbf{P}_{1i}^{-\frac{1}{\gamma_i}} - \frac{\gamma_i - 1}{\gamma_i} \mathbf{P}_{1i}^{-\frac{1}{\gamma_i}} \cdot \frac{2}{\gamma_i + 1} \quad (33)$$

for  $\forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = -1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1 \wedge \mathbf{P}_{crit_i} > \mathbf{P}_{2i}$ :

$$\mathbf{J}_{i,\mathbf{REL},j,2} = 0; \forall j: 1 \leq j \leq nnodes \quad (34)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1$ :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{REL},j,2,i} = \frac{-\sigma_i S_i}{V_{2i}} \quad (35)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1$ :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{REL},j,2,i} = \frac{\sigma_i S_i}{V_{2i}} \quad (36)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = 1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1 \wedge \mathbf{P}_{crit_i} > \mathbf{P}_{2i}$ :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{REL},j,2,i} = \frac{-\sigma_i S_i u_i}{\frac{V_{1i}}{\left(\frac{2}{\gamma_i+1}\right)^{\frac{1}{\gamma_i-1}}}} \quad (37)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall i: 1 \leq i \leq nlines; \text{if: } \mathbf{I}_{i,j} = -1 \wedge \mathbf{REL}_{j,1} = 1 \wedge \mathbf{P}_{crit_i} > \mathbf{P}_{2i}$ :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{REL},j,2,i} = \frac{\sigma_i S_i u_i}{\frac{V_{1i}}{\left(\frac{2}{\gamma_i+1}\right)^{\frac{1}{\gamma_i-1}}}} \quad (38)$$

If the solution shows that outlet pressure exceeds the pressure at the entrance then sign before velocity will be negative which shows that flow moves in the opposite way compared to our first approach. The problem should be corrected by refreshing of incidence matrix and the solution should be evaluated again. It was observed that correction of the incidence matrix can be done in such way:

$$\mathbf{I}_{new} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{D} \quad (39)$$

where:  $\mathbf{D}$  is a diagonal matrix, element  $\mathbf{D}_{i,i}$  equals 1 if  $u_i$  positive and -1 if  $u_i$  is negative, other elements equal to 0.

The operation (39) was applied successfully in the algorithm of solving block.

If  
 $\forall i: 1 \leq i \leq nlines; \forall j: 1 \leq j \leq nnodes; \forall jj: 1 \leq jj \leq nsubst$ ; if:  $I_{j,i} = 1$  the definition of elements of the matrix of flows composition could be done in such way:

$$C_{lines,i,jj} = C_{state,j,jj} \quad (40)$$

where:  $nsubst$  is an amount of individual substances that take a part in the problem.

Let's define elements of the vector of entrance pressures for each flow (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nnodes; \forall j: 1 \leq j \leq nlines; I_{i,j} = 1$ ):

$$P_{1j} = P_{state_i} \quad (41)$$

Let's define elements of the vector of outlet pressures for each flow (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nnodes; \forall j: 1 \leq j \leq nlines; I_{i,j} = -1$ ):

$$P_{1j} = P_{state_i} \quad (42)$$

Let's define elements of the vector of pressures in nodes (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nnodes; REL_{i,1} = 1$ ):

$$P_{state_i} = V_{X_{REL_{i,2}}} \quad (43)$$

for other cases:

$$P_{state_i} = P_{state_i} \quad (44)$$

Let's define elements of the vector of entrance temperatures for each flow (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nnodes; \forall j: 1 \leq j \leq nlines; I_{i,j} = 1$ ):

$$T_{1j} = T_{state_i} \quad (45)$$

Let's define elements of the vector of heat capacities for each flow (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nlines$ ):

$$C_{p_i} = \frac{cpgasmixCalc(T_{1i}, A, B, C, D, E, Conc)}{\sum_{j=1}^{nsubst} (Conc_j \cdot M_j)} \quad (46)$$

where:  $cpgasmixCalc(T_{1i}, A, B, C, D, E, Conc)$  is a function of gas mixture's specific heat capacity [J/(mol·K)] at constant pressure calculation;  $T_{1i}$  is an entrance temperature [K] of the flow which moves through  $i$ -th line;  $A, B, C, D, E$  are vectors of coefficients of temperature dependence of heat capacity;  $Conc$  is a vector and element  $Conc_j$  of this vector equals to molar part of  $j$ -th substance in the flow moving through  $i$ -th line;  $M$  is a vector and element  $M_j$  equals to molar mass [kg/mol] of  $j$ -th substance.

The function of calculation of the specific heat capacity [J/(mol·K)] of gas flow at constant pressure is shown below [13]:

$$cpgasmixCalc(T_{1i}, A, B, C, D, E, Conc) = \sum_{j=1}^{nsubst} (Conc_j \cdot cpgasCalc(T_{1i}, A_j, B_j, C_j, D_j, E_j)) \quad (47)$$

Function of calculation of the specific heat capacity [J/(mol·K)] at constant pressure of  $j$ -th individual substance which is available in the gas flow moving through  $i$ -th line can be defined as:

$$cpgasCalc(T_{1i}, A_j, B_j, C_j, D_j, E_j) = A_j + B_j T_{1i} + C_j T_{1i}^2 + D_j T_{1i}^3 + E_j T_{1i}^4 \quad (48)$$

The vector of linear velocities [m/s] can be defined by the vector of roots (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nlines$ ):

$$u_i = V_{X_i} \quad (49)$$

Vector of mass volumes [m<sup>3</sup>/kg] at the entrances of lines can be defined by the equation of state for ideal gas (for  $\forall j: 1 \leq j \leq nlines$ ):

$$V_{1j} = \frac{RT_{1j}}{P_{1j} \sum_{i=1}^{nsubst} (Conc_i \cdot M_i)} \quad (50)$$

Vector of heat capacities ratios (with account to the Mayer equation) can be defined as [8,9] (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nlines$ ):

$$Y_i = \frac{c_{p_i}}{c_{p_i} - \frac{R}{\sum_{j=1}^{nsubst} (Conc_j \cdot M_j)}} \quad (51)$$

Vector of temperatures [K] at the outlets of lines could be defined such as (using eq. (18)) (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nlines$ ):

$$T_{2i} = \frac{c_{p_i} T_{1i} + P_{1i} \frac{1}{Y_i} V_{1i} \frac{Y_i}{Y_i - 1} \left[ P_{2i} \frac{Y_i - 1}{Y_i} - P_{1i} \frac{Y_i - 1}{Y_i} \right]}{c_{p_i}} \quad (52)$$

Vector of temperatures [K] in nodes with undefined pressure could be defined using heat balance equation [1] (for  $\forall i: 1 \leq i \leq nnodes; \forall j: 1 \leq j \leq nlines; \forall REL_{i,1} = 1; \forall I_{i,j} = -1$ ):

$$T_{state_i} = \frac{\sum_{j=1}^{nlines} c_{p_j} T_{2j} |u_j|}{\sum_{j=1}^{nlines} c_{p_j} |u_j|} \quad (53)$$

Vector of mass volumes [m<sup>3</sup>/kg] at the outlets of lines can be defined by the equation of state [13] (for  $\forall j: 1 \leq j \leq nlines$ ):

$$V_{2j} = \frac{RT_{2j}}{P_{2j} \sum_{i=1}^{nsubst} (Conc_i \cdot M_i)} \quad (54)$$

Concentrations in nodes can be defined by the equation of material balance [1]:

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nsubst; \forall i: 1 \leq i \leq nnodes; \forall REL_{i,1} = 1; \forall I_{i,k} = -1; \forall P_{crit_k} \leq P_{2k}$ :

$$C_{state_{i,j}} = \frac{\sum_{k=1}^{nlines} \frac{C_{lines_{k,j}} |u_k| \sigma_k S_k}{V_{2k} \sum_{ii=1}^{nsubst} (C_{lines_{k,ii}} \cdot M_{ii})}}{\sum_{k=1}^{nlines} \frac{|u_k| \sigma_k S_k}{V_{2k}}} \quad (55)$$

for  $\forall j: 1 \leq j \leq nsubst; \forall i: 1 \leq i \leq nnodes; \forall REL_{i,1} = 1; \forall I_{i,k} = -1; \forall P_{crit_k} > P_{2k}$ :

$$C_{state,i,j} = \frac{\sum_{k=1}^{n_{lines}} \frac{c_{lines,k,j} |u_k| \sigma_k S_k}{V_{1k} \frac{1}{\sum_{ii=1}^{n_{subst}} (c_{lines,k,ii} \cdot M_{ii})} \left(\frac{2}{\gamma_k+1}\right)^{\frac{1}{\gamma_k-1}}}}{\sum_{k=1}^{n_{lines}} \frac{|u_k| \sigma_k S_k}{V_{1k} \frac{1}{\sum_{ii=1}^{n_{subst}} (c_{lines,k,ii} \cdot M_{ii})} \left(\frac{2}{\gamma_k+1}\right)^{\frac{1}{\gamma_k-1}}}} \quad (56)$$

Results and discussion. According to the graph G (Figure 1) of proposed gas network, using developed model and solution, the problem of gaseous hydrocarbons flow through pipe network and leak through a hole on pipeline has been solved. The model mixture was considered such as: methane, ethane and propane. Numerical experiments have been conducted for investigating of model's behaviour under different conditions and checking of correctness of basic laws implementation.

The object of study for the first experimental simulation was observing of linear velocities changing due to changes of pressure in node 1. Parameters of state of system in nodes for the first experimental simulation are presented in Table 1 (node 2 wasn't shown because parameters of state for node 2 should be found).

Parameters of flows moving through pipeline that corresponds to lines of graph (Figure 1) are shown in Table 2.

The dependence of linear velocities of flows in the parts (pipes) of network from the pressure in 1 node is shown at Figure 6.

Analysis of fig. 6 gives a conclusion that if pressure in the node 1 is big enough (more than  $2.5 \cdot 10^5$  Pa) than sonic flow in the part 1 of network (line 1) can be observed. However linear velocities in other parts of network (lines of graph) continue to increase in the subsonic range. Thereby the model works in subsonic and sonic ranges. At the Figure 7 subsonic-to-sonic transition of other flows can be observed.

The main goal of the second experimental simulation was studying the influence of pressures in nodes on direction of flows and parameters of state of flows. Initial parameters of model such as at the first experimental simulation. The pressure in 1 node is

changing. Results of the second experimental simulation can be observed in Tables 3, 4, 5.

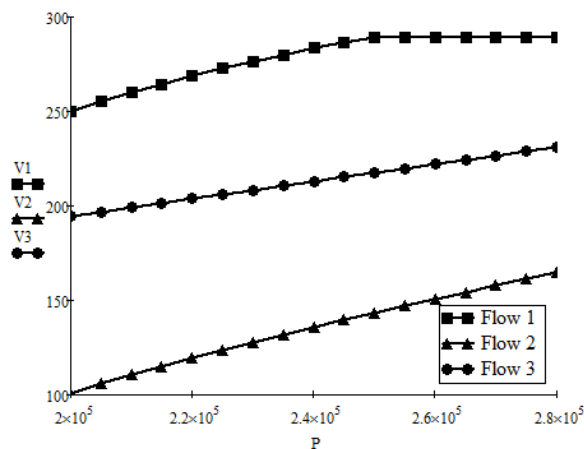


Fig. 6. Dependence of linear velocities [m/s] of the flows from pressure [Pa] in 1-st node

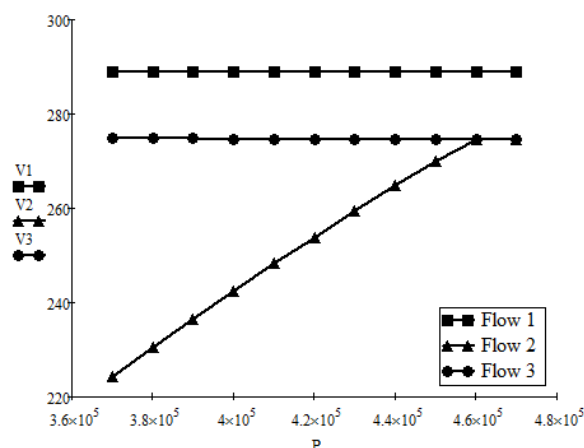


Figure 7. Dependence of linear velocities [m/s] of flows from pressure [Pa] in 1 node

Table 1

Parameters of state in the nodes					
№ node	Pressure [Pa]	Temperature [K]	Molar part of methane	Molar part of ethane	Molar part of propane
1	$[2 \cdot 10^5; 2.8 \cdot 10^5], [3.7 \cdot 10^5; 4.7 \cdot 10^5]$	300	0.25	0.35	0.4
3	$1.23 \cdot 10^5$	360	0.6	0.2	0.2
4	$1.013 \cdot 10^5$	273	0.5	0.3	0.2

Table 2

Parameters of gas network parts.		
№ of part (line)	Area [m <sup>2</sup> ] of cross-section of the part of gas network	Opening degree of valve (0 – totally closed, 1 – totally opened)
1	0.15	0.5
2	0.15	0.5
3	0.15	0.5

Table 3

**Results of the second experimental simulation at the pressure 2·10<sup>5</sup> Pa in the node 1**

The resulting incidence matrix:		$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	
Parameters in nodes	Pressure [Pa] in the 1 node:		2·10 <sup>5</sup>
	Defined pressure [Pa] in the 2 node:		1.319·10 <sup>5</sup>
Flows' parameters	1-st flow (line 1)	2-nd flow (line 2)	3-rd flow (line 3)
Linear velocity [m/s] at the outlet	250.271	100.801	194.362
Flow rate [mol/sec]	1.054·10 <sup>3</sup>	399.961	653.927
Temperature [K] at the outlet	282.575	279.643	271.675
Molar part of methane	0.25	0.25	0.25
Molar part of ethane	0.35	0.35	0.35
Molar part of propane	0.4	0.4	0.4

Table 4

**Results of the second experimental simulation at the pressure 1.23·10<sup>5</sup> Pa in the node 1**

The resulting incidence matrix:		$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	
Parameters in nodes	Pressure [Pa] in the 1 node:		1.23·10 <sup>5</sup>
	Defined pressure [Pa] in the 2 node:		1.194·10 <sup>5</sup>
Flows' parameters	1-st flow (line 1)	2-nd flow (line 2)	3-rd flow (line 3)
Linear velocity [m/s] at the outlet	67.79	85.037	178.599
Flow rate [mol/sec]	244.431	255.625	500.09
Temperature [K] at the outlet	298.722	358.313	326.437
Molar part of methane	0.25	0.6	0.429
Molar part of ethane	0.35	0.2	0.273
Molar part of propane	0.4	0.2	0.298

Table 5

**Results of the second experimental simulation at the pressure 1.013·10<sup>5</sup> Pa in the node 1**

The resulting incidence matrix:		$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	
Parameters in nodes	Pressure [Pa] in the 1 node:		1.013·10 <sup>5</sup>
	Defined pressure [Pa] in the 2 node:		1.056·10 <sup>5</sup>
Flows' parameters	1-st flow (line 1)	2-nd flow (line 2)	3-rd flow (line 3)
Linear velocity [m/s] at the outlet	99.377	191.941	99.382
Flow rate [mol/sec]	260.199	520.368	260.21
Temperature [K] at the outlet	349.1	351.43	349.1
Molar part of methane	0.6	0.6	0.6
Molar part of ethane	0.2	0.2	0.2
Molar part of propane	0.2	0.2	0.2

Decreasing of temperature of flows in lines 1 and 2 as a result of transition of enthalpy to kinetic energy can be observed. Entrance temperature of flow in line 3 is defined by combining flows from lines 1 and 2. Material balance corresponds to flows directions, rates and composition: flow rate in line 3 equals to sum of flow rates of lines 1 and 2.

After analysis of incidence matrix presented in Table 3 conclusion can be made that pressure in node 1 makes flow moving through line 1 from node 1 to node 2 where flow is dividing on two flows which continue to move through line 2 and 3. The decreasing of temperature of flow which moves through line 1 can be observed. This decreasing of temperature can be explained by transforming of the enthalpy to kinetic energy of the flow.

Material balance corresponds to directions of the flows and their rates: rate of flow in line 1 equals to the sum of rate of flows in lines 2 and 3.

After analysis of incidence matrix which is presented in Table 4 the conclusion can be made that if the pressures in nodes 1 and 3 are equal to each other, then flows in lines 1 and 2 move towards each other from nodes 1 and 3 and mix in the node 2 defining parameters of flow in line 3.

After analysis of incidence matrix which is presented in Table 5 the conclusion can be made that the pressure in node 1 is so little that flows in line 2 goes from node 3 to node 2 then divides on flows in lines 1 and 3. Decreasing of temperature of flow in line 2 as a result of transition of enthalpy to kinetic energy can be observed. Compositions of flows in lines 1 and 3 are

same as a composition of the flow in line 2. Material balance corresponds to flows directions, rates and composition: flow rate in line 2 equals to sum of flow rates of lines 1 and 3.

Obtained numerical results (Tables 1, 2, 3) show that solving block changes incidence matrix automatically and correctly while running. Also parameters of nodes and flows are defined respectively to the basic equations set and assumptions that were declared.

Conclusions. The gas network model based on equations of stationary adiabatic flow of compressible fluid (ideal gas) with sonic and subsonic flow's movement as well as with considered mixing rules has been proposed. The Newton method was used for solution evaluation. The algorithm of automatic correction of incidence matrix has been developed and applied.

Developed model was tested on correspondence to basic laws that were laid in the concept of model. There was observance of material and energy conservation laws, as well as subsonic and sonic flows appeared only under conditions specific for this kind of movement.

The model of gas network can be applied in the field of numerical risks analysis while leakage of gas through the hole on pipeline to the environment should be estimated as well as for process optimization problems.

**Acknowledgements.** This work was supported by Scientific Centre of Risks Research "RIZIKON". Special thanks to Ph. Dr. Smelev A. S. for high quality lessons of numerical analysis, chemical engineering, models development. Special thanks to Ph. Dr. Granovskiy E. A. for support and novel ideas in the field of numerical risks analysis.

#### References

1. Ma L, Li Y, Liang L, et al. 1. A novel method of quantitative risk assessment based on grid difference of pipeline sections. *Safety Sci.* 2013; 59: 219–226.
2. Han Z Y, Weng W G. An integrated quantitative risk analysis method for natural gas pipeline network. *Jour Loss Prev Proc Ind.* 2010; 23: 428–436.
3. Beheshti M H, Dehghan S F, Hajizadeh R, et al. Modelling the Consequences of Explosion, Fire and Gas Leakage in Domestic Cylinders Containing LPG. *Ann Med Health Sci Res.* 2018; 8: 83–88.
4. Dymkou S, Leugering G. Optimal control for networks of gas-pipelines. *Procc Appl Mech.* 2007; 7: 1061303–1061204.
5. Ye Q, Wang H, Jia Z, et al. 5. Graph theory and its application in optimization of gas drainage system in coal mine. *Proc Engin.* 2012; 45: 339–344.
6. Schmidt M, Steinbach M C, Bernhard W M. High detail stationary optimization models for gas networks. *Opt Engin.* 2015; 16: 131–164.
7. Holland F A, Bragg R. *Fluid Flow for Chemical Engineers.* [place unknown]: Elsevier Ltd.; 1995.
8. Krutov V I. *Technicheskaya termodinamika [Technical thermodynamics].* Moscow: Высшая школа; 1971. Russian.
9. Bejan A. *Advanced Engineering Thermodynamics.* Hoboken: John Wiley & Sons; 2016.
10. Harary F. *Teorya grafov [Graph theory].* Moscow: Editorial URSS; 2003. Russian.
11. Amosov A A, Dubinskiy U A, Kopchenova N V. *Vuchislitelnye metody dlya inginerov [Numerical analysis for engineers].* Moscow: Высшая школа; 1994. Russian.
12. Allaire G. *Numerical Analysis and Optimization. An introduction to mathematical modelling and numerical simulation.* New York (NY): Oxford University Press; 2007.
13. Cengel A Y, Boles A M. *Thermodynamics: An Engineering Approach.* New York (NY): McGraw-Hill; 2008.
14. Yaws C L. *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds.* Norwich (NY): Knovel; 2003.

#### Грановський Е. О., Смалій В. В. Модель стаціонарної газової мережі.

*Запропонована модель стаціонарної газової мережі, основаної на рівняннях адіабатного дозвукового та звукового рухів ідеального газу з урахуванням процесів змішування. Розв'язок здійснений із застосуванням теорії графів, лінійної алгебри і кількісних методів. Випадок з некоректним вибором напрямків потоків був досліджений і вирішений за допомогою матричного алгоритму автокорекції. Результати чисельного експерименту показали, що модель має добре узгодження з основними законами адіабатного руху ідеальногазової суміші і властивостями газової мережі в цілому. Модель може бути застосована у кількісному аналізі техногенних ризиків для оцінки аварійних витоків небезпечних га-зоподібних речовин у навколишнє середовище, або для вирішення транспортних задач.*

**Ключові слова:** газова мережа, адіабатичний потік, замкнутий потік, теорія графів, лінійна алгебра, моделювання, чисельний аналіз.

**Грановський Едуард Олексійович** – к.т.н., генеральний директор, ТОВ Науковий центр вивчення ризиків «Різікон»;

**Смалій Василь Вікторович** – технічний директор, ТОВ Науковий центр вивчення ризиків «Різікон», Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, [jarkfiz@gmail.com](mailto:jarkfiz@gmail.com)

Стаття подана 15.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-49-55>

УДК 615.012/014:547.458.88

## УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПЕКТИНОВОГО КОНЦЕНТРАТУ З ВИЧАВКІВ ЧЕРВОНОГО БУРЯКУ ДЛЯ МЕДИЧНОЇ ТА ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Бушуєв А.С., Шапкін В.П., Мороз О.В., Котова В.В.

## IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY OF OBTAINING PECTIN CONCENTRATE FROM RED BEET EXTRACTS FOR THE MEDICAL AND PHARMACEUTICAL INDUSTRY

Bushuev A.S., Shapkin V.P., Moroz O.V., Kotova V.V.

*Проведені дослідження по створенню удосконаленої і безвідходної технології отримання стійкого до окислення харчового бурякового пектину з його вичавків для медичної та фармацевтичної промисловості, а також виробництва хлібобулочних і кондитерських виробів, желейного мармеладу та диєтичних продуктів харчування, що дозволили скоротити тривалість технологічного процесу з одночасним зменшенням енерговитрат. Удосконалена технологія отримання пектину в порівнянні з відомими технологіями, яка відрізняється безвідхідністю і екологічністю, так як в екстракції використовуються в якості екстрагентів лимонна кислота в невеликих концентраціях, що отримується при переробці лимонів в соки, а також для виділення пектину застосовується відновлений дистиляцією етиловий спирт. Оптимізовано умови екстракції пектину з бурякового жому, що дозволяють отримати пектин з виходом до 30%, який відповідає даним з літературних джерел. Показано, що неутилізуємі відходи від екстракції пектину використовуються для біопалива або для технологічних потреб у виробництві матеріалів медичного призначення.*

**Ключові слова:** природні пектини, синтез бурякового пектину, безвідходна технологія, удосконалення процесу, екстракція.

**Вступ.** Природні пектини з рослинної сировини, плодів, ягід і фруктів є важливою частиною раціону людини і представляють основу ряду лікарських засобів і біологічно активних добавок. За хімічною природою пектини високомолекулярні сполуки, які відносяться до групи гетерополісахаридів, основу яких складають похідні полігалактуранової кислоти нижче наведеної структурної формули [1].

Пектинові речовини входять до складу практично всіх рослин, є їх основними функціональними компонентами, виконують в рослинах безліч різних життєво важливих функцій і характеризуються широким спектром фізіологічної активності. Вони

включають нерозчинний протопектин, розчинні пектинові полісахариди і супутні їм галактани, арабіани і арабіногалактан. Пектинові полісахариди входять у велику групу гліканогалактуранів - кислот рослинних полісахаридів, головну вуглеводну ланцюг яких складають 1,4-пов'язані залишки  $\alpha$ -D-галактопіранозілуранової кислоти [3], які з молекулярної масою від 150000 до 200000 мають високу желюючу здатність [4]. Вони входять до складу рослинних клітин у вигляді частково метилетерифікованих по карбоксилу біополімерів часто у вигляді солей натрію, кальцію і магнію, забезпечуючи механічну міцність і еластичність стінок клітин, сприяючи стійкості до висихання, перепадів температур зі збереженням захисних функцій від збудників фітозахворювань.

Як продукт з нетоксичними ацетильними групами пектин є активним імунотимолізатором, що впливає на імуностимулюючу, протиметастану, протипухлинну, антивиразкову, протинервову і антиоксидантну системи, використовується у фармакології. Гіпоглікемічна дія пектинів обумовлена їх високою вологозв'язуючою здатністю. Гемостатичні властивості пектинових препаратів використовують при легневих кровотечах, кровотечах стравоходу, шлунка і кишечника, в стоматології та гемофілії, гінекологічних захворюваннях, його застосовують для приготування заміників кров'яної плазми, тому що не викликає скупчення і осадження еритроцитів та не створює тромбозів [6].

Виробництво пектину активно розвивається в сфері бізнесу в таких країнах: США, Європи, Південної Америки, Китаю, Ірану та ін. і становить понад 30 тис. тон [7].

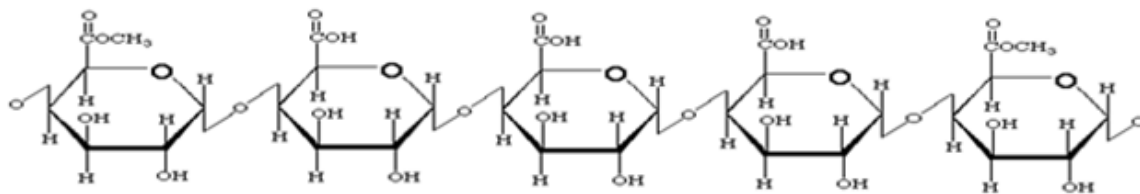


Рис. 1. Загальна формула полісахаридів

Жом — це джерело структурних вуглеводів, основні його складові — пектин і геміцелюлоза, і майже відсутній лігнін (таблиця 1) [8].

В основному, в промисловому масштабі пектини витягуються з побічних продуктів виробництва фруктових соків (яблучні вичавки і шкірка цитрусових, червоного буряка). Екстракцію проводять в кислому середовищі, щоб отримати високомолекулярні пектини і низькомолекулярні пектини.

Таблиця 1

#### Поживний склад свіжого жому

Поживна речовина	Вміст, г/кг
Сира клітковина	200–220
Сирий протеїн	80–100
Сирий жир	5–15
Сира зола	50–100
Безазотисті екстрактивні речовини	550–650
Цукор	30–70
Пектин	180–250
Пентозан (геміцелюлоза)	200–250

Відомо багато способів отримання пектину [12–20] в різних умовах, які мають ряд недоліків. Так, наприклад, відомий спосіб отримання пектину [20], що включає гідроліз подрібненого жому буряка в присутності соляної кислоти при нагріванні, віджимання твердої фази, багатоступеневу екстракцію твердої фази, осадження пектину з рідких фаз з подальшим його багатоступінчастим очищенням, зневодненням і сушінням. Технологія передбачає висушування бурякового жому при високій температурі, що негативно позначається на якості що виділяється пектину. Високотемпературна обробка бурякового жому в процесі сушіння також викликає структурні зміни, які призводять до зниження у нанокристалічній частині модуля Юнга, що в свою чергу призведе до обмеження областей використання виділеної рослинної целюлози. Використання досить високої концентрації соляної кислоти призводить до отримання пектину з високим ступенем гідролізу, що призводить до значного зниження структуроутворюючих властивостей розчинів пектину і обмежує його використання в харчовій промисловості. Використання низького гідромодуля призводить до поганій відтворюваності характеристик одержуваних пектинових речовин, а також до зниженого рівня виходу, який становить 16,6%. Спосіб переробки бурякового жому не передбачає

отримання целюлози з бурякового жому, тому що екстрагований жом видаляється з виробництва.

**Метою роботи** є удосконалення технології отримання пектинового концентрату із бурякового жому.

**Результати досліджень.** Технічний результат нашого дослідження виключає зазначені недоліки і полягає в послідовному отриманні пектину з сирого бурякового жому при повній його переробці.

Найбільш поширеним реагентом, що використовують для пом'якшення структури рослинної сировини та стадії екстракції протопектину є хлоридна кислота, за допомогою якої, як правило, створюють досить агресивне середовище (рН 0,7–0,8). В запропонованій нами технології, процес гідролізу пектинових речовин бурякового жому також проводили за допомогою хлоридної кислоти, так як цей спосіб є класичним та найбільш часто поширеним у світовій практиці. Але, ми використовували досить розбавлені розчини хлоридної кислоти (0,3%), що дозволило уникнути створення агресивного середовища та зберегти фізико-хімічні властивості пектинових сполук.

На першому етапі з сирого бурякового жому виділяли пектинові речовини шляхом проведення першої кислотної екстракції 0,3% розчином хлоридної кислоти при величині рН ~ 1,6–1,8 протягом 1 год при 90°C з використанням гідромодуля 1:20. Розчин з пектиновими речовинами відділяли від залишку бурякового жому фільтруванням або центрифугуванням. Отриманий залишок бурякового жому промивали водою при температурі 25 °C протягом 10 хвилин з використанням гідромодуля 1:50. Осад із залишками бурякового жому відділяли від розчину фільтруванням або центрифугуванням. Розчини пектинових речовин отриманих на етапі першої кислотної екстракції і промивання осаду бурякового жому після першої кислотної екстракції об'єднували і нейтралізували до величини рН 5,5 розчином гідроксиду натрію. Пектинові речовини із об'єднаного розчину виділяли шляхом їх осадження двома обсягами 96%-го етилового спирту з подальшим дворазовим промиванням осаду пектинових речовин 70% - вим етиловим спиртом.

Пектини можуть бути очищені з водного розчину численними способами, наприклад, такими як осадження іонами двовалентних металів, спиртом, електростатичне осадження пектину-білкових комплексів. Серед відомих технологій метод осадження спиртом використовується

найчастіше як в лабораторному, так і в промислово-промислового масштабі, оскільки таким способом можливо отримати досить високий рівень виходу пектину і уникнути генерації небезпечних речовин. Виявлено, що фракції з більш високим вмістом нейтральних цукрів і низькими виходами переважно осідають при відносно високих концентраціях етанолу. Виходячи з отриманих результатів, надійшли висновку, що висока концентрація етанолу необхідна для осадження певної фракції пектинових сполук, і залежить від структури пектину. Тому в нашій технології ми використовували осадження саме етиловим спиртом концентрація якого становила 96% та 70%.

Вихід пектинових речовин при цьому способі екстракції становив 19% від маси сухих речовин бурякового жому. Використання зазначеного режиму кислотної екстракції призводить до отримання пектинових речовин з високою молекулярною масою (250 000 – 280 000) завдяки низькому ступеню хімічного гідролізу (табл. 2).

Залишок бурякового жому, отриманий після першої кислотної екстракції, направляється на другу кислотну екстракцію. Другу кислотну екстракцію проводили 1,2% - ним розчином хлоридної кислоти при 90°C з використанням гідромодуля 1:20 протягом 4 годин з метою подальшого очищення целюлози бурякового жому від пектинових речовин і геміцелюлози. Осад із залишками бурякового жому відділяли від розчину фільтруванням або центрифугуванням. Отриманий осад після другої кислотної екстракції промивали водою при температурі 25°C протягом 10 хвилин з використанням гідромодуля 1:50. Розчини пектинових речовин отриманих на етапі другої кислотної екстракції і промивання осаду бурякового жому після другої кислотної екстракції об'єднували і нейтралізували до величини рН 5,5 розчином гідроксиду натрію. Пектинові речовини з отриманого розчину виділяли шляхом осадження двома об'ємами 96% етилового спирту з наступним дворазовим промиванням осаду пектинових речовин 70% етиловим спиртом.

Вихід пектинових речовин при другій кислотної екстракції склав 7,5% від маси сухих речовин бурякового жому. Молекулярна маса пектинових речовин, отриманих при другій кислотної екстракції, значно знизилася, внаслідок кислотного гідролізу, і склала 25000 (табл. 2).

Отриманий промитий грубий препарат целюлози бурякового жому після другої кислотної екстракції піддають лужної екстракції для подальшого очищення целюлози від залишків пектинових речовин, геміцелюлози, залишкового лігніну і ліпідів. Лужну екстракцію проводять 0,5% розчином гідроксиду натрію при 90°C протягом 1 год з використанням гідромодуля 1:10 (з розрахунку

на суху речовину бурякового жому). Целюлозу бурякового жому відокремлюють центрифугуванням або фільтруванням. Осад целюлози промивається водою і спрямовується на сушку.

Вихід рослинної целюлози з бурякового жому склав 15% від маси сухих речовин бурякового жому. У виділеній з бурякового жому целюлози пектинові речовини і геміцелюлоза не були виявлені (табл. 2).

Таблиця 2

**Вихід пектинових сполук та целюлози по стадіям**

Стадії процесу		1	2	3
1	Гідролізуючий реагент	HCl - 0,3%	HCl - 1,2 %	NaOH -0,5%
2	pH	1,2 – 1,8		5,5
3	Температура, °C	90	90	90
4	Тривалість, год	1	4	1
5	Гідромодуль	1:20	1:20	1:10
6	Вихід: -високомолекулярних пектинів	19%	-	-
7	-низькомолекулярних пектинів	-	7,5%	-
8	- целюлози	-	-	15%
9	Молекулярна маса пектинів	280 000	25 000	-

У разі використання на першій кислотної екстракції більш високих концентрацій соляної кислоти (0,6%; 0,9% або 1,2%) призводило до одержання пектинових речовин з виходом 19%, 21%, 23% від маси сухих речовин бурякового жому. Але, використання більш високих концентрацій соляної кислоти призводить до зниження молекулярної маси пектинових речовин до 100 000 і навіть до 50 000 (табл. 3).

Отримання пектинового концентрату з бурячного жому за запропонованою технологією можливо і з використанням на стадіях першої та другої екстракції в якості кислотного агенту замість хлоридної кислоти лимонної кислоти із вичавків лимонів.

Таблиця 3

**Виходи пектинів на 1 стадії екстракції залежно від концентрації хлоридної кислоти**

№	Концентрація розчину HCl, %	Вихід пектинів, %	Молекулярна маса пектинів
1	0,3	19	280 000 - 260 000
2	0,6	21	270 000 – 230 000
3	0,9	22	250 000 – 220 000
4	1,2	23	200 000 – 150 000
5	1,5 - 1,7	22	100 000 – 50 000

На основі представленої технології була запропонована технологічна схема отримання пектинового концентрату (рис. 2).

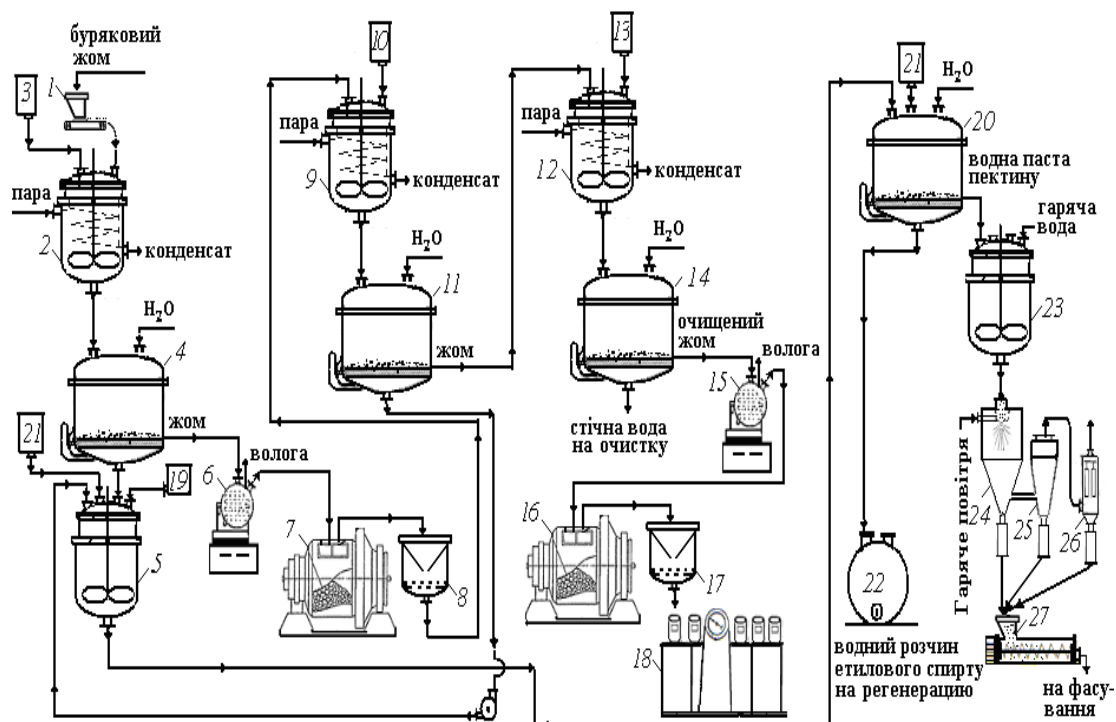


Рис. 2. Технологічна схема отримання пектинового концентрату: 1 – пристрій для приготування з транспортуванням буяркового жому; 2, 9, 12 – апарати – гідролізатори відповідно для I-ої та II-ої екстракції та лужної обробки жому; 3 – мірник для 0,3% -го водного розчину HCl; 10 – мірник 1,2% -го водного розчину HCl; 4, 11, 14, 20 – фільтрувальна установки; 5 – апарат для збирання екстрагованого пектинового розчину; 13 – мірник для водного розчину лугу; 6, 15 – вакуум-сушарка; 7, 16 – кульковий млин; 8, 17 – пристрій для відділення не пектинового порошку жому; 18 – стіл для фасування жому в мілку тару; 19 – мірник для 70%-го етилового спирту; 21 – мірник для 96%-го етилового спирту; 22 – монтежу для водного розчину спирту; 23 – апарат для приготування водної суспензії пектину для сушіння; 24 – розпилююча сушарка; 25 – циклон; 26 – рукавний фільтр; 27 – шнековий накопичувач висушеного пектину для подання його на розфасовування в мілку тару

Зразки пектину, отриманого з буяркового жому, відповідають міждержавного стандарту (ДСТУ 21186-91), що діє на території України [28], за всіма показниками якості: зовнішнім виглядом, запахом, кольором, смаком, ступенем етерифікації, студнеутворюючої здатності, масової частки частинок волокнистої фракції і мікробіологічними властивостями, по відсутності сторонніх домішок.

Отримані пектинові речовини після I-екстракції можуть бути використані в харчовій промисловості в якості згущувача і структуроутворювача.

Низькомолекулярні пектинові речовини II-екстракції рекомендуються для застосування у фармацевтичній промисловості в якості біологічно активних речовин.

Отримана очищена целюлоза (15%) може бути використана для виготовлення пакувального матеріалу, отримання мікрористалічного, нанокристалічного і нанокристалічного целюлозного волокна.

Промивні води та розчини після осадження пектинів піддаються фільтруванню та знову можуть бути використані у процесі.

Залишок грубого жому після осадження і виділення пектинів та целюлози може бути використаний в якості сировини для виготовлення біотоплива.

Таблиця 4

#### Основні можливі функції і області використання синтезованого пектину

Функціональна характеристика	Область використання
Гелеутворювач	Технологія харчових та фармацевтичних виробів
Структуроутворювач	Технологія фармацевтичних та косметичних виробів
Загущувач	Технологія фармацевтичних та косметичних виробів
Стабілізатор	Технологія харчових та фармацевтичних виробів
Комплексоутворювач	Хімічна технологія лікарських препаратів
Капсулювання лікарських препаратів	Технологія фармацевтичного виробництва, медицина
Кровоприниовач та заживлювач	Медицина, фармацевтичне виробництво
Кров'яний плазмозамінювач	Медицина, фармацевтичне виробництво

**Висновки.** Удосконалена технологія отримання пектину в порівнянні з відомими технологіями відрізняється безвідходністю і екологічністю, а також для

виділення пектину застосовується відновлений дистиляцією етиловий спирт.

Оптимізовані умови екстракції пектину з бурякового жому дозволяють отримувати пектин з виходом до 25-30%, що відповідає даним з літературних джерел.

Не утилізовані відходи від екстракції пектину можуть бути використані у вигляді біопалива для технологічних потреб.

Розроблена технологія отримання пектинового концентрату з вичавків буряку дозволяє здійснювати повну переробку бурякового жому з отриманням пектинових речовин і целюлози, що мають мінімальні зміни властивостей, які можуть відбутися під час процесу їх виділення.

### Л і т е р а т у р а

1. Голубев В.Н. Пектин: химия, технология, применение. – М.: Химия. – 2005. – 317 с.
2. Соболев И.В., Родионова Л.Я., Барышева И.М. Вивчення можливості отримання пектинових екстрактів високої чистоти // Науковий журнал КубГАУ. - 2016. - №123 (09). - С. 54-59.
3. С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов, А.Б. Выштакалюк, О.В. Цапаева, А.З. Миндубаев, Л.Г. Миронова, В.В. Зобов. Пектини із нетрадиційних істочників: технологія, структура, свойства та біологічна активність. - Казань.-2011. – С. 6-8.
4. Хохлов Ш.Е.. Оптимизация физико-химических параметров производства пектиновых полисахаридов путем моделирования технологических процессов: Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. / Хохлов Ш.Е. - АН Республики Таджикистан Институт химии им. В.И. Никитина. – Душанбе – 2018 год. - 164с.
5. Процьшин Б.Н., Вайнберг Р.Ш., Гордиенко П.В. Использование пектиновых веществ для лечения и профилактики пострадавших от аварии на ЧАЭС // Національна академія наук України – Чернобиліо: Зб. наукових праць / Нац. бібл-ка України ім. В.І. Вернадського. – К.: 2006. – Режим доступу: <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/pbn.pdf>.
6. Долинский А.А., Загородний В.А., Вайнберг Р.Ш., Процьшин Б.Н. Пектиновые вещества – эффективные средства защиты человека от вредного воздействия окружающей среды // в сб.: Антирадиационное питание. – Киев. – 2000. – С. 32-36.
7. Соболев И.В., Родионова Л.Я., Барышева И.Н. Изучение возможности получения пектиновых экстрактов высокой чистоты // Научный журнал КубГАУ. - 2016. - №123(09). – С. 54-59.
8. Сокіл Н.В., Хатки З.М., Донченко Л.В., Фірсов Г.Г. Стан ринку пектину в Росії і за кордоном // Майкопський державний технологічний університет. - 2008. - С. 30-35.
9. Луговський О.Ф. Берник І.М. Виробництво пектинових концентратів з використанням ультразвукових кавітаційних технологій // Збірник наукових праць ВНАУ.-2011.- №9.-С. 150-163.
10. Олександр Лихобаба, Василь Гузенко, Захар Мазняк. Вибір сировини та схеми одержання пектинового концентрату. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. - 2012. – С. 277 - 278.
11. Донченко Л.В, Фірсов Г.Г. Пектин основные свойства, производство и применение. – М.: 2007. – 174 с.
12. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Выштакалюк А.Б., Цапаева О.В., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Зобов В.В. Пектини із нетрадиційних джерел: технологія, структура, свойства та біологічна активність. - Казань. - 2011. – С. 6-16.
13. Аналитический портал химической промышленности «NC NEWCHEMISTRY. RU» Стаття: Пектины: свойства, получение, применение: [https://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=6344&cat\\_id=6&page\\_id=1](https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6344&cat_id=6&page_id=1)
14. Стаття:<http://www.hintfox.com/article/dejstvie-pektina-v-organizme.html>
15. Стаття:PRO Wellness блог <https://ru.siberianhealth.com/ru/blogs/ingredients/pektin/>
16. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. – М.: ДеЛи, 2000. – 256 с.
17. Патент России № 2262866, МПК C08B 37/06, 2005.
18. Патент России № 2501810, МПК C08B 15/00, 2013.
19. Патент России № 2262865, МПК A23L 1/0524, 2005.
20. Патент России № 2528496, МПК C13B 5/06, 2014.
21. Донченко Л.В, Фірсов Г.Г. Пектин основные свойства, производство и применение. – М.: 2007. – 174 с.
22. Кисличенко В. С., Вельма В. В. Сравнительный фитохимический анализ листьев бузины черной и бузины травянистой // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения: X Междунар. съезд Фитофарм 2006, 27–30 июня 2006 г. – СПб: Адаптоген, 2006. – С. 123–127.
23. Каталог технологического оборудования химико-фармацевтической промышленности: Учебное пособие для студентов / Чуешов В.И., Сичнар А.А., Стрельников А.С. И др. – Х.: Издательство НФаУ, 2005 – 307 с.
24. Бурда Н. Є. Фармакогносичне вивчення *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim: Автореф. дис. / канд. фарм. наук : спец. 15.00.02. – Харків, 2011. – 20 с.
25. Кисличенко В.С., Владимірова І. Н. Полисахариды BRASSICA OLERACEA VAR. ITALICA PLENCK // Химия природных соединений. – 2008. – № 2. – С. 61 – 62.
26. Кисличенко В. С., Ярошенко І. В., Кузнецова В. Ю. Визначення полісахаридного та елементного складу клубенів салепу // Вісник фармації. – 2008. – № 1. – С. 8 – 11.
27. Оленников Д. И., Рохин А. В. Полисахариды Fabaceae III. Галактоманнан семян *Astragalus cicer* // Химия природных соединений. – 2010. – № 2. – С. 143 – 145.
28. Garna, H. New method for the purification of electrically charged polysaccharides / H. Garna, T.H. Emaga, S. Robert, & M. Paquot // Food Hydrocolloids. –2011. - No25. – P. 1219 – 1226.
29. Guo X. Stepwise ethanolic precipitation of sugar beet pectins from the acidic extract / X. Guo, Meng H., Sh. Zhu, Q.Tang, R.Pan. // Carbohydrate Polymers. –2016. - No136. –P. 316–321.
30. В.А. Глыбин, Н.А. Матвиенко, В.А. Федорук, Д.С. Мурач. Способ получения пектина и пищевых волокон с помощью электрохимически активированной воды. // Вестник ВГУИТ – 2015. - №3. – С. 160 – 165.
31. Г.С. Пастух, О.В. Грабовська, О.Г. Макаренко. Спектроскопічне дослідження картопляного пектину. // Цукор України. Техніка. Технології. – 2015. - № 11 – 12 (119-120) – С. 40 – 44.
32. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково - експертний фармакопейний центр». – 1-

е вид. – Харків: PIPEГ, 2001. – Доповнення 1. – 2004. – 520 с.

33. ГОСТ (ДСТУ) 29186-91. Пектин. – Международный стандарт. – 15 с.

### References

- Holubev V.N. Pektyn: khymyia, tekhnolohyia, prymenenye. – M.: Khymyia. – 2005. – 317 s.
- Sobol I.V., Rodionova L.Ia., Barysheva I.M. Vyvchennia mozhlyvosti otrymannia pektynovykh ekstraktiv vysokoi chystoty // Naukovyi zhurnal KubHAU. - 2016. - №123 (09). - S. 54-59.
- S.T. Mynzanova, V.F. Myronov, A.Y. Konovalov, A.B. Vyshtakaliuk, O.V. Tsepaeva, A.Z. Myndubaev, L.H. Myronova, V.V. Zobov. Pektyny iz netradytsiinykh ichtochnykh: tekhnolohyia, struktura, svoistva ta biolohichna aktyvnist. - Kazan.-2011. – S. 6-8.
- Khokhlov Sh.E.. Optymyziatsyia fizyko-khymycheskykh parametrov proyzvodstva pektynovykh polysakharydov putem modelyrovannya tekhnolohycheskykh protsessov. Dissertatsyia na soyskanye uchenoï stepeny kand. tekhn. nauk. / Khokhlov Sh.E. - AN Respublyky Tadzhikystan Ynstytut khymyy um. V.Y. Nyktyna. – Dushanbe – 2018 hod. - 164s.
- Protsyshyn B.N., Vainberh R.Sh., Hordyenko P.V. Yspolzovanye pektynovykh veshchestv dlia lechenyia y profylaktyky postradavshykh ot avariï na ChAÏS // Natsionalna akademiia nauk Ukrainy – Chornobyliu: Zb. naukovykh prats / Nats. bibl-ka Ukrainy im. V.I. Vernadskoho. – K.: 2006. – Rezhym dostupu: <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/pbn.pdf>.
- Dolynskiy A.A., Zahorodnyi V.A., Vainberh R.Sh., Protsyshyn B.N. Pektynovy veshchestva – effektivnye sredstva zashchity cheloveka ot vrednogo vozdeystviia okruzhaiushchei sredy // v sb.: Antyradyatsyonnoe pytanye. – Kyev. – 2000. – S. 32-36.
- Sobol Y.V., Rodyonova L.Ia., Barysheva Y.N. Yzuchenye vozmozhnosti polucheniia pektynovykh ekstraktov vysokoi chystoty // Nauchnyi zhurnal KubHAU. - 2016. - №123(09). – S. 54-59.
- Sokil N.V., Khatky Z.M., Donchenko L.V., Firsov H.H. Stan rynku pektynu v Rosii i za kordonom // Maïkopskyi derzhavnyi tekhnolohichnyi universytet. - 2008. - S. 30-35.
- Luhovskiy O.F. Beryk I.M. Vyrobnytstvo pektynovykh konsentrativ z vykorystanniam ultrazvukovykh kavytatsyonnykh tekhnolohii // Zbirnyk naukovykh prats VNAU.-2011.- №9.-S. 150-163.
- Oleksandr Lykhobaba, Vasyl Huzenko, Zakhar Mazniak. Vybir syrovyny ta skhemy oderzhannia pektynovoho konsentratu. Materialy Mizhnarodnoi naukovotekhnichnoi konferentsii molodykh uchennykh ta studentiv. - 2012. – S. 277 - 278.
- Donchenko L.V, Fyrsov H.H. Pektyn osnovnye svoistva, proyzvodstvo y prymenenye. – M.: 2007. – 174 s.
- Mynzanova S.T., Myronov V.F., Konovalov A.Y., Vyshtakaliuk A.B., Tsepaeva O.V., Myndubaev A.Z., Myronova L.H., Zobov V.V. Pektyny iz netradytsiinykh dzherel: tekhnolohyia, struktura, svoistva ta biolohichna aktyvnist. - Kazan. - 2011. – S. 6-16.
- Analytycheskyi portal khymycheskoi promyshlennosti «NC NEWCHEMISTRY. RU» Statia: Pektyn: svoistva, polucheniye, prymeneniye: [https://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=6344&cat\\_id=6&page\\_id=1](https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6344&cat_id=6&page_id=1)
- Statia:<http://www.hintfox.com/article/dejstvie-pektina-v-organizme.html>
- Statia:PRO Wellness bloh <https://ru.siberianhealth.com/ru/blogs/ingredients/pektin/>
- Donchenko L.V. Tekhnolohyia pektyna y pektynoproduktov. – M.: DeLy, 2000. – 256 s.
- Patent Rossyy № 2262866, MPK C08B 37/06, 2005.
- Patent Rossyy № 2501810, MPK C08B 15/00, 2013.
- Patent Rossyy № 2262865, MPK A23L 1/0524, 2005.
- Patent Rossyy № 2528496, MPK C13B 5/06, 2014.
- Donchenko L.V, Fyrsov H.H. Pektyn osnovnye svoistva, proyzvodstvo y prymenenye. – M.: 2007. – 174 s.
- Kyslychenko V. S., Velma V. V. Sravnytelnyi fyto khymycheskyi analiz lystev buzyny chernoï y buzyny travianytoi // Aktualnye problemy sozdaniia novykh lekarstvennykh preparatov pryrodnoho proyskhozhdeniia: Kh Mezhdunar. s'ezd Fytofarm 2006, 27–30 iunია 2006 h. – SPb: Adaptohen, 2006. – S. 123 – 127.
- Kataloh tekhnolohycheskoho oborudovaniia khymyko-farmatsevticheskoï promyshlennosti: Uchebnoe posobyie dlia studentov / Chueshov V.Y., Sychnar A.A., Strelnykov A.S. Y dr. – Kh.: Yzdatelstvo NFau, 2005 – 307 s.
- Burda N. Ye. Farmakohnostychnye vyvchennia Filipendula ulmaria (L.) Maxim: Avtoref. dys. / kand. farm. nauk : spets. 15.00.02. – Kharkiv, 2011. – 20 s.
- Kyslychenko V.S., Vladymyrova Y. N. Polysakharydy BRASSICA OLERACEA VAR. ITALICA PLENCK // Khymyia pryrodnykh soedyneniï. – 2008. – № 2. – S. 61 – 62.
- Kyslychenko V. S., Yaroshenko I. V., Kuznietsova V. Yu. Vyznachennia polisakharydnoho ta elementnoho skladu klubniv salepu // Visnyk farmatsii. – 2008. – № 1. – S. 8 – 11.
- Olenykov D. Y., Rokhyn A. V. Polysakharydy Fabaceae III. Halaktomannan semian Astragalus cicer // Khymyia pryrodnykh soedyneniï. – 2010. – № 2. – S. 143 – 145.
- Garna, H. New method for the purification of electrically charged polysaccharides / H. Garna, T.H. Emaga, C. Robert, & M. Paquot // Food Hydrocolloids. –2011. - No25. – P. 1219 – 1226.
- Guo X. Stepwise ethanolic precipitation of sugar beet pectins from the acidic extract / X. Guo, Meng H., Sh. Zhu, Q.Tang, R.Pan. // Carbohydrate Polymers. –2016. - No136. –P. 316–321.
- V.A. Hlybyn, N.A. Matvyenko, V.A. Fedoruk, D.S. Murach. Sposob polucheniia pektyna y pyshchevykh volokon s pomoshchiu elektrokhymychesky aktyvyrovanoi vody. // Vestnyk VHUYT – 2015. - №3. – S. 160 – 165.
- H.S. Pastukh, O.V. Hrabovska, O.H. Makarenko. Spektroskopichne doslidzhennia kartopljanoho pektynu. // Tsukor Ukrainy. Tekhnika. Tekhnolohii. – 2015. - № 11 – 12 (119-120) – S. 40 – 44.
- Derzhavna Farmakopeia Ukrainy / Derzhavne pidpriemstvo «Naukovo - ekspertnyi farmakopeinyi tsentr». – 1-e vyd. – Kharkiv: RIREH, 2001. – Dopovneniia 1. – 2004. – 520 s.
- HOST (DSTU) 29186-91. Pektyn. – Mezhdunarodnyi standart. – 15 s.

**Bushuev A.S., Shapkin V.P., Moroz O.V., Kotova V.V. Improvement of the technology of obtaining pectin concentrate from red beet extracts for the medical and pharmaceutical industry.**

*Studies have been conducted to create an improved and waste-free technology for obtaining oxidation-resistant food beet pectin from its extracts for the medical and pharmaceutical industries, as well as the production of bakery and confectionery products, jelly marmalade and dietary foods, which reduced. Optimized conditions for extraction of pectin from beet pulp due to the use of weak solutions of hydrochloric acid (0.3%) or cheap citric acid in small concentrations obtained by processing lemons into juices, using a hydraulic module in the first stage of acid extraction 1:20, in the second 1:10, as well as for the separation of pectin used distilled ethyl alcohol (concentrations of 90% and 70%), which allowed to obtain pectin with a yield of up to 30%. The proposed conditions for obtaining pectin concentrate avoided the creation of an aggressive environment and preserve the physicochemical properties of pectin compounds. After the first acid extraction, the yield of pectin compounds with a molecular weight of 280,000 was in the amount of 19 - 23% of the dry matter of beet pulp, after the second - 7.5% with a molecular weight of 25,000, and 15% of cellulose after purification of cellulose from pectin residues, hemicellulose, residual lignin and lipids by alkaline extraction. On the basis of the improved technology of receiving pectin compounds the technological scheme of production of pectin concentrate is offered. The obtained high molecular weight pectin substances after I-extraction can be used in the food industry as a thickener and structurant. Low molecular weight pectin substances of II-extraction are recommended for use in the pharmaceutical industry as biologically active substances. The obtained purified cellulose can be used for the*

*manufacture of packaging material, obtaining microcrystalline, nanofibrillary and nanocrystalline cellulose fibers. It is shown that non-recyclable pectin extraction waste is used for biofuels or for technological needs in the production of medical materials. The proposed advanced technology for producing pectin in comparison with known technologies is waste-free and environmentally friendly.*

**Keywords:** *beet pectin synthesis, non-waste technology, process reduction and improvement, food product.*

**Бушуєв Андрій Сергійович** – к.т.н., доцент, в. о. завідувач кафедри промислової фармації, ДЗ «Луганський державний медичний університет», м. Рубіжне. Ел. адреса: [bushuev@i.ua](mailto:bushuev@i.ua)

**Шапкін Володимир Петрович** – к.х.н., доцент, кафедра хімічних та фармацевтичних технологій, Інститут хімічних технологій (ІХТ) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне. Ел. адреса: [shapkinvp@gmail.com](mailto:shapkinvp@gmail.com)

**Мороз Олексій Валерійович** – к.т.н., доцент, Інститут хімічних технологій (ІХТ) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне. Ел. адреса: [moroz.valeri@ukr.net](mailto:moroz.valeri@ukr.net)

**Котова Вікторія Вікторівна** – к.т.н., доцент кафедри промислової фармації, ДЗ «Луганський державний медичний університет», м. Рубіжне. Ел. адреса: [Astrahim@ukr.net](mailto:Astrahim@ukr.net)

Стаття подана 16.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-56-60>

УДК 678.742

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub> З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б., Субтельний Р.О., Данилів А.А.

### STUDY OF REGULARITIES OF OLIGOMERIZATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS OF C<sub>9</sub> FRACTION WITH MALEIC ANHYDRIDE

Dzinyak B.O., Kichura D.B., Subtelnyi R.O., Danyliv A.A.

*Робота присвячена одержанню олігомерів (нафтополімерних смол) з ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива виробництва етилену, модифікованих малеїновим ангідридом. Встановлено основні закономірності ініційованої пероксидом ди-трет-бутилу олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива з малеїновим ангідридом. З'ясовано характер впливу основних чинників (температури, тривалості реакції, концентрації ініціатора і модифікуючої добавки) на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних олігомерів. Вибрано оптимальні технологічні параметри процесу олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> з малеїновим ангідридом.*

**Ключові слова:** рідкі продукти піролізу, фракція C<sub>9</sub>, вуглеводні, пероксид, олігомеризація, модифікування, нафтополімерна смола, малеїновий ангідрид.

**Вступ.** При виробництві етилену піролізом нафтової сировини, поряд із цільовими продуктами, одержують значну кількість рідких побічних продуктів (РПП), кваліфіковане використання яких дозволяє покращити техніко-економічні показники виробництва та знизити собівартість етилену. Одним із напрямів переробки РПП є олігомеризація ненасичених вуглеводнів, які містяться в фракціях C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub>, з одержанням нафтополімерних смол (НПС), які, завдяки хорошим експлуатаційним характеристикам, використовуються у різних галузях промисловості як заміники продуктів природного походження (олії, каніфолі, альбуміну тощо) [1–3].

**Постановка проблеми.** Одним із методів одержання НПС є ініційована олігомеризація ненасичених вуглеводнів, які містяться у фракції C<sub>9</sub> [4]. Як показано в працях [5–6], на вихід НПС суттєво впливає температура реакції. Тому використання термостабільних ініціаторів забезпечує одержання НПС із вищим виходом, ніж використання ініціаторів з низькою термічною стійкістю. У промисловості для одержання НПС використовуються гідропе-

роксид ізопропілбензолу, пероксид ди-трет-бутилу, трет-бутилпербензоат тощо.

Основним недоліком одержаних НПС є відсутність у їх складі функційних груп (окрім залишкових ненасичених подвійних зв'язків), що обмежує їх застосування у різноманітних композиційних матеріалах.

Одним із найпоширеніших способів модифікування НПС є введення у їх склад функційних груп – гідроксильних, карбоксильних, епоксидних, пероксидних. Як модифікуючі добавки найчастіше використовують каучуки, олії, оливи, ненасичені карбонові та дикарбонові кислоти, їх ангідриди, естери тощо [1]. При цьому модифікуючі добавки додають до вже готових НПС або до сировини на стадії одержання НПС.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для покращення експлуатаційних характеристик нафтополімерних смол для розширення галузей їх використання здійснюють модифікування НПС. Найчастіше для модифікування використовують малеїновий ангідрид (МА), а також ненасичені карбонові та дикарбонові кислоти: акрилову, метакрилову, кротонову, малеїнову, фумарову, ітаконову тощо [7–8]. Модифіковані НПС у порівнянні з немодифікованими характеризуються вищими температурою розм'якшення, адгезією, твердістю, атмосферостійкістю тощо та мають широке практичне використання. Так модифікована малеїновим ангідридом карбоксилвмісна НПС використовується у виробництві паперу (як заміник каніфолі), при регенерації гуми, у лакофарбових матеріалах, клеєвих композиціях тощо [9–10].

Однією з основних вимог до НПС, які використовуються для модифікування, є їх висока ненасиченість. Адже під час малеїнізації НПС відбувається зменшення їх ненасиченості за рахунок приєднання малеїнового ангідриду за механізмом реакції дієнового синтезу, коли за наявності у структурі НПС не-

насичених зв'язків під час малеїнізації має місце реакція 1,2-приєднання з утворенням чотиричленних циклів. При цьому знижує здатність НПС до окиснення, адже малеїновий ангідрид, приєднуючись по подвійних зв'язках НПС, запобігає приєднанню кисню [11].

Більш технологічним є модифікування НПС додаванням модифікуючої добавки (малеїновий ангідрид, ненасичені карбонові та дикарбонові кислоти тощо) на стадії синтезу смоли.

Перспективним є також використання поліфункційних пероксидів для одержання олігомерів з кінцевими гідроксильними, карбоксильними, епоксидними групами [12–14], які можуть застосовуватися як компоненти захисних антикорозійних покриттів, для покращення адгезійних властивостей нафтових бітумів тощо. Недоліком даних способів одержання модифікованих смол є велика витрата поліфункційних пероксидних ініціаторів (близько 5,0 – 7,0 % мас.) та значна тривалість процесу.

Таким чином, доцільними є дослідження процесу одержання карбоксилвмісної НПС олігомеризацією ненасичених вуглеводнів, які містяться в фракції  $C_9$ , із додаванням малеїнового ангідриду.

**Мета дослідження.** Метою дослідження було визначити оптимальні умови одержання карбоксилвмісної нафтополімерної смоли ініційованою олігомеризацією фракції  $C_9$  із малеїновим ангідридом.

**Результати дослідження.** Одним з методів одержання НПС з функціональними групами є використання модифікуючої домішки на стадії синтезу смоли. У порівнянні з модифікацією готових НПС, даний метод є більш технологічним, оскільки відповідає потреба у проведенні додаткової стадії модифікації смоли. Тому досліджено олігомеризацію фракції  $C_9$  РПП дизельного палива з малеїновим ангідридом.

З існуючих методів одержання НПС одним з найоптимальніших вважається метод ініційованої олігомеризації. Метод ініційованої олігомеризації є відносно нескладним у технологічному оформленні, забезпечує одержання НПС з хорошими фізико-механічними та фізико-хімічними показниками. Використання ініціаторів дозволяє понизити температуру реакції та тиск насичених парів вуглеводнів, й тим самим покращити колір та інші характеристики синтезованих смол. За результатами дослідження ряду пероксидних ініціаторів визначено, що найефективнішим ініціатором олігомеризації олефінвмісних фракцій  $C_5$  і  $C_9$  РПП є пероксид ди-трет-бутилу, який у кількості 1 % мас. забезпечує високі вихід НПС і конверсію основних смолоутворювальних компонентів вихідної сировини [5].

Тому для олігомеризації фракції  $C_9$  РПП дизельного палива з малеїновим ангідридом як ініціатор використовували пероксид ди-трет-бутилу у кількості 1 % мас. Досліджено вплив умов проведення процесу олігомеризації на вихід і фізико-хімічні характеристики НПС.

За результатами досліджень встановлено (рис. 1), що зі збільшення концентрації МА зменшується бромне число та зростає густина олігомеризату. Так густина олігомеризату зростає в усьому інтервалі концентрацій МА та температур реакції і становить 967...986 і 976...996  $\text{кг}/\text{м}^3$  при температурі 433 і 473 К, відповідно. При температурі 453...473 К при підвищенні концентрації МА до 15 % мас. відбувається пропорційне зменшення бромного числа олігомеризату. При підвищенні концентрації МА > 15 % мас. при температурах 453...473 К зменшення бромного числа олігомеризату є незначним – лише 2...5 г  $\text{Br}_2/100$  г. Підвищення температури коолігомеризації від 433 до 453 К сприяє найбільшому приросту густини олігомеризату ( $\approx 6 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) в інтервалі концентрацій МА 10...20 % мас.

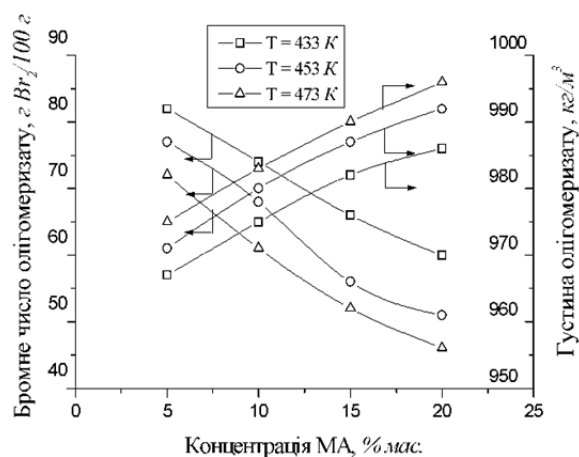


Рис. 1. Залежність бромного числа (г  $\text{Br}_2/100$  г) та густини ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) олігомеризату від концентрації малеїнового ангідриду (% мас.) при  $T = 433; 453; 473$  К та  $\tau = 6$  год

Підвищення температури реакції та концентрації МА позитивно впливає на вихід НПС. Але, якщо підвищення температури з 433 до 453 К призводить до зростання виходу НПС на 5–6 % мас., то подальше підвищення температури до 473 супроводжується незначним приростом виходу НПС – лише на 2 % мас. (рис.2).

Збільшення концентрації МА в реакційній суміші з 5 до 15 % мас. сприяє приросту виходу НПС на 4–5 % мас. при температурі реакції 453...473 К. Підвищення концентрації МА до 20 % мас. є недоцільним (див. рис.2.), оскільки при температурах реакції 453...473 К приріст виходу НПС складає лише 1 % мас.

Встановлено, що бромне число НПС зменшується при зростанні як концентрації МА, так і температури реакції в усьому досліджуваному інтервалі (див. рис.2).

За результатами дослідження встановлено (рис.3), що підвищення концентрації МА у реакційній масі на 5 % мас. сприяє підвищенню температури розм'якшення НПС на 5...7 К, а підвищення температури реакції на 20 К сприяє збільшенню температури розм'якшення смоли на 3...5 К. Підвищення

концентрації МА сприяє зростанню молекулярної маси смоли і становить: 690...940 для 433 К, 670...920 для 453 К і 620...870 для 473 К. Спостерігається також характерне для радикальної олігомеризації зменшення молекулярної маси НПС з підвищенням температури реакції.

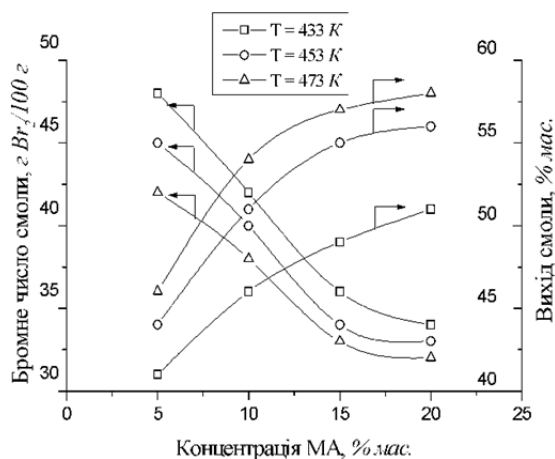


Рис. 2. Залежність бромного числа ( $\text{г Br}_2/100 \text{ г}$ ) та виходу НПС ( $\%$  мас.) від концентрації малеїнового ангідриду ( $\%$  мас.) при  $T = 433; 453; 473 \text{ К}$  та  $\tau = 6 \text{ год}$

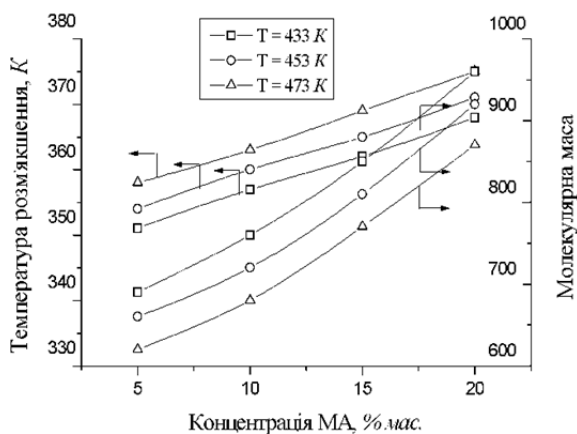


Рис. 3. Залежність температури розм'якшення ( $\text{К}$ ) та молекулярної маси НПС від концентрації малеїнового ангідриду ( $\%$  мас.) при  $T = 433; 453; 473 \text{ К}$  та  $\tau = 6 \text{ год}$

За результатами досліджень встановлено (табл.1), що збільшення концентрації МА в межах 5...20  $\%$  мас. та температури реакції в інтервалі 433...473 К сприяє підвищенню значення числа омилення НПС. Але при цьому погіршується показник кольору НПС, особливо при підвищенні температури реакції вище 453 К та концентрації МА вище 15  $\%$  мас.

Таблиця 1

**Залежність числа омилення НПС ( $\text{мг КОН/г}$ ) від концентрації МА ( $\%$  мас.) та температури реакції ( $\text{К}$ ). Тривалість реакції 6 год**

Температура, К	Концентрація МА, $\%$ мас.			
	5	10	15	20
433	43	83	127	163
453	46	91	132	170
473	48	93	135	173

Таблиця 2

**Залежність кольору НПС ( $\text{мг I}_2/100 \text{ см}^3$ ) від концентрації МА ( $\%$  мас.) та температури реакції ( $\text{К}$ ). Тривалість реакції 6 год**

Температура, К	Концентрація МА, $\%$ мас.			
	5	10	15	20
433	20	20...30	30	40
453	20...30	30	30	30...40
473	30	30...40	40	50

Визначено оптимальні умови реакції олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $\text{C}_9$  з МА: температура – 453 К, тривалість – 6 год., концентрація МА – 15  $\%$  мас. Одержана в оптимальних умовах НПС з виходом 55  $\%$  характеризується наступними показниками: температура розм'якшення 365 К, бромне число 35  $\text{г Br}_2/100 \text{ г}$ , колір 30  $\text{мг I}_2/100 \text{ см}^3$ , молекулярна маса 820, число омилення 132  $\text{мг КОН/г}$ .

За результатами хроматографічних досліджень розрахована конверсія ненасичених вуглеводнів фракції  $\text{C}_9$  РПП дизельного палива ( $\%$ ): стирол – 85, вінілтолуоли – 79, алілбензол – 75, метилстироли – 65, дициклопентадієн – 89, димери циклопентадієну та метилциклопентадієну – 67, інден – 45, метиліндени – 35. Конверсія малеїнового ангідриду становить 89  $\%$ .

Одержані НПС є перспективними компонентами композицій протикорозійних захисних покриттів на основі епоксидних смол.

**Експериментальна частина.** Для дослідження як сировину використовували фракцію  $\text{C}_9$  РПП дизельного палива (температура кипіння 422 – 473 К) з наступними характеристиками: густина 903  $\text{кг/м}^3$ ; молекулярна маса 111; ненасиченість (бромне число) 125  $\text{г Br}_2/100 \text{ г}$ ; колір 5  $\text{мг I}_2/100 \text{ см}^3$ . Вміст ненасичених сполук у фракції становить 53,2  $\%$  мас., зокрема алілбензолу 1,7; вінілтолуолів 5,2; стиролу 17,7; метилстиролів 0,4; індену 2,8; метилінденів 1,1, дициклопентадієну 15,9; димерів циклопентадієну та метилциклопентадієну 8,4.

Олігомеризацію фракції  $\text{C}_9$  здійснювали в ампулах об'ємом 100  $\text{см}^3$ , виготовлених із нержавіючої сталі, які термостатували при заданій температурі. Реакцію здійснювали в середовищі аргону в присутності ініціатора – пероксиду ди-трет-бутилу (ПДТБ), виробництва фірми «Akzo Nobel» (Нідерланди) із вмістом основного продукту не менше 99% (торгова назва Trigopox B). Перебіг реакції контролювали за зміною бромного числа та густини оліго-

меризату. Після завершення реакції дистиляцією (спочатку при атмосферному тиску до температури 463 К, відтак при залишковому тиску 3 гПа до температури 473 К) відганяли вуглеводні, які не прореагували, та одержували в кубі розплав нафтополімерної смоли.

Вихід НПС розраховували за відношенням маси смоли до маси сировини. Одержану НПС аналізували за наступними показниками: температура розм'якшення, бромне число, число омилення, молекулярна маса, колір. Дистилят аналізували хроматографічно (хроматограф фірми Carle Erba 4100 - 01 pH тип 3390А; детектор ДП; сталі капілярні колонки типу OV-1 з нерухою фазою сквалан; довжина колонки 100 м, діаметр 0,25 мм; газ-носії азот; температура колонки 323 - 398 К, температура випарника 493 К; об'єм проби 0,2 мкл).

**Висновки.** За результатами проведених досліджень олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива з малеїновим ангідридом, з використанням як ініціатора пероксиду дитрет-бутилу, встановлено основні закономірності реакції, вивчено вплив чинників на вихід і основні фізико-хімічні показники НПС та вибрано оптимальні умови реакції: температура реакції 453К, тривалість реакції 6 год., концентрація пероксиду дитрет-бутилу 1 % мас., концентрація малеїнового ангідриду 15 % мас.

#### Література

1. Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. - М.: Химия, 1999. - 302 с.
2. Zohuriaan-Mehr M.J. Petroleum Resins: An Overview / M.J.Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys. - 2000. - V. 40 (1). - P. 23-49.
3. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш. - М.: Химия, 1987. - 240 с.
4. Мокрий Є.М. Порівняльна оцінка одержання нафтополімерних смол ініційованою та термічною полімеризацією / Є.М. Мокрий, Б.О. Дзіняк, Б.І. Будзан // Доп. АН України. - 1993. - № 6. - С. 124-126.
5. Dzinyak B. Cooligomerization of C<sub>9</sub> fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides / B. Dzinyak // Chemistry & Chemical Technology. - 2014. - Vol. 8. - № 2. - P. 183-188.
6. Dzinyak B. Initiated by organic peroxides cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C<sub>5</sub> fraction - by-product of ethylene production / B. Dzinyak, S. Melnyk // Chemistry & Chemical Technology. - Vol. 10. - №2. - 2016. - P. 173-178.
7. Masashiro O. Nippon setchaku gakkaiishi / O. Masashiro // J. Adhes. Soc. Jap. - 1999. - Vol. 35. - № 9. - P. 405-409.
8. Chernaya A.N. Modification of petroleum polymer resin from C<sub>9</sub> fraction with maleic acid and application to protecting treatment of wood / A.N. Chernaya, O.N. Filimonova, S.S. Nikulin // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2007. - Vol. 80. - № 12. - P. 2169-2173.
9. Думский Ю.В. Синтез карбоксилсодержащей нефтеполимерной смолы на базе смолы иницированной олигомеризации / Ю.В. Думский, Г.Ф. Чередникова, В.В. Иволин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1999. - №4. - С. 23-25.
10. Кічура Д.Б. Застосування малеїнованих нафтополімерних смол у виробництві лакофарбових матеріалів / Д.Б. Кічура, Б.О. Дзіняк // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. - №1. - С.116-119.
11. Mokrij E.M. [Chemical modification of petroleum polymer resins with unsaturated dicarboxylic acid anhydrides](#) / E.M.Mokrij, B.O.Dzinyak, D.B.Kichura // Ukrainiskij Khimicheskij Zhurnal, 2002, 68(1-2), P. 54-58.
12. Bratychak M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. 12. Petroleum resins with hydroxyl groups / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Shyshchak, I. Romashko, W. Waclawek // Chemia i inzynieria ekologiczna. - 2007. - Vol.14. - №2. - P. 225-234.
13. Skibitskiy V. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. 4. Resins with carboxy groups / V. Skibitskiy, O. Grynshyn, M. Bratychak, W. Waclawek // Chemia i inzynieria ekologiczna. - 2004. - Vol.11. - №1. - P.41-51.
14. Bratychak M. Oligomers with epoxy groups based on the unsaturated C<sub>9</sub> fraction and compositions on their bases / M. Bratychak, W. Brostow, M. Gagin, O. Grynshyn // POLYCHAR-11: 11-th Annual Polychar World Forum on Advanced Materials, 7 - 10 January 2003: abstract. - Denton (USA), 2003. - P.48.

#### References

1. Dumsky Yu.V. Chemistry and technology of petroleum polymer resins / Yu.V. Dumsky, B.I. No, G.M. Butov. - M.: Khimiya, 1999. - 302 p.
2. Zohuriaan-Mehr M.J. Petroleum Resins: An Overview / M.J.Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys. - 2000. - V. 40 (1). - P. 23-49.
3. Mukhina T.N. Pyrolysis of hydrocarbon raw materials / T.N. Mukhina, N.L. Barabanov, S.E. Babash. - M.: Khimiya, 1987. - 240 p.
4. Mokrij E.M. Comparative evaluation of petroleum polymer resins by initiated and thermal polymerization / E.M. Mokrij, B.O. Dzinyak, B.I. Budzan // Dop. Academy of Sciences of Ukraine. - 1993. - № 6. - С. 124-126.
5. Dzinyak B. Cooligomerization of C<sub>9</sub> fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides / B. Dzinyak // Chemistry & Chemical Technology. - 2014. - Vol. 8. - № 2. - P. 183-188.
6. Dzinyak B. Initiated by organic peroxides cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C<sub>5</sub> fraction - by-product of ethylene production / B. Dzinyak, S. Melnyk // Chemistry & Chemical Technology. - Vol. 10. - №2. - 2016. - P. 173-178.
7. Masashiro O. Nippon setchaku gakkaiishi / O. Masashiro // J. Adhes. Soc. Jap. - 1999. - Vol. 35. - № 9. - P. 405-409.
8. Chernaya A.N. Modification of petroleum polymer resin from C<sub>9</sub> fraction with maleic acid and application to protecting treatment of wood / A.N. Chernaya, O.N. Filimonova, S.S. Nikulin // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2007. - Vol. 80. - № 12. - P. 2169-2173.
9. Dumsky Yu.V. Synthesis of carboxyl-containing petroleum polymer resin based on initiated oligomerization resin / Yu.V. Dumsky, G.F. Cherednikova, B.B. Ivolin // Oil refining and petrochemistry. - 1999. - №4. - С. 23-25.
10. Kichura D.B. Zastosuvannya maleynizovanykh naftopolimernykh smol u vyrobnytstvi lakofarbovykh

- materialiv / D.B. Kichura, B.O. Dzynyak // Voprosy khymyy u khymicheskoy tekhnolohyy. – 2005. – №1. – С.116–119.
11. Mokrij E.M. [Chemical modification of petroleum polymer resins with unsaturated dicarboxylic acid anhydrides/](#) E.M.Mokrij, B.O.Dzynyak, D.B.Kichura //Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal, 2002, 68(1-2), P. 54–58.
  12. Bratychak M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. 12. Petroleum resins with hydroxyl groups / M. Bratychak, O. Grynysyn, O. Shyshchak, I. Romashko, W. Waclawek // Chemia i inzynieria ekologichna. – 2007. – Vol.14. – №2. – P. 225–234.
  13. Skibitskiy V. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. 4. Resins with carboxy groups / V. Skibitskiy, O. Grynysyn, M. Bratychak, W. Waclawek // Chemia i inzynieria ekologichna. – 2004. – Vol.11. – №1. – P.41–51
  14. Bratychak M. Oligomers with epoxy groups based on the unsaturated C<sub>9</sub> fraction and compositions on their bases / M. Bratychak, W. Brostow, M. Gagin, O. Grynyszyn // POLYCHAR–11: 11–th Annual Polychar World Forum on Advanced Materials, 7 – 10 January 2003: abstract. – Denton (USA), 2003. – P.48.

**Dzynyak B.O., Kichura D.B., Subtelnyi R.O., Danyliv A.A. Study of Regularities of Oligomerization of Unsaturated Hydrocarbons of C<sub>9</sub> Fraction With Maleic Anhydride**

*The work is devoted to the preparation of oligomers (petroleum polymer resins) from unsaturated hydrocarbons of the C<sub>9</sub> fraction of liquid by-products of pyrolysis of diesel fuel of ethylene production modified with maleic anhydride. Compared with the modification of finished petroleum resins, this method is more technological. The main regularities of di-tert-butyl peroxide - initiated oligomerization of unsaturated hydrocarbons of C<sub>9</sub> fraction of liquid products of pyrolysis of diesel fuel with maleic anhydride are established. The nature of the influence of the main factors (temperature, reaction duration, concentration of initiator and modifying additive) on the yield and physicochemical characteristics of the obtained oligomers is clarified. The optimal technological parameters of the process of oligomerization of unsaturated hydrocarbons of fraction C<sub>9</sub> with maleic anhydride were selected: reaction temperature - 453 K, reaction duration - 6 hours, concentration of maleic anhydride – 15 % wt., concentration of di-tert-*

*butyl peroxide 1 % wt. Under optimal conditions, the obtained petroleum polymer resins with a yield of 55 %, which is characterized by the following indicators: softening temperature 365 K, bromine number 35 g Br<sub>2</sub> / 100 g, color 30 mg I<sub>2</sub> / 100 cm<sup>3</sup>, molecular weight 820, saponification number 132 mg KOH / g.*

*Under optimal reaction conditions, the conversion of maleic anhydride is 89%, and unsaturated hydrocarbons fraction C<sub>9</sub> (%): styrene - 85, vinyltoluene - 79, allylbenzene - 75, methylstyrene - 65, dicyclopentadiene - 89, dimers of cyclopentadiene and methylpentadiene - 67, inden – 45, methylinden - 35.*

*The obtained petroleum polymer resin is a promising component of compositions of anti-corrosion protective coatings based on epoxy resins.*

*Experimental data and theoretical assumptions presented in this paper are not only of scientific interest, but can also be used in the development of experimental-industrial plant designed to produce oligomers. The obtained results will be used for calculation of material balance and development of norms of a technological mode.*

**Keywords:** liquid pyrolysis products, C<sub>9</sub> fraction, hydrocarbons, peroxide, oligomerization, modification, petroleum polymer resin, maleic anhydride.

**Дзіняк Богдан Остапович** – д.т.н., професор, професор кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [bohdan.o.dziniak@lpnu.ua](mailto:bohdan.o.dziniak@lpnu.ua)

**Кічура Дарія Богданівна** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [dariia.b.kichura@lpnu.ua](mailto:dariia.b.kichura@lpnu.ua)

**Субтельний Роман Олександрович** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [roman.o.subtelnyi@lpnu.ua](mailto:roman.o.subtelnyi@lpnu.ua)

**Данилів Аріна Андріївна** – студент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [arina.danyliv.xt.2019@lpnu.ua](mailto:arina.danyliv.xt.2019@lpnu.ua)

Стаття подана 15.01.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-61-64>

УДК [629.45-592::621.313.12].001.5:001.891.5

## МОДЕЛЮВАННЯ АВАРІЙ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РИЗИКІВ ПРИ ЗБЕРІГАННІ ЗРІДЖЕНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ГАЗІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМНОГО КОМПЛЕКСУ «РІЗЕКС-2»

Король Д.Р., Грановський Е.О., Глікiна І.М., Глікiн М.А.

## MODELING OF ACCIDENTS AND RISK RESEARCH DURING STORAGE OF LIQUEFIED PETROLEUM GASES USING A SOFTWARE PACKAGE «RIZEX-2»

Korol D.R., Granovskiy E.O., Glikina I.M., Glikin M.A.

*У статті розглянуто питання щодо оцінки небезпеки, яка може виникнути при зберіганні зріджених вуглеводневих газів. Оцінку виникнення аварійних ситуацій, розвитку аварійних ситуацій та розміри вражаючих факторів, які потенційно можуть завдати шкоду людині, зроблено за допомогою програмного комплексу «Різекс-2». Виконано розрахунок ризику, вражаючих факторів різних сценаріїв розвитку аварійної ситуації.*

**Ключові слова:** ризик, СВГ, Різекс-2, полум'я, аварія, вражаючий фактор, ймовірність

**Вступ.** Для продуктів виробництва полімерів та інших органічних речовин, сировиною є зріджені вуглеводні гази, такі як етан, етилен, н-бутен та інші. Їх зберігання потребує особливих умов – спеціальний матеріал та особливі умови зберігання. Розповсюджена практика зберігання зріджених вуглеводних газів у шарових резервуарах, де, наприклад, етан та етилен зберігаються під тиском власних парів, а н-бутен – під азотною подушкою.

**Постановка проблеми.** При введенні в експлуатацію шарових резервуарів виникає задача контролю робочих параметрів в резервуарі та встановлення засобів захисту (засобів ПАЗ) для запобігання виникнення аварійної ситуації, бо, як відомо, аварії СВГ мають тяжкі наслідки як для людини, так і для екології. Можлива ситуація, коли матеріал, з якого виготовлений резервуар, може не відповідати певним вимогам з урахування особливості середовища. Як відомо, СВГ мають властивість скипати до мінусових температур, а це означає, що матеріал шарового резервуару по своїм властивостям повинен витримати такі температури. Задля виявлення надлишкових засобів захисту або тих, які потрібно додати ще на стадії проектування, та обґрунтування безпечної експлуатації шарових резервуарів, виконується оцінка ризику для людини та розрахунок

вражаючих факторів при виникненні аварійної ситуації на шарових резервуарах, з урахуванням особливостей конструкції резервуарів та засобів контролю і захисту, що на них передбачаються проектом.

**Мета статті.** Для прийняття рішення про безпеку людини при експлуатації шарових резервуарів СВГ потрібна кількісна оцінка ризику за допомогою існуючих програмних комплексів, одним з яких є комплекс «Різекс-2».

**Результати досліджень.** Кількісна оцінка ризику при експлуатації шарових резервуарів (у даному випадку розрахунки проводились для шарових резервуарів зберігання рідкого етану) згідно рекомендацій Наказу Міністерства праці та соціальної політики України № 637 [1,5,6].

Досвід експлуатації шарових резервуарів СВГ показує, що причинами виникнення аварій можуть бути розгерметизація різних частин апарату (корпусу резервуару, штуцерів, фланцевих з'єднань, помилки персоналу при експлуатації, зниження температури стінки резервуару менш ніж мінімально допустима та ін.) Розрахунок ймовірності виникнення аварійної ситуації на шаровому резервуарі зберігання етану виконувався за допомогою моделі програмного комплексу Різекс-2 «дерево відмов» [2,4], де наведені причинно-наслідкові зв'язки виникнення аварійної ситуації. Розрахунок ймовірності розвитку аварійної ситуації проводився за допомогою «дерева подій» [3]. Знаючи особливості конструкції резервуару та алгоритм роботи засобів КвПiА на шарових резервуарах, також використовуючи статистичні дані по відмові простих механізмів, ймовірності помилки робочого персоналу при експлуатації, була визначена ймовірність повного руйнування резервуару, що склала  $<10^{-6}$  на рік.

Дерево подій для аварійної ситуації зображено на рис. 2.

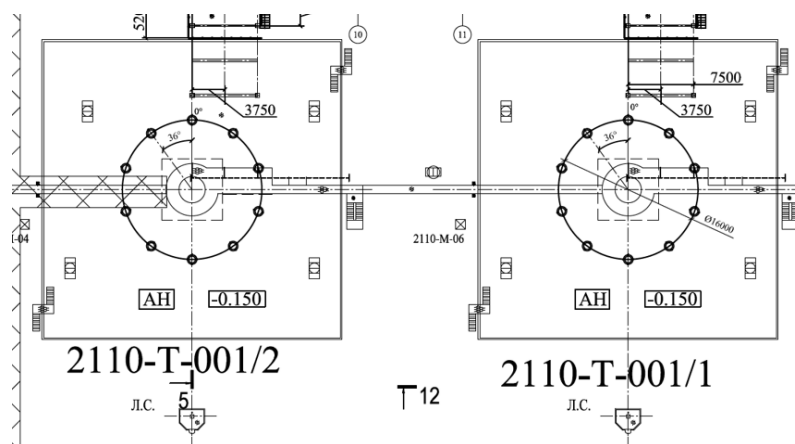
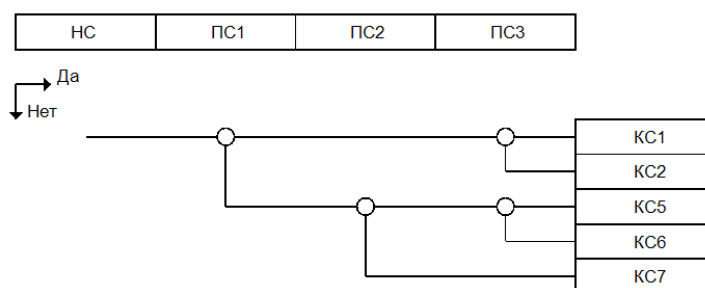


Рис. 1. Резервуари з рідким етаном, вид зверху на плані складу СВГ



НС - Руйнування резервуару 2110-T001/1, викид етану (0.0000007395)
ПС1 - миттєве займання ППС (0.2)
ПС2 - поява випадкового джерела запалювання (0.6)
ПС3 - система водяного зрошення включена (0.9)
КС1 - вогненна куля, пожежа протоки (1.331e-7)
КС2 - вогненна куля, пожежа протоки, тепловий вплив на сусідні об'єкти (1.479e-8)
КС5 - вибух, пожежа протоки (3.195e-7)
КС6 - вибух, пожежа протоки, тепловий вплив на сусідні об'єкти (3.55e-8)
КС7 - формування і поширення зони вибухонебезпечної загазованості (2.366e-7)

Рис. 2. Дерево подій для аварійної ситуації з шаровим резервуаром рідкого етану

Таблиця 1

## Ураження людей при вибуху

№ п/п	Найменування, позиція розглянутого обладнання	Найменування ініціюючої події аварії	Найменування результату аварії	Троtilовий еквівалент, т	Радіус зони ураження людей при вибуху, м		
					межа травмування, м	нижня межа смертельного ураження (> 1% ймовірність)	верхня межа смертельного ураження (> 99% ймовірність)
1	2	3	4	5	6	7	8
	Резервуар зберігання рідкого етану 2110-T-001/1,2	Руйнування резервуару зберігання рідкого етану 2110-T-001/1,2, викид рідкого етану в обвалування	вибух	2079203,54	1097	310	220

Таблиця 2

Ураження людей при утворенні вогненної кулі

№ п/п	Найменування, позиція розглянутого обладнання	Найменування ініціюючої події аварії	Найменування результату аварії	Час горіння, с	Радіус отримання опіків, м			
					III ступінь	II ступінь	I ступінь	більшій поріг
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Резервуар зберігання рідкого етану 2110-Т-001/1,2	Руйнування резервуару зберігання рідкого етану 2110-Т-001/1,2, викид рідкого етану в обвалування	вогненна куля	41,80	631	721	876	1001

Таблиця 3

Ураження людей при пожежі протоку

№ п/п	Найменування, позиція розглянутого обладнання	Найменування ініціюючої події аварії	Найменування результату аварії	Висота полум'я, м	Зона отримання опіків, м			
					III ступінь	II ступінь	I ступінь	більшій поріг
1	2	3	4	6	7	8	9	10
	Резервуар зберігання рідкого етану 2110-Т-001/1,2	Руйнування резервуару зберігання рідкого етану 2110-Т-001/1,2, викид рідкого етану в обвалування	пожежа протоку	42,68	167	177	182	187

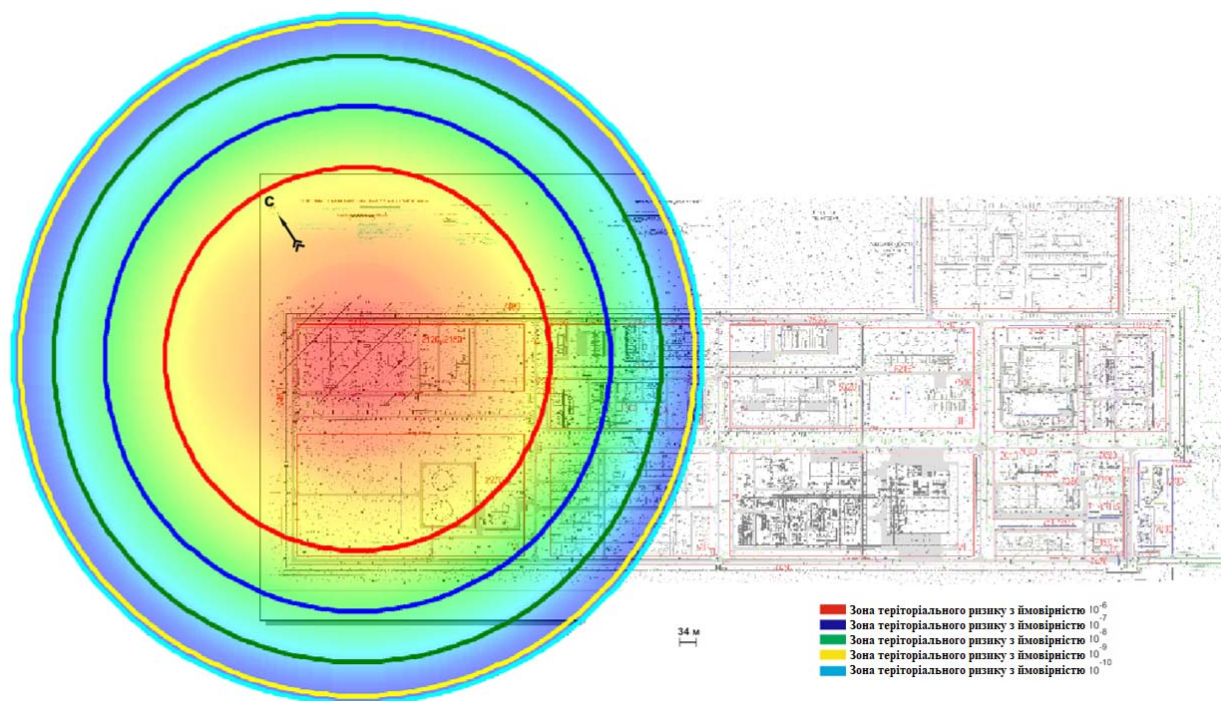


Рис. 3. Поле потенційного (територіального) ризику при експлуатації шарових резервуарів етану

Результати розрахунку зон ураження людей при вибуху наведені в таблиці 1.

Результати розрахунку зон ураження людей при утворенні вогненної кулі наведені в таблиці 2.

Результати розрахунку зон ураження людей при пожежі протоку наведені в таблиці 3.

Зона територіального ризику при експлуатації шарових резервуарів етану наведена на рис. 3

З рис. 3 видно, що область обслуговування шарових резервуарів обмежується зоною територіального ризику  $10^{-6}$ . З урахуванням рівномірного знаходження людини в зоні дії вражаючих факторів, індивідуальний ризик для персоналу, що обслуговує шарові резервуари, буде складати  $<10^{-6}$  на рік.

**Висновок.** Була проведена оцінка ризику експлуатації шарових резервуарів з етаном за допомогою програмного комплексу Різекс-2. Для кількісної

оцінки ймовірностей виникнення та розвитку аварії застосовувались такі моделі як «дерево відмов» та «дерево подій». Був проведений розрахунок вражаючих факторів та отримано поле територіального ризику. З нього можна зробити висновок про індивідуальний ризик та достатність мір захисту та контролю робочих параметрів, що передбачені проектом на шарові резервуари.

#### Л і т е р а т у р а

1. Про затвердження Методики визначення ризиків та їх прийнятних рівнів для декларування безпеки об'єктів підвищеної безпеки, Наказ № 637 від 04.12.2002
2. Е. Дж Хенлі, Х. Кумамото Надійність технічних систем та оцінка ризику. Переклад з англ. під ред. В.С. Сиромятнікова.
3. Probabilistic Risk Assessment, Procedures Guide for NASA Managers and Practitioners NASA
4. УДК.620.186.6 Причинно-следственный анализ аварий вертикальных стальных резервуаров. Кондрашова О.Г., Назарова М.Н.
5. ISO 31000 Risk management — Principles and guidelines
6. IEC/ ISO 31010 Risk management — Risk assessment techniques

#### R e f e r e n c e s

1. On approval of the Methodology for determining risks and their acceptable levels for declaring the safety of high-risk facilities, Order № 637 of 04.12.2002
2. E. J. Henley, H. Kumamoto Reliability of technical systems and risk assessment. Translation from English. ed. V.S. Syromyatnikov.
3. Probabilistic Risk Assessment, Procedures Guide for NASA Managers and Practitioners NASA
4. UDC.620.186.6 Causal analysis of accidents of vertical steel tanks. Kondrashova OG, Nazarova MNISO 31000 Risk management — Principles and guidelines
5. IEC/ ISO 31010 Risk management — Risk assessment techniques
6. IEC/ ISO 31010 Risk management — Risk assessment techniques

**Korol D.R., Granovskiy E. O., Glikina I.M., Glikin M.A. Modeling of accidents and risk research during storage of liquefied petroleum gases using a software package «rizex-2»**

*The article considered the issue of assessing the risk of exploitation of spherical reservoirs with liquefied petroleum gases. The main hazards that can arise when storing liquefied petroleum gases such as ethane, ethylene, butene in ball tanks are briefly described. Analyzed the existing international standards for risk management, as well as Nakaz No. 637. A brief analysis of the causes of accidents on spherical reservoirs is carried out using literature sources. A plan for the relocation of spherical reservoirs on the ground is presented The principle of analysis of chemical-technological systems has been studied, and with the help of a fault tree, cause-and-effect relationships have been built in case of equipment failures and the probability of complete destruction of a spherical reservoir has been found. The article also contains an event tree showing scenarios and probabilities of accidents. In the event trees, the probabilities of various intermediate events are given: the probability of instant ignition of the fuel-air mixture, the probability of an accidental ignition source on the territory of the enterprise, the probability of triggering the water irrigation system installed on the ball tanks to prevent the effect of a fire on other equipment of the liquefied gases park. The calculation of the damaging factors arising in an emergency was carried out, an assessment was made of the areas of injury to personnel during explosions, the radii of burns during a strait fire and when a fireball occurs. The article presents the field of territorial risk during the operation of ethane ball tanks. In the figure, the zones of territorial risk are highlighted in different colors, reflecting the boundaries of the likelihood of the implementation of damaging factors at a certain point in the terrain. According to the zones of territorial risk, conclusions were drawn about the individual risk of human death in the zone of action of damaging factors. Based on the numerical values of the individual risk, a decision was made on the safety of the tank operation and on the sufficiency of the protection measures and control of operating parameters provided for by the project.*

**Keywords:** risk, LPG, Rizex-2, flame, accident, striking factor, probability

**Король Данило Романович** – аспірант кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк), korol.danila@gmail.com

**Грановський Едуард Олексійович** – к.т.н., генеральний директор, ТОВ Науковий центр вивчення ризиків «Різікон»

**Глікіна Ірина Маратівна** – д.т.н., професор, професор кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк), irene555@i.ua

**Глікін Марат Аронович** – д.т.н., професор, професор кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк).

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-65-68>

УДК: 66.097.3-039.7

## ВИДІЛЕННЯ ПРОДУКТУ РЕАКЦІЇ У ПРОЦЕСІ КАТАЛІТИЧНОЇ ГІДРАТАЦІЇ АЦЕТИЛЕНУ

Кохан І.В., Кудрявцев С.О.

## THE ISOLATION OF THE REACTION'S PRODUCT FOR THE PROCESS OF CATALYTIC HYDRATION OF ACETYLENE

Kokhan I.V., Kudriavtsev S.O.

*У статті проводиться опис колони, яка застосовується для виділення етанолу, який є продуктом реакції в процесі каталітичної гідратації ацетилену. Зазначена колона використовується в технологічному процесі одержання етанолу за допомогою гомогенного металокомплексного каталізу. Застосування металокомплексного каталізу дозволяє проводити процес в достатньо м'яких умовах, при атмосферному тиску та при невеликому нагріві. Також виключається використання органічних розчинників що дозволяє проводити такий процес за принципами Зеленої хімії. Але в процесах, в яких застосовується гомогенний каталіз стають актуальними технологічні процеси, пов'язані із виділенням продуктів реакції. Саме така задача є актуальною й для процесу каталітичної гідратації ацетилену. Процес та колона виділення продукту реакції, що описується в цій статті призначені саме для вирішення зазначених задач.*

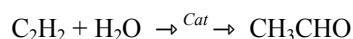
**Ключові слова:** гомогенний металокомплексний каталіз, каталітична гідратація ацетилену, ацетилен, ацетальдегід, колонна виділення продукту реакції, абсорбція, десорбція.

Процеси із застосуванням гомогенного металокомплексного каталізу з кожним роком стають все більш застосовуваними в хімічній інженерії. Зростання популярності таких процесів зумовлено декількома чинниками, а саме, високим ступенем конверсії, низькими значеннями тиску та температури під час проведення таких процесів, екологічними перевагами. Крім того, більшість процесів, що проводяться із застосуванням гомогенного металокомплексного каталізу не потребують застосування органічних розчинників, а отже, при застосуванні водорозчинних гомогенних каталізаторів в якості розчинника може бути успішно застосована вода. Таким чином досягається висока екологічність процесу, який в такому випадку може бути віднесений до Зеленої хімії.

В той же час, при застосуванні гомогенних каталізаторів виникає й ціла низка додаткових технологічних задач, пов'язаних із розчинною природою гомогенного каталізатора. Серед головних задач слід зазначити дві наступні: ускладнення виділення продукту реакції, та необхідність утримувати каталізатор в реакційній масі, тобто запобігання плинну каталізатора разом із продуктами реакції. Саме вирішення зазначених питань, для процесу каталітичної гідратації ацетилену, й розглядається в цій публікації.

Колона виділення продукту реакції для процесу каталітичної гідратації ацетилену застосовується разом із газорідним реактором [1] для процесу каталітичної гідратації ацетилену, в установці дослідження каталітичної гідратації ацетилену із застосуванням гомогенного металокомплексного каталізатора [2].

Перед тим, як розглянути власно процес виділення продукту реакції, розглянемо процес каталітичної гідратації ацетилену із використанням гомогенних металокомплексних каталізаторів. Хімічна реакція цього процесу має наступний вигляд:



Тобто ми бачимо, що технологічно, процес може бути здійснений барботуванням газу ацетилену крізь шар води в газорідному реакторі.

Розглянемо цей процес більш детально. Попередньо, в воді, розчиняється достатньо невелика кількість гомогенного металокомплексного каталізатора, та, додатково додається в невеликій кількості сокаталізатор. Приблизна кількість каталізатора може становити 0,2 мольних відсотка. Складена зазначеним чином реакційна суміш нагрівається до температури 60 - 70 °С, після чого крізь реакційну суміш починає барботуватись ацетилен. Реакція проходить при нормальному тиску.

Власно реакція гідратації проходить на каталізаторі, розчиненому в воді. А оскільки ацетилен так само розчиняється у воді, то саме у водній фазі й відбувається цільовий хімічний процес утворення продукту реакції, етанолу.

Апаратурно процес каталітичної гідратації ацетилена проводиться у газорідинному реакторі. В той же час, слід зазначити, що ацетилен, який пробарботував крізь реакційну суміш, але не прореагував із водою, відводиться із газорідинного реактора та направляється на рециркуляцію.

Розглянемо тепер процес відведення із реакційної маси продукту реакції, а саме, етанолу. Етаналь або оцтовий альдегід це безбарвна рідина з різким задушливим запахом, при розбавленні водою набуває фруктового запаху, та має фізичні властивості, наведені в таблиці.

Для успішного виділення етанолу із реакційної маси, будемо використовувати такі його властивості, як розчинність у воді й низьку температуру кипіння, а саме 20,16 °С.

Власне основний процес, каталітична гідратація ацетилену, відбувається у газорідинному реакторі за температури 60 - 65 °С. Оскільки реакція відбувається за нормального тиску, то утворюваний продукт реакції, етаналь, безпосередньо після утворення буде випаровуватись із реакційної маси, оскільки його температура кипіння є 20,16 °С, тобто значно нижча за температуру проведення реакції, 60 - 65 °С.

Таблиця 1

#### Головні фізичні властивості етанолу

Властивість	Значення
Густина	0,784 г/см <sup>3</sup>
T <sub>пл.</sub>	-123,37 °С
T <sub>кип.</sub>	20,16 °С
Тиск насиченої пари	279,4 кПа (50 °С)
Кислотність (рКа)	13,57
Показник заломлення (nD)	1,33113
В'язкість	0,02456 мПа • с (15 °С)

Газова суміш етанолу та непрореагувавший ацетилен відводяться із реактора в колону виділення продукту. В цій колоні постійно підтримується необхідний рівень крижаної води, через яку барботується газова суміш, яка й поглинає етаналь. В той же час ацетилен пробарботувавши скрізь цю крижану воду в колоні виділення виходить із верхньої її частини та направляється на рециркуляцію, тобто заново вводиться в реакцію каталітичної гідратації.

З метою підвищення поглинання етанолу водою, та в той же час із метою підтримання необхідної низької температури води, забезпечується циркуляція поглинаючої води в колонні. Таким чином вода, насичена етаналем, відводиться з нижньої частини колони й направляється на ректифікацію для остаточного його виділення шляхом ректифікації.

Очищена й охолоджена вода знову подається в колону виділення продукту реакції в нижню її частину. Таким чином й відбувається постійна циркуляція води та постійне поглинання та відведення продукту реакції.

Додатково необхідно зупинитись на питанні виділення та забезпечення рециркуляції гомогенного каталізатора. В багатьох процесах, в яких застосовуються такі каталізатори, це питання є нагальним. Це зумовлене тим, що у випадках, коли температура кипіння розчинника, в якому саме є розчинений гомогенний каталізатор, нижча, або дорівнює температурі кипіння продукту реакції, то саме в таких випадках виникає проблема пов'язана із тим, що разом із продуктом реакції до колони відведення продукту реакції потрапляє разом із продуктом й каталізатор. Такі випадки потребують додатково організації виділення продукту та забезпечення рециркуляції гомогенного каталізатора. Але в нашому випадку температура кипіння продукту реакції, а саме етанолу складає 20,16 °С, в той же час температура розчинника для нашого каталізатора - води (а саме вода в нашому процесі виступає не тільки як реагент, а й як розчинник), складає 100 °С, при цьому температура реакційної маси в реакторі, як зазначалося вище не перевищує 65 °С, а отже такий розбіг температур кипіння й така температура реакції, унеможлиблює винос каталізатору із реактора, що є перевагою запропонованого автором процесу.

Розглянувши технологічний процес виділення продукту реакції, опишемо його апаратне оформлення.

Корпус колони, складається із двох фланців та обечайки. Обечайка виконана у вигляді зварної конструкції із сталі 12Х18Н10Т товщиною 3 мм. Верхній й нижній фланці також виконані із сталі 12Х18Н10Т та мають товщину 5 мм. Кожен із фланців має шість отворів для кріплення кришок. Колона має наступні геометричні розміри: внутрішній діаметр складає 150 мм, висота корпусу по внутрішнім поверхням кришок складає 260 мм. Таким чином повний внутрішній об'єм колони складає 4,6 л. Оскільки під час роботи колони заповнюється на дві третини, то її робочий об'єм складає 3 л.

Конструктивні елементи колони з'єднані із застосуванням аргонового зварювання. Фотографія корпусу колони наведена на рисунку 1.

Верхня кришка технологічно кріпиться до відповідного фланцю шістьма болтами М6 із закрутками, що дозволяє легко знімати кришки та виконувати технічне обслуговування колони. Для ущільнення застосовується сіліконова прокладка. Верхня кришка має три штуцери, до першого із котрих приварена підвідна труба, через яку у об'єм крижаної води подається газ-етаналь. Другий штуцер призначений для відводу непрореагувавшего газу ацетилену. Третій штуцер призначений для занурення у об'єм води виміральної термопари.



Рис. 1. Загальний вигляд корпусу колони виділення продукту реакції процесу каталітичної гідратації ацетилену

Нижня кришка технологічно також кріпиться до відповідного фланцю шістьма болтами із закрутками, для ущільнення також застосовується силіконова прокладка. Нижня кришка має два штуцери, що призначені для забезпечення циркуляції крижаної води. Інтенсивність циркуляції води залежить від значень температури, яка вимірюється термopарою.

Арматурне оформлення, та внутрішня гідродинамічна обстановка колони виділення продукту реакції, показані на Рисунку 2 (для більшої наглядності металевий корпус замінено прозорим).

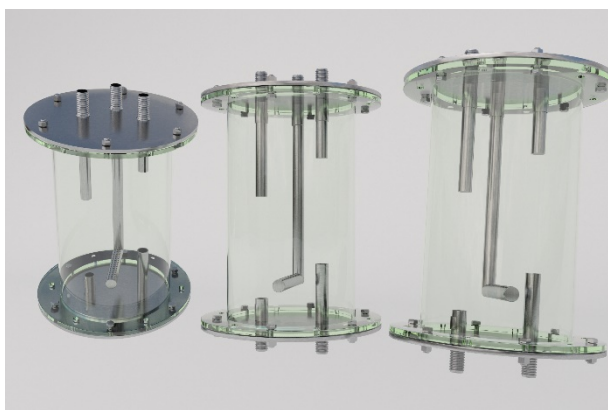


Рис. 2. Колонa виділення продукту реакції, арматурне оформлення та внутрішня гідродинамічна обстановка (для більшої наглядності металевий корпус замінено прозорим)

Додатково слід зазначити наступні переваги запропонованої конструкції колони виділення продукту реакції. Оскільки колонa є частиною установки, яка складається також із газорідного реактору, важливою властивістю застосовуваних в установці апаратів є уніфікація всіх її частин. Зокрема уніфікованими за конструкцією є такі частини апаратів як

верхні й нижні кришки, штуцери й корпуса. Всі фланцеві з'єднання є в цілому взаємозамінними. Широке застосування уніфікації дозволяє використовувати апарати розглянутої установки для складання різноманітних технологічних схем як для проведення досліджень, пов'язаних із вивченням гомогенного каталізу, так й для дослідного виробництва продуктів, зокрема альдегідів та кетонів у невеликій кількості.

Розглянутий в публікації процес виділення продукту реакції при каталітичній гідратації ацетилену є досить типовим для багатьох процесів, що проводяться із застосуванням гомогенного каталізу, а отже може бути широко застосованим у багатьох сучасних індустріальних процесах в яких застосовується такий вид каталізу. Слід зазначити, що основним завданням щодо вдосконалення сучасних процесів є створення нових, високоелективних, стійких і економічно вигідних гомогенних каталізаторів для проведення індустріальних процесів в найбільш м'яких умовах та розробка нових процесів на основі таких каталізаторів. Роботи, щодо створення таких процесів із застосуванням металокомплексного каталізу в даний час ведуться на факультеті Хімічної інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (Україна, м. Северодонецьк).

#### Література

1. Кохан І.В., Газорідний реактор для процесів в яких застосовуються гомогенні металокомплексні каталізатори. Технологія-2019, Матеріали XXII міжнародної науково-технічної конференції, м. Северодонецьк
2. Кохан І.В., Лабораторна установка для дослідження каталітичної гідратації ацетилену із застосуванням гомогенного металокомплексного каталізатора. Технологія-2020, Матеріали XXIII міжнародної науково-технічної конференції, м. Северодонецьк
3. Праусниц Дж., Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Химия, Л., 1982
4. Перри, Джон Г., Справочник инженера-химика, в 2т., пер. с 4-го англ. изд., под общ. ред. акад. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. - Л., Химия, 1969
5. Piet W.N.M. van Leeuwen / Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. // Springer. - 2005. ISBN 1-4020-3176-9
6. Ньюлэнд Ю., Фогт Р., Химия Ацетиленa, М., Государственное издательство иностранной литературы, под. ред. и с доп. чл.-корр. АН СССР проф. А. Л. Петрова, 1947
7. Домашнев А.Д. Конструирование и расчет химических аппаратов, М., МАШГИЗ, 1961;

#### References

1. Ivan Kokhan, Gas-liquid reactor for processes with homogeneous metal complex catalysts. Technology-2019, Proceedings of the XXII International Scientific and Technical Conference, Severodonetsk
2. Ivan Kokhan, Laboratory installation for the study of catalytic hydration of acetylene using a homogeneous metal complex catalyst. Technology-2020, Proceedings of

the XXIII International Scientific and Technical Conference, Severodonetsk

3. Robert C. Ried, John M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, The properties of gases and liquids, Third Edition, McGraw - Hill Book Company, 1977
4. John H. Perry, chemical engineers' handbook, Fourth Edition, McGraw - Hill Book Company, 1963
5. Piet W.N.M. van Leeuwen / Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. // Springer. - 2005. ISBN 1-4020-3176-9
6. Julius A. Nieuwland, Richard R. Vogt, The Chemistry of Acetylene, Reinhold Publishing Corporation, 1st edition, 1945
7. Domashnev A.D., Design and calculation of chemical vessels, M., MASHGIZ, 1961;

**Kokhan I.V., Kudriavtsev S.O. The isolation of the reaction's product for the process of catalytic hydration of acetylene.**

*This article describes the column used to isolate ethanal, which is the reaction product in the process of catalytic hydration of acetylene. This column is used in the chemical engineering process of ethanal production by homogeneous metal complex catalysis. The use of metal complex catalysis allows to carry out the process in rather mild conditions, at atmospheric pressure and at a small heating in the range of 70 - 80°C. Also, when using this type of catalyst, the use of organic solvents is excluded, which allows to carry out such a process according to the principles of Green Chemistry. But at the same time, in the processes in which homogeneous catalysis is applied, chemical engineers face a new series of problems inherent in this type of catalysts. In particular, for the homogeneous metal complex catalyst the technological processes connected with allocation of reaction products become the most actual. Since, in the process of catalytic hydration of acetylene, for which the proposed process of product isolation was developed, the catalyst, one of the reagents (water), and the reaction product, ethanal (during formation), are in the*

*liquid phase. The difference between the reaction temperature of 70 - 80°C and the boiling point of ethanal which is 20°C, prevents flow of the catalyst from the reactor to the product separation column. At the same time, due to the presence of cooled, ice water in the column of the reaction product, there is an absorption of ethanal by water. Due to the circulation of the absorbent, ice water, the efficiency of the absorption process is ensured. Subsequently, the separation of ethanal from the absorbent occurs by distillation. It should be noted that the heating of the absorbent during distillation will be negligible, up to the boiling point of ethanal, namely up to 20°C, and therefore the rectification will take place under fairly mild conditions. Thus, the ways of solving problems that become relevant when using homogeneous metal complex catalysis in the process of catalytic hydration of acetylene are considered in this article. The process and the separation column of the reaction product described in this article allow to solve these problems and to implement an effective separation of the reaction product, ethanal, while simultaneously preventing the flow of the homogeneous metal complex catalyst from the reaction mass.*

**Keywords:** homogeneous metal complex catalysis, catalytic hydration of acetylene, acetylene, ethanal, column for separation of the reaction product, absorption, desorption.

**Кохан Іван Валентинович** – аспірант кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), e-mail ivan.v.kokhan@gmail.com

**Кудрявцев Сергій Олександрович** – к.т.н., доцент, декан факультету інженерії, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), e-mail sergeykudryavtsevsnu@gmail.com

Стаття подана: 15.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-69-74>

УДК 661.5

## ПРО ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ВОДОПІДГОТОВКИ В ЯКОСТІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА МІНЕРАЛЬНИХ, ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБРІВ

Кузенна А.О., Канарова К.І., Корчуганова О.М.

## ON THE USE OF WATER TREATMENT WASTE AS A SECONDARY RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF MINERAL, ORGAНО-MINERAL AND ORGANIC FERTILIZERS

Kuzenna A.O., Kanarova K.I., Korchuganova O.M.

*Розробка нових ефективних добрив останнім часом є одним з актуальних напрямків розвитку агрохімії. Водночас, зменшення кількості накопичених відходів, озеленення технології виробництва, відповідає цілям сталого розвитку. Метою роботи було встановлення можливості комплексного використання відходів водопідготовки, які є одним з видів багатотоннажних відходів промисловості. В статті розглянуто потенціальні можливості використання відходів водопідготовки в ефективні органо-мінеральні добрива, розглядаються можливості використання всіх складових відходів.*

**Ключові слова:** органічні добрива, мінеральні добрива, органо-мінеральні добрива, гумінові кислоти, фульвокислоти, відходи водопідготовки, сировина.

**Вступ.** Активна обробка земельних наділів з часом виснажує навіть самий родючий ґрунт, ці дії негативно позначається на обсязі та якості врожаю. Щоб заповнити дефіцит корисних речовин застосовують органічні і мінеральні добрива, яким властиві різні достоїнства і недоліки.

Органіка в чистому вигляді екологічна і майже нешкідлива, але незбалансована за складом. З цієї причини легко помилитися з дозуванням, отримавши нейтральний або негативний ефект. Мінеральні добрива випускаються хімічними підприємствами з урахуванням потреб культур і сезонності внесення, і також вимагають точного дотримання дозування. Їх надлишок й недотримання термінів застосування призводить до підвищеного вмісту небажаних речовин в плодово-ягідній продукції. У органо-мінерального добрива є краще від зазначених вище властивості. Це гуміновий склад з повним комплексом елементів, необхідних рослинам.

Органо-мінеральні добрива (ОМД) - це високоякісні і високоефективні добрива, що поєднують в

собі органічні та неорганічні елементи живлення в одній гранулі, що дозволяє отримати набагато більший агрохімічний ефект в порівнянні з їх роздільним застосуванням за рахунок збалансованого споживання рослинами макро- і мікроелементів. ОМД містять в своєму складі гумінові сполуки, які є не тільки стимуляторами, а й сприяють підвищенню вмісту гумусу в ґрунті, активізують діяльність ґрунтових мікроорганізмів, поліпшують водний і повітряний режим ґрунту, структурують її.

Важливим напрямком цього врегулювання є розрахунок оптимальних варіантів залучення цінних відходів діяльності людини в якості вторинної сировини, зокрема в сільськогосподарському виробництві [1]

На основі вторинної сировини можливе отримання добрив пролонгованої дії на структуру субстрату. Такі добрива створюються через оптимізацію технології отримання і широкого застосування органо-мінеральних компостів, здатних зберігати ґрунтову родючість до 4-5 років [2].

**Постановка проблеми.** Останнім часом є велика кількість наукових робіт, присвячених застосуванню і оптимізації використання відходів різних виробництв в сільському господарстві [3-7]. У зв'язку з цим вивчення можливості застосування, як промислових, так і сільськогосподарських відходів, як вторинної сировини вельми актуально.

Тож ознайомившись з великою кількістю різних статей, доповідей і презентацій, де описується використання і органічних, і мінеральних і органо-мінеральних добрив, постала задача зробити не великий огляд на основні компоненти із яких виробляються ці самі добрива.

**Види мінеральних, органічних та органо-мінеральних добрив.** 1. До органічних добрив від-

носять гній, пташиний послід, компост, деревну тирсу, стружку і зелені добрива. Такі добрива покращують фізичні властивості і структуру ґрунту, її повітряний і водний режими, збагачують ґрунт легко-розчинними поживними речовинами і перегноєм, а також є джерелом їжі та енергії для ґрунтових мікроорганізмів. Живильні речовини органічних добрив легко доступні рослинам після їх мінералізації [8].

Найпоширенішим органічним добривом вважається гній. Він містить у великій кількості мікроорганізми, які допомагають забезпечити розкладання органічної речовини на окремі, легкозасвоювані рослинами елементи. Також гній містить кобальт, мідь, молібден, бор і марганець.

Гумінові кислоти – група темно-фарбованих гумусових кислот, розчинних в лугах і нерозчинних у кислотах.

Гумінові кислоти – складна суміш високомолекулярних природних органічних сполук, що утворюються при розкладанні відмерлих рослин і їх подальшої т. з. гуміфікації (біохімічного перетворення продуктів розкладання органічних залишків в гумус за участю мікроорганізмів, води і кисню). У сухому стані – неплавкий аморфний темно-бурий порошок-подібний продукт. Гумінові кислоти входять до складу органічної маси торфу, вугілля, деяких ґрунтів і лігносульфонату (побічний продукт переробки деревини), звідки вилучаються обробкою слабкими водними розчинами лугів

Пташиний послід містить більше поживних елементів, ніж гній, що дозволяє зменшити кількість підгодівлі. У ньому знаходяться всі основні поживні речовини, необхідні для рослин, але в значно більшій кількості, ніж в гної.

Компост забезпечує ґрунт поживними речовинами. Його можна приготувати з різних органічних відходів, тобто з сухого листя, тирси, бадилля, ставкового мулу і багато чого іншого. У компост нерідко додають гній, пташиний послід і торф.

Деревинну тирсу і стружку застосовують, в основному, для подання землі рихлості. Ці добрива дуже сухі і поглинають азот, тому перед їх внесенням необхідно полити ґрунт розчином курячого посліду або сечовини.

Зелені добрива складаються з подрібнених однорічних бобових рослин, скошених в період цвітіння. Їх застосовують для окультурення землі з закапуванням в землю. Ця підгодівля покращує шар підґрунтя і насичує його азотом і іншими елементами.

Окрім основних елементів, що застосовують для отримання добрив, є і допоміжні.

Торф, є накопиченням частково гнилої рослинності або органічної речовини, яке є унікальним для природних зон. Є поліелектролітичним і володіє високою іонообмінною здатністю завдяки окисленого лігніну. Він збільшує вміст гумусу в ґрунті і покращує її структуру. Темний колір торфу сприяє поглинанню тепла та швидкого прогріву ґрунту. Розріз-

няють торф верховий – характеризується слабким рівнем розкладання рослинних залишків і високою кислотністю; низинний – з високим ступенем розкладання і меншою кислотністю і перехідною – займає проміжне положення між верхівковим і низинним.

Глауконіт – це природний мінерал, колишнього океану, що видобувається з дна древнього океану. Зелений пісок є багатим джерелом заліза, калію і магнію. Всі ці компоненти важливі для гарного здоров'я рослин.

Кокосове волокно, давно користується популярністю серед виробників гідропонних рослин завдяки своїй затримці води, профілактиці грибкових захворювань, а також своєї підтримуючої корінь структури, функціонує подібно сфагновому моху.

Цеоліт – натуральний мінерал клиноптилоліт. Високоєфективний природний сорбент. Він володіє іонообмінні властивості.

Біочар, деревне вугілля. Є стабільним твердою речовиною, багатою вуглецем і може зберігатися в ґрунті протягом тисяч років. Самостійно біочар може підвищити родючість кислих ґрунтів (ґрунту з низьким рН), підвищити продуктивність сільського господарства і забезпечити захист від деяких листяних і ґрунтових захворювань.

Трепел (Diatomaceous earth) - це природна м'яка кремніста осадова порода, яка легко розсипається в дрібний світлий порошок. Він має розмір часток в діапазоні від менш 3 мкм до більш 1 мм, але зазвичай від 10 до 200 мкм. Багатий двоокисом кремнію.

2. Мінеральними добривами називають неорганічні речовини, що зазвичай виробляються хімічною промисловістю з природної сировини та продуктів хімічної промисловості. Розрізняють прості та комплексні мінеральні добрива. Перші містять один цінний для ґрунту елемент (калій, фосфор або азот), другі – від двох елементів. За наявності елемента підгодівлі ділять на калійні (К), фосфорні (Р), азотні (N), комплексні (NPK), а також мікродобрива, які містять мікроелементи (Cu, B, S тощо).

Азот (N) відповідає за зростання, формування листя. Якість плодів безпосередньо залежить від насиченості рослин азотом.

Фосфор (P) Нормальне фосфорне харчування підсилює приплив поживних речовин в плоди рослин, збільшує їх цукристість, покращує смак.

Калій (K) регулює процеси утворення і перетворення вуглеводів і білків, впливає на здатність рослин до фотосинтезу, стійкість до грибкових захворювань і несприятливих кліматичних умов.

Якщо добриво має маркування NPK, значить там знаходяться всі три поживних елементи. Найчастіше, добрива містять один елемент і називаються азотними, фосфорними або калійними. Якщо добриво містить два і більше поживних елемента, воно вважається комплексним.

Такі добрива ще називають прямими, вони живлять рослини за рахунок насичення ґрунту корисними речовинами. Окрім них, ще використовують

непрямі добрива з метою нейтралізації або розкислення ґрунту, серед них доломіт, вапняк, гідросульфат натрію [9] та ін.

Азотні добрива. Азотні добрива поділяють на: аміачні (рідкий аміак, аміачна вода), амонійні (сульфат амонію, хлористий амоній), нітратні (натрієва, кальцієва селітри), амонійно-нітратні (аміачна селітра) і амідні (сечовина, ціанамід кальцію). Всі азотні добрива добре розчинні в воді, зазвичай вносяться в ґрунт весною.

Фосфорні добрива. Фосфорні добрива отримують з апатитів, фосфоритів, віваніту і відходів металургійної промисловості – томасшлак, фосфатшлак. Фосфорні добрива поділяють на: розчинні у воді (суперфосфат простий і подвійний), не розчинні у воді, але розчинні в слабких кислотах (преципітат, томасшлак) і важкорозчинні у воді, але розчинні в слабких кислотах (фосфоритне борошно). Водорозчинні добрива застосовують на всіх типах ґрунтів, під всі культури. Напіврозчинні - в залежності від типу ґрунтів - на кислих ґрунтах дія їх може бути сильніше (томасшлак, термофосфати), ніж суперфосфатів. Важкорозчинні ефективні на кислих ґрунтах на вилужених, деградованих чорноземах.

Ефективність фосфорних добрив зростає при оптимальному вмісті азоту і калію в ґрунті, а також при внесенні мікроелементів. При внесенні гною дози фосфорних добрив необхідно зменшувати в половину.

Калійні добрива. Як калійні добрива використовують збагачені копалини руди, що містять розчинні калійні солі.

Калійні добрива підрозділяють на сирі калійні солі – виготовляються шляхом подрібнення природних мінералів (сильвініт, каїніт) і концентровані – виготовляються в заводських умовах (хлористий калій, сульфат калію, 30-40% -ні калійні солі, поташ, калімагнезія).

Комплексні добрива. Вони бувають азотно-фосфорні, азотно-калійні, азотно-фосфорно-калійні. У цих добривах мало баласту або він зовсім відсутній, концентрація елементів живлення дуже висока. Комплексні добрива є найбільш поширеними, вони містять два і більше елементів живлення і підрозділяються на складні - отримують при хімічній взаємодії вихідних компонентів (амофос, діаммофос, калійна селітра), складно-змішані - виробляються з простих або складних добрив, але з додаванням в процесі виготовлення фосфорної або сірчаної кислот з подальшою нейтралізацією (нітрофоска, нітроамофос) і змішані або тукоsumіші - продукт механічного змішування готових простих і складних добрив.

При використанні комплексних добрив треба враховувати їх склад і потреби культури. Всі ці добрива містять різні процентні співвідношення мінеральних елементів. Якщо рослинам не вистачає якогось певного елемента, можна змінити склад, додавши в нього прості форми азоту, фосфору і калію до потрібного співвідношення.

3. Органо-мінеральні добрива. При одночасному використанні органічних і мінеральних добрив збільшується ефективність дії як органічних, так і мінеральних компонентів. Це призводить до поліпшення фізичних властивостей ґрунту, збільшення запасу поживних елементів і гумусу, в результаті чого поліпшується якість і збільшується врожайність культур. При цьому мінеральними добривами можна регулювати співвідношення елементів живлення і компенсувати їх дефіцит в органічних добривах.

Органо-мінеральні добрива – гумінові добрива, що складаються з органічної речовини і пов'язаних з ним хімічно або адсорбційно мінеральних сполук. Отримують ці добрива обробкою гумінових кислот або містять їх матеріалів (торф, буре вугілля, мули, сланці, перегній) аміаком, аміачними розчинами фосфатів, фосфорною кислотою, калійними солями. Органо-мінеральні добрива мають різні склад і найменування: гумофос, гумофоска, торфоаміачні добрива (ТАУ), торфо-мінерально-аміачні добрива (ТМАУ), гумати натрію і амонію та інші. Вони бувають у вигляді гранул, таблеток, сипучих і рідких сумішей.

Кожне органо-мінеральне добриво, яке виробляють у сучасності – це комплекс корисних макро- і мікроелементів. Існує кілька різновидів:

а) Монодобрива. В їх основі - хелатні сполуки цинку, міді, заліза або інших металів. Застосовуються при виявленому дефіциті конкретного елемента.

б) Комплексні органо-мінеральні добрива. Це повноцінний живильний комплекс для листової і кореневого підживлення.

в) НРК з мікроелементами - традиційний комплекс з невеликим об'ємом мікроелементів для корекції харчування.

г) Органо-мінеральні добрива з мікроелементами і біологічно активними компонентами. Являють собою хелатні сполуки з органікою. Швидко усувають дефіцит харчування. Не викликають опіків при контакті із зеленою частиною і корінням рослини [10].

В даний час найбільш широко розповсюджені добрива наведені в таблиці.

4. Ще однією із відомих груп добрив є мікродобрива.

Мікродобрива - це добрива, які містять в своєму складі мікроелементи, які рослини споживають в невеликих кількостях. Вони бувають мідні, марганцеві, цинкові, борні, кобальтові та інші, а також полімікродобрива, що містять два і більше мікроелементів. Вони допомагають боротися з грибними хворобами. Вносять їх в дуже малій кількості.

Науково обґрунтовано і доведено на практиці, що органо-мінеральні добрива мають високу агрохімічну ефективність та мобілізуючу здатність щодо незасвоєваних фосфатів, мають в своєму складі стимулятори росту рослин, забезпечують ефективнішу позиційну доступність до рослин елементів

живлення, істотно впливають на приріст урожаю і якість продукції.

Таблиця

## Склад і застосування органо-мінеральних добрив

Добриво	Під які культури	Застосування
Енергія: 0,88% N, 2,4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0,88% K <sub>2</sub> O	зернові, виноградарники	основне добриво
Добрі добрива: 1,5-4,3% N, 2-4,5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 1,5-4% K <sub>2</sub> O	зернові, овочеві, просапні культури, в садах	основне добриво, в садах - локальне внесення
Універсальне: 2-13% N, 4-10% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4-12%K <sub>2</sub> O	в закритому ґрунті	приготування ґрунто-сумішей для вирощування розсади
Органік: 1,5-4% N, 1-3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 1,5-2,5% K <sub>2</sub> O	зернові, овочеві культури; квіти, садові культури, фруктові дерева	основне добриво і підгодівля - під зернові і овочеві культури, для інших - коренева підживлення

**Склад відходів водопідготовки та їх потенціалне використання.** Одним зі шляхів здешевлення виробництва добрив є використання відходів виробництва та споживання.

Результатом проведення процесу водопідготовки є утворення великої кількості відходів водоочищення – вапняних шламів. В основі реагентного пом'якшення води лежить її обробка речовинами, які зв'язують іони Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> у воді. У якості реагентів для пом'якшення води найчастіше застосовують вапно. Процес вапнування зазвичай здійснюють одночасно з коагуляцією. Хімічна коагуляція є найбільш ефективним та надійним методом видалення зважених частинок діаметром >10 нм. Зважені частинки складаються з колоїдів (10нм-1мкм) і твердих частинок (>1 мкм), які зазвичай є органічними речовинами та сполуками нітрогену.

До органічних домішок відносять гумінові речовини, що вимиваються з ґрунтів та торф'яників, а

також органічні речовини різних типів, що поступають до води разом з сільськогосподарськими стоками та іншими типами недостатньо очищених стоків. Кількість органічної речовини значно відрізняються у водах різного походження та залежать від біогеохімічних циклів навколишнього середовища.

За методом Тюріна [11] було проаналізовано відходи водопідготовки, визначено вміст органічного вуглецю. Так, на підприємствах, джерелом водопостачання яких є Сіверський Донець вміст органічного вуглецю в шламах вапнування становив: «Северодонецького об'єднання Азот» – 0,13 % мас., ПАТ «ЛІНІК» в шламів вапнування – 0,16 % мас.

**I.** Шлами водопідготовки підприємства «Дніпр-Азот», водопостачання якого здійснюється з Дніпра, вміщують 2,0% органічного вуглецю.

**II.** Гумінові речовини природних вод умовно поділяють на три групи:

**III.**– гумінові кислоти, що зазвичай знаходяться у водоймах в колоїдній формі;

**IV.**– колоїдні сполуки фульвокислот;

**V.** – істинно розчинені сполуки фульвокислот.

Відповідно до загальноприйнятої класифікації [12], заснованої на різній розчинності в кислотах і лугах, розрізняють такі групи гумінових речовин:

1) гумінові кислоти, розчинні тільки в лужних розчинах;

2) фульвокислоти, розчинні у воді, лужних і кислих розчинах.

Згідно з методом аналізу, запропонованим І. В. Тюріним, фульвокислотами називають всі речовини, що знаходяться в кислому фільтраті після осадження і відділення гумінових кислот. Зазвичай вони неоднорідні, полідисперсні і представлені великим набором подібних за будовою, але неідентичних молекул.

Так [13] нами було запропоновано розчинення відходів водопідготовки в нітратній кислоті з метою одержання кальцієвої селітри. В результаті розчинення утворюється осад, який містить приблизно 50 % органічного вуглецю. Збільшене зображення осаду, одержаного за допомогою цифрового мікроскопа Lefavor 1000x, представлено на рисунку.

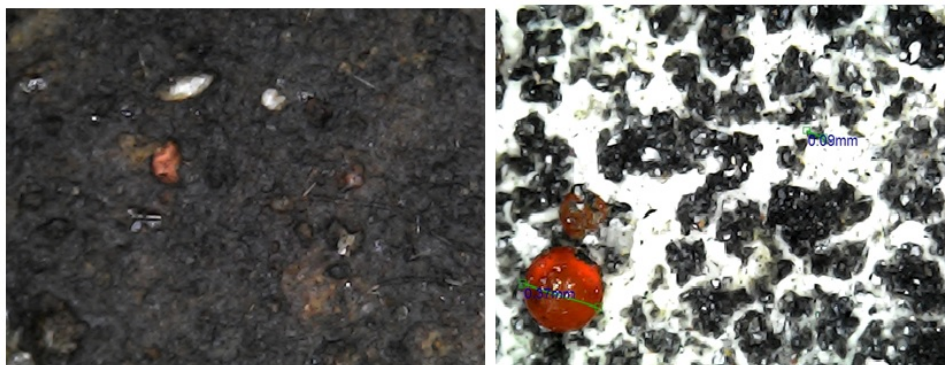


Рис. Збільшене зображення осаду після розчинення основної складової відходів водопідготовки

Отже, виходячи з властивостей гумінових речовин та вмісту органічного вуглецю, можна припустити, що осад після розчинення містить в основному гумінові кислоти, що розчиняються в лугах.

**Висновки.** Таким чином, відходи водопідготовки можуть слугувати джерелом не тільки для виробництва мінерального добрива – кальцій нітрату, але й для виробництва органічних та органо-мінеральних добрив. Використання залишку після розчинення основної складової дозволить більш повно використовувати вторинну сировину, й водночас виробляти більш дешеві органічні й органо-мінеральні добрива.

### Література

1. Искусственная почва для выращивания растений. / Лысенко А.А., Свердлов Н.И., Виноградова Л.Е., и др. // Дизайн. Материалы. Технология. – 2009. – № 3. – С. 23-26.
2. Органо-мінеральні добрива на основі бурого вугілля. / Усанбоев Н., Якубов Р.Я., Намазов Ш.С., Беглов В.М. // Хімічна промисловість. – 2005. – Т. 82. № 9. – С. 421-432.
3. Ресурсозберігаюча технологія переробки гною і птишиного посліду в органо-мінеральні добрива і верми-компост. / Спєвак Н.В., Спєвак В.Я., Щєренко П.Ю., Тімралієв В.Ю. // Науковий огляд. – 2010. – № 5. – С. 79-82.
4. Пухівська Т.Ю., Павлов В.Ю. Органо-мінеральні добрива - перспективний напрямок у розвитку технологій управління меліоративних режимом агроландшафтів. / Зб. Комплексні меліорації - засіб підвищення продуктивності сільськогосподарських земель. Матеріали ювілейної міжнародної науково-практичної конференції. - М.: ВНИИГ. - 2014. - С. 142-146.
5. Нефедов Б.К., Єрмілов В.В. Реагентна технологія знешкодження осадів стічних вод з метою їх використання в якості органо-мінерального добрива. // Екологія і промисловість Росії. - 2008. - № 10. - С. 19-23.
6. Нефедов Б.К., Єрмілов В.В., Поляков В.С. Використання осадів стічних вод в якості органо-мінеральне добриво. // Екологія і промисловість Росії. - 2007. - 11. - С. 42-45.
7. Сучасні біотехнології переробки відходів тваринництва. / Сидоренко О., Лисенко А., Шуваріков А., Черданцев Е. // Птахівниче господарство. Птахофабрика. - 2011. - № 3.
8. Виды удобрений и рекомендации по их использованию [Электронный ресурс] // «Садко». – 2019. – Режим доступа до ресурсу: <https://saddockdesign.com.ua/recommendations/uhod-za-sadom/vidy-udobreniy-i-rekomendacii-po-ih-ispolzovaniyu>.
9. Минеральные удобрения: состав, виды, как правильно вносить [Электронный ресурс] // FertilizerDaily. – 2020. – Режим доступа до ресурсу: <https://www.fertilizerdaily.ru/20200109-kak-pravilno-ispolzovat-mineralnye-udobreniya/>.
10. Органо-мінеральні добрива: огляд, призначення і користь [Електронний ресурс] // FertilizerDaily. – 2020. – Режим доступа до ресурсу: <https://www.fertilizerdaily.ru/20200728-organomineralnye-udobreniya-obzor-naznachenie-i-polza/>.
11. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения / Мария Михайловна Кононова. – Москва: Издательство академии науки СССР, 1963. – 315 с. – (РИСО АН СССР). – (82-36В; кн. 1364
12. Закорчевный И. И. Гуминовые вещества и удобрения на их основе / И. И. Закорчевный, Л. Н. Михальская, В. В. Швартау. // Грунтознавство. – 2012. – С. 60–78.
13. O. Korchuganova. Utilization of lime-softening sludge to obtain calcium nitrate / O. Korchuganova, I. Afonina, P. Prygorodov, V. Mokhonko, K. Kanarova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. - №4. – с.46-53.

### References

1. Artificial soil for growing plants. / Lysenko A.A., Sverdllova N.I., Vinogradova L.E., et al. // Design. Materials. Technology. - 2009. - № 3. - P. 23-26.
2. Organo-Mineral Fertilizers on the basis of Brown Coal. / Usanbiere N., Yakubov R.Ya., Namazov S.S., Beglov V.M. // Chemical Industry - 2005. - T. 82. No. 9. - P. 421-432.
3. Resource-saving technology for processing manure and bird litter in organ-mineral fertilizers and vermicompost. / Spevak N.V., Spevak V.Ya., Sphenenko P.Yu., Timraliev V.Yu. // a scientific review. - 2010. - No. 5. - P. 79-82.
4. Pukhivska T.Yu., Pavlov V.Yu. Organo-Mineral Fertilizers are a promising direction in the development of technologies for the management of the agricultural regime of agro-landscapes. / Sb. Comprehensive melioration - a means of increasing the productivity of agricultural land. Materials of the jubilee international scientific and practical conference. - M.: VNIIG. - 2014. - P. 142-146.
5. Nephodov B.K., Yermilov V.V. Reagent technology of deprecation of wastewater sediment in order to use them as organo-mineral fertilizers. // Ecology and Industry of Russia. - 2008. - No. 10. - P. 19-23.
6. Nephodov B.K., Yermilov V.V., Polyakov VS The use of sewage sediment as an organo-mineral fertilizer. // Ecology and Industry of Russia. - 2007. - 11. - P. 42-45.
7. Modern biotechnology of livestock waste recycling. / Sidorenko O., Lysenko A., Shuvarikov A., Cherdantsev E. // Poultry farming. Poultry farm. - 2011. - No. 3.
8. Types of fertilizers and recommendations for their use [Electronic resource] // "Sadko". - 2019. - Access mode to the resource: <https://saddockdesign.com.ua/recommendations/uhod-za-sadom/vidy-deobreniy-i-rekomendacii-po-ih-ispolzovaniyu>.
9. Mineral fertilizers: Composition, species, how to properly add [Electronic resource] // FERTILIZERDAILY. - 2020. - A access mode to the resource: <https://www.fertilizerdaily.ru/20200109-kak-pravilno-ispolzovat-mineralnye-udobreniya/>.
10. Organic fertilizers: review, appointment and benefit [Electronic resource] // FERTILIZERDAILY. - 2020. - A access mode to the resource: <https://www.fertilizerdaily.ru/20200728-organomineralnye-udobreniya-obzor-naznachenie-i-polza/>.
11. Kononova M. M. Organic matter of the soil. Its nature, properties, and methods of study / M. M. Kononova. - Moscow: Publishing House of the Academy of Science of the USSR, 1963. - 315 p. - (Academy of Sciences of the USSR). - (82-36V; kN. 1364
12. Noborchevsky I. I. Humic substances and fertilizers on their basis / I. I. Noborchevny, L. N. Mikhalskaya, V. V. Schwartau. // Rentiousware. - 2012. - P. 60-78.

13. O. Korchuganova. Utilization of lime-softening sludge to obtain calcium nitrate / O. Korchuganova, I. Afonina, P. Prygorodov, V. Mokhonko, K. Kanarova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. - №4. – с.46-53.

**Kuzenna A.O., Kanarova K.I., Korchuganova O.M.  
On the use of water treatment waste as a secondary raw material for the production of mineral, organo-mineral and organic fertilizers**

*The development of new efficient fertilizers has recently been one of the topical directions of the development of agro-chemistry. At the same time, the greening of industrial processes, reducing the amount of accumulated waste corresponds to the goals of sustainable development.*

*The active processing of land plots over time exhausts even the most fertile soil, these actions negatively affect the volume and quality of the crop and this time leads to large economic losses at enterprises. To fill the deficit of useful substances in our time, organic, mineral fertilizers and organo-mineral fertilizers are used, which are characterized by different benefits and disadvantages. Organic fertilizers are eco-friendly, but their composition is unbalanced, therefore, it is possible to make mistakes in dosage and to take neutral or negative effects. Excess mineral fertilizers lead to an increase in harmful substances in an agricultural product. Organo-mineral fertilizers are recognized as the best decision, they are got in almost all positive quality of fertilizers. An important direction is the development of optimal fertilizer compositions that produce with the involvement of industrial and domestic waste as secondary raw material.*

*The aim of the work was to establish the possibility of comprehensive water treatment waste utilization, which is one*

*of the types of multi-point industrial waste. Such a situation is relevant to many regions of Ukraine. Previously, the possibility of recycling water treatment waste in mineral fertilizers was established. The waste consists of calcium carbonate, calcium hydroxide, coagulant residues - iron hydroxides, and aluminum. As a result of coagulation to precipitate, humic and fulvic acids are washed out of the soil and fall into the river water. In the process of processing mineral fertilizers, humic acids were not disposed of. The task of work is to establish the possibility of using this component of waste to obtain organic and organo-mineral fertilizers.*

*The work is a search engine, is a continuation of the development of water treatment waste in mineral fertilizers..*

**Keywords:** organic fertilizers, mineral fertilizers, organo-mineral fertilizers, humic acids, fulvic acids, water treatment waste, raw materials.

**Кузенна Анна Олександрівна** – аспірант кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), e-mail: [kuzennaya@snu.edu.ua](mailto:kuzennaya@snu.edu.ua)

**Канарова Кристина Ігорівна** – аспірант кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), e-mail: [KristenKanarova@gmail.com](mailto:KristenKanarova@gmail.com)

**Корчуганова Олена Миколаївна** – к.т.н., доцент кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), e-mail: [korchuganova@snu.edu.ua](mailto:korchuganova@snu.edu.ua)

Статья подана 30.01.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-75-79>

УДК 665.637.5

## ВПЛИВ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ГЕКСАНУ ТА ПЕНТАНУ ОДНОАТОМНИМИ СПИРТАМИ

Кудрявцев С.О., Леоненко С.В., Целішев О.Б., Лорія М.Г., Пономарьов С.О.

### INFLUENCE OF CAVITATION TREATMENT OF HEXANE AND PENTANE BY MONOTOMIC ALCOHOLS

Kudryavtsev S.O., Leonenko S.V., Tselishchev O.B., Loria M.G., Ponomarov S.O.

*На сьогоднішній день попит світлі нафтопродукти а саме бензи, з великою швидкістю збільшується не зважаючи кількості попиту на дизельне паливо та альтернативні види палива. У статті представлено загальне поняття компаундування, поняття гідродинамічної кавітації та інші види кавітації. Були проведені дослідження гідродинамічної кавітації на обробку модифікованого гептану та гексану одноатомними спиртами та вплив на значення їх детонаційної стійкості. Експериментально було доведено що кавітація впливає на збільшення октанового числа вуглеводнів модифікованих одноатомними спиртами на 4,5-4,6 пункти при концентрації спирту не більше 1 %.*

**Ключові слова:** бензини, кавітація, одноатомні спирти, октанове число, гептан, гексан.

**Вступ.** Споживання світлих нафтопродуктів в Україні з кожним готом збільшується, а Бензин не дивлячись на розвиток альтернативних видів енергії залишається основним видом палива, але якість бензинів не завжди відповідає новим екологічним стандартам. Товарні бензини отримують завдяки компаундуванню. Процес компаундування є вкрай складним для оптимізації через високі кількості компонентів змішування з постійного змінним складом і характеристиками сировини, а також експлуатаційних властивостей бензинів. На сьогоднішній день сучасні екологічні норми вимагає від виробників паливних матеріалів знижувати використання класичних матеріалів для підвищення якості бензина такі як метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ), етил-трет-бутилового ефір (ЕТБЕ), паливний етанол. Тому головною перспективою розвитку нафтопереробної галузі розглядаються не тільки через економічну складову а також через норми екологічної безпеки.

Відомо що кавітаційна обробка використовується досить успішно для вирішення проблеми з поліпшенням тих чи інших властивостей нафтових фракцій а також і товарних нафтопродуктів. Отже, на сьогодні, ефект кавітації використовується в різних галузях промисловості і сфера.

**Метою роботи** є визначення впливу гідродинамічної кавітації на обробку модифікованого гептану та гексану одноатомними спиртами та вплив на значення його октанового числа.

**Основний зміст роботи.** Як відомо, будь-яке нафтове паливо складається із вуглеводневих фракцій. Фракція – це група вуглеводнів (частина нафти або нафтопродукту), що мають відповідні довжини молекулярного ланцюга, а й отже, відповідні температурні межі випаровування (кипіння). Чим менша довжина вуглеводневих ланцюгів компонентів певної фракції, тим нижчі температури їх кипіння і, навпаки, – чим більші довжини вуглеводневих ланцюгів, тим вищі температури її кипіння. Сучасні автомобільні бензини містять у своєму складі саме ті вуглеводні, що забезпечують оптимальну.

Випаровуваність для забезпечення швидкого утворення пароповітряної суміші у камері згорання та ефективного згорання палива [1-4].

Відомо, що кавітація є явищем виникнення в крапельній рідині бульбашок (каверн, порожнин). Якщо зниження тиску здійснюється в наслідок появи великих місцевих швидкостей у потоці рухомої крапельної рідини, то кавітація називається гідродинамічною, а якщо внаслідок проходження в рідині акустичних хвиль, то – акустичною.

Акустична кавітація – це утворення та схлопування парогазових бульбашок у рідині під дією звуку. Каверни утворюються в результаті розриву рідини під час на півперіодів стиску. Вони заповнені в основному насиченою парою даної рідини, тому процес іноді називається паровою кавітацією.

Гідродинамічна кавітація виникає в тих ділянках, де тиск знижується до деякого критичного значення. Присутні в рідині бульбашки газу чи пари, рухаючись з потоком рідини та попадаючи в область тиску менше критичного, набувають здатності необмеженого росту.

Після переходу в зону підвищеного тиску ріст припиняється і бульбашки схлопуються. Захлопування бульбашок породжує в кавітаційній області потужні гідродинамічні імпульси у вигляді ударних мікрохвиль та мікропотоків.

Енергія схлопуючих бульбашок призводить до:

- стерилізації рідини, що обробляється;
- емульгуванню продуктів, що зазвичай не змішуються;
- розриву великих та довгих молекул, що утворюють кластери у рідинах, а також переведення їх в новий структурний стан; диспергуванню до мікронного рівня твердих частинок в рідині;
- гомогенізації продукту, що обробляється;
- інтенсифікації хімічних реакцій в десятки, а то й тисячі разів і т.д.

На сьогодні ефекти кавітації використовуються в галузях діагностики, медицини, сільського господарства [5-15].

Модифікація автомобільних бензинів у кавітаційному полі є перспективним напрямом досліджень. Основні питання, що слід дослідити це: параметри кавітаційного поля, що забезпечують найефективнішу модифікацію палива; зміни якісного та кількісного складу бензину; залежності параметрів якості палива від параметрів кавітаційного поля та вплив інших одноатомних спиртів на процес модифікації палив

**Експериментальна частина.** Дослідження впливу кавітаційної обробки гексану та гептану проводилася на лабораторному стенді, схему якої наведено на рис.

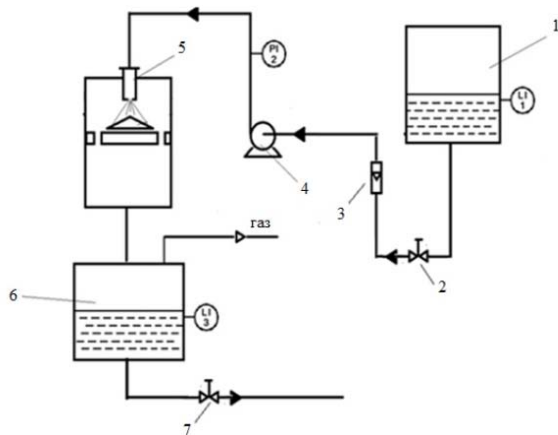


Рис. Лабораторна установка для вивчення впливу кавітації на октанове число розчину гексану та гептану з одноатомними спиртами: 1 – ємність для сировини, 2 – регулюючий вентиль, 3 – витратомір, 4 – насос високого тиску, 5 – кавітаційний реактор, 6 – ємність для збору продуктів переробки, 7 – вентиль для відбору проб

Методика проведення експерименту була наступною. Заздалегідь приготовлений розчин базового гептану та гексану з заданим вмістом одноатомних спиртів заливали в ємність 1. З ємності 1

досліджувана суміш через регулюючий клапан 2 та витратомір 3 подається насосом високого тиску 4 у кавітаційний реактор 5. Особливістю кавітаційного реактора 5 є те, що в ньому створюються відразу три зони кавітації. Перша зона кавітації створюється на виході форсунки. Форсунка являє собою дозвукове сопло Лавалю [16, 17]. Швидкість протікання суміші через форсунку кавітаційного реактора має бути більшою за 145 м/с. Після форсунки суміш потрапляє на конусоподібну перешкоду. При відриві з поверхні конуса відбувається друга хвиля кавітації. Далі суміш на високій швидкості спрямовується на стінку реактора, де відбувається третя хвиля кавітації. Внаслідок такого впливу досліджувана суміш перетворюється на туманоподібну субстанцію [18]. Для того, щоб її сконденсувати використовується нижня частина реактора, де відбувається різке уповільнення руху суміші. Перероблена в такій спосіб суміш збирається в ємності 6.

Параметри процесу регулюються зміною витрати суміші, вмісту біоетанолу та тиску на вході форсунки, що створюється насосом 4.

Вимірювання Октанового числа (ОЧ) проводилося октанометром SHATOX SX-150, що працює на базі аналізатора SX-300. Відхилення між паралельними вимірами не перевищували 0,2 одиниць. Максимальна похибка вимірювання ОЧ не перевищує 0,5 одиниць. Діапазон вимірювання складає 40-135 одиниць. Постійний кавітаційний ефект досягається також через виконання декількох проходжень суміші через кавітаційні форсунки. Зменшення циклів кавітаційної обробки може досягатися збільшенням тиску на форсунці. Більш низький тиск на вході форсунки лабораторної установки обрано для виявлення залежності впливу домішок одноатомних спиртів на процес, що в перспективі може призвести до зменшення тиску при подальшій оптимізації процесу для промисловості.

**Результати експериментальних досліджень.** Дослідження процесу підвищення октанового числа вуглеводнів, модифікованих одноатомними спиртами, через дію кавітаційного поля представлено в табл.

В таблиці наведені дослідження модельних розчинів гексану та гептану з одноатомними спиртами. Із наведених даних найбільший приріст октанового числа в умовах кавітаційної обробки вищий ніж при механічному змішуванні. Найбільш активно кавітація впливає на збільшення октанового числа вуглеводнів модифікованих біоетанолом, що показано у рядках 2 та 8, у цих рядках показано найбільший приріст октанового числа у порівнянні із рядками 1-2 та 7-8, що на 4,5-4,6 пункти вище при концентрації спирту 1%. Це пов'язано із наявністю води в складі сировини що за умов гідродинамічної кавітації призводить до утворення додаткової кількості спирту а також до утворення стабільних водних емульсій за низьких концентрацій спирту.

Таблиця

## Зміна октанового числа при модифікації гексану та гептану одноатомними спиртами в умовах кавітаційного поля

№	ΔRON	Концентрація спирту, %об.						
		0,0	1,0	2,4	4,8	7,0	9,1	11,1
		Гексан						
1	біоетанол	0,0	0,1	11,5	25,9	30,1	32	34,8
2	біоетанол + кавітація	1,0	4,6	12,4	26,8	31	32,8	35,7
3	Ізопропанол	0,0	2	12,4	23,3	26,5	28,6	30,5
4	ізопропанол + кавітація	1,0	2,9	13,1	24,1	27,3	29,2	31,1
5	ізобутанол	0,0	2,6	10,1	20,3	26,5	28,9	31,1
6	ізобутанол + кавітація	1,0	4,0	11,2	21,2	27,4	29,8	30,8
		Гептан						
7	Біоетанол	0,0	6	11,2	16,4	18,7	22,6	27,6
8	біоетанол + кавітація	1,0	10,7	11,3	17,2	19,6	23,5	28,4
9	Ізопропанол	0,0	3,7	7,5	12,4	14,5	16,4	18,1
10	ізопропанол + кавітація	1,0	4,8	8,4	13,2	15,2	17,2	18,8
11	Ізобутанол	0,0	0,7	1,9	13,4	15,9	17,7	19,5
12	ізобутанол + кавітація	1,0	1,7	2,8	14,2	16,7	18,8	20,4

**Висновки.** Аналізуючи наведенні дані в умовах дії кавітаційного поля також відбуваються реакції ізомеризації. Сума всіх можливих хімічних реакцій дає приріст в складі продуктів тих хімічних речовин, що мають більш високе октанове число (спирти, етери, олефіни, нафтени), тому можна очікувати, що оброблений таким способом бензин, модифікований спиртами, буде мати вищі значення ОЧ, ніж при простому механічному змішуванні.

Результати вивчення впливу спиртів на модельних сумішах показали перспективність досліджень в напрямку розробки технології модифікації бензинів одноатомними спиртами та спиртовими фракціями, та подальше вивчення впливу кавітаційної обробки на підвищення октанового числа.

## Література

1. Мілоцький В.В., Ганжа С.Н. Спосіб підвищення октанового числа газоконденсатних і нафтових прямогонних бензин / Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. В. Даля. - №14 (203). – 2016. – 85-88 С.
2. Целіщев О.Б., Лорія М.Г., Носач В.О. Дослідження кавітаційного способу перетворення моторних палив / Технології харчової, легкої і хімічної промисловості. - №4/4(30), 2016. – 26-32
3. Бойченко С.В., Андрішин М.П., Марчук Я.С., Рябоконт Л.А. Газ природний, палива та оливи. Монографія. Монографія. – Одеса: Астропринт, 2010.
4. Азаренкова А. О. Перспективи та недоліки використання біоетанольної добавки до палив моторних сумішевих / Аксьонов О. Ф., Бойченко С. В., Азаренкова А. О. // Вісник Національного транспортного університету. – К.: НТУ, 2014. – Випуск 30. с. 3 – 8.
5. С.В. Бойченко, А. В. Яковлева, А. О. Азаренкова, І. О. Шкільнюк. Розроблення технічного регламенту щодо вимог до авіаційного бензину та палива для реактивних двигунів // Вісник Національного транспортного університету. – К.: НТУ, 2014. – Випуск 30
6. С. М. Гарасимчук Біохімічний метод отримання етилового спирту/ С. М. Гарасимчук, А. О. Азаренкова, М. С. Бойченко, М. Н. Барановський // Наукоємні технології. – К.: НАУ, 2014 – Том 21, №1, с. 18 – 21.
7. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
8. Федоткин, И.М. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности. Ч. II / И.М. Федоткин, И.С. Гульий. – Киев: ОКО, 2000. – 898 с.
9. Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф. Кавитационная технология. Красноярск: Уzd-во Красно яр. Ун-та, 1990. – 200с.
10. Васичкин В.И. Справочник по массажу. – Л.: Медицина, 1991. – 176с.
11. Глазков М.М., Ланецкий В.Г., Макренко Н.Г., Челюканов Н.П. Кавитация в жидкостных системах воздушных судов. Киев: КИИГА, 1987. – 64 с.
12. Пилипенко В.В. Кавитационные колебания. К.: Наукова думка, 1989. – 316 с.
13. Немчин, А.Ф. Новые технологические эффекты теплопереноса при использовании кавитации / А.Ф. Немчин // Пром. теплотехника. – 1997. – Т. 19, № 6. – С. 39–47.
14. Витенько, Т.Н. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду / Т.Н. Витенько, Я.М. Гумницький // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 5. – С. 422–432.
15. Кнэпп, Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. – М.: Мир, 1974. – 668 с.

16. Целищев, О. Б., Лорія М.Г., Захаров І.І. Аналіз фізико-хімічних методів отримання гідроксильного ра-дикала. Вісник національного технічного університету «ХП». 2011. № 65. С. 111-124.
17. Целищев, А. Б. Захаров И.И., Лория М.Г., Идзгаб-бужди А.А., Елисеєв П.И., Носах В.А. Моторные топлива: кавитационный способ повышения их качества. Хімічна промисловість України. 2014. Т. 121. № 2. С. 39-42.
18. Кравченко О.В., Суворова И.Г., Баранов И.А. Метод определения эффективности гидрокавитацион-ной обработки в технологиях производства и сжигания композиционных топлив. Проблемы машиностроения. 2014. Т. 2. №14. С. 58-62.
14. Vytenko, T.N. Mekhanyzm aktyvuyuiushcheho deistvyia hydrodynamycheskoi kavytatsyy na vodu / T.N. Vytenko, Ya.M. Humnytskyi // Khymyia y tekhnolohyia vody. – 2007. – Т. 29, № 5. – С. 422–432.
15. Кнэпп, Р. Kavytatsyia / R. Кнэпп, Dzh. Deily, F. Кхэм-мыт. – М. : Мыр, 1974. – 668 s.
16. Tselishchev, O. B., Loria M.H., Zakharov I.I. Analiz fi-zyko-khimichnykh metodiv otrymannia hidroksylnoho radykala. Visnyk natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». 2011. № 65. S. 111-124.
17. Tselishchev, A. B. Zakharov Y.Y., Loryia M.H., Ydzhah-budzy A.A., Elyseev P.Y., Nosakh V.A. Motornye top-lyva: kavytatsyonnyi sposob povysheniya ykh kaches-tva. Khimichna promyslovist Ukrainy. 2014. T. 121. № 2. C. 39-42.
18. Kravchenko O.V., Suvorova Y.H., Baranov Y.A. Metod opredeleniya efektyvnosti hydrokavytatsyon-noi obra-botky v tekhnolohiiakh proyzvodstva y szhyhaniya kompozitsy-onnykh toplyv. Problemy mashynostroeniya. 2014. T. 2. №14. S. 58-62.

### References

1. Milotskyi V.V., Hanzha S.N. Sposib pidvyshchennia okta-novoho chysla hazokondensatnykh i naftovykh priamohonnykh benzyn / Visnyk Shhidnoukrainskoho Natsionalnoho uni-versytetu im. V. Dalia .-№14 (203). – 2016. – 85-88 S.
2. Tselishchev O.B., Loria M.H., Nosach V.O. Doslidzhennia kavitatsiinoho sposobu peretvorennia motornykh palyv / Tekhnolohyy pyshchevoi, lehkoi y khymycheskoi promyshlen-nosty. - №4/4(30), 2016. – 26-32
3. Boichenko S.V., Andriishyn M.P., Marchuk Ya.S., Riabokon L.A. Haz pryrodnyi, palyva ta olyvy. Monohrafiia. Monohrafiia. – Odesa: Astroprynt, 2010.
4. Azarenkova A. O. Perspektyvy ta nedoliky vykorys-tannia bioetanolnoi dobavky do palyv motornykh sumishevykh / Aksonov O. F., Boichenko S. V., Azarenkova A. O. // Visnyk Natsionalnoho transportnoho universytetu.– K.: NTU, 2014. – Vypusk 30. s. 3 – 8.
5. S.V. Boichenko, A. V. Yakovlieva, A. O. Azarenkova, I. O. Shkiliuk. Rozroblennia tekhnichnoho rehlamentu shchodo vy-moh do aviatsiinoho benzynu ta palyva dlia reaktyvnykh dvy-huniv // Visnyk Natsionalnoho transportnoho universytetu.– K.: NTU, 2014. – Vypusk 30
6. S. M. Harasymchuk Biokhimichnyi metod otrymannia ety-lovoho spyrtu/ S. M. Harasymchuk, A. O. Azarenkova, M. S. Boichenko, M. N. Baranovskyi // Naukoiemni tekhnolohii. – K.: NAU, 2014 – Tom 21, №1, s. 18 – 21.
7. Kardashev H.A. Fyzycheskye metody yntensyfykatsyy protsessov khymycheskoi tekhnolohyy / H.A. Kardashev. – M. : Khymyia, 1990. – 208 s.
8. Fedotkyn, Y.M. Kavytatsyia, kavytatsyonnaia tekhnika y tekhnolohyia, ykh yspolzovanye v promyshlennosty. Ch. II / Y.M. Fedotkyn, Y.S. Нульи. – Kyev: OKO, 2000. – 898 s.
9. Yvchenko V.M., Kulahyn V.A., Nemchyn A.F. Kavytat-syonnaia tekhnolohyia. Krasnoiar-sk: Uzd-vo Krasno yar. Un-ta, 1990. – 200s.
10. Vasychkyn V.Y. Spravochnyk po massazhu. – L.: Medytsy-na, 1991. – 176s.
11. Hlazkov M.M., Lanetskyi V.H., Makrenko N.H., Cheliu-kanov N.P. Kavytatsyia v zhydkostnykh systemakh vozdushnykh sudov. Kyev: KYUNA, 1987. – 64 s.
12. Pylypenko V.V. Kavytatsyonnye kolebaniya. K.: Nauko-va dumka, 1989. – 316 s.
13. Nemchyn, A.F. Новые tekhnolohycheskye efekty tep-lomassopere-nosa pry yspolzovanyu kavytatsyy / A.F. Nemchyn // Prom. teplotekhnika. – 1997. – Т. 19, № 6. – С. 39–47.

### Kudryavtsev S.O., Leonenko S.V., Tselishchev O.B., Loria M.G., Ponomarov S.O. Influence of cavitation treatment of hexane and pentane by monotomic alcohols

Today, the demand for light petroleum products, namely gasoline, is growing rapidly despite the increasing demand for diesel fuel and alternative fuels. Commercial gasolines are traditionally obtained through compounding. The compounding process is extremely difficult to optimize due to the high number of mixing components with a constant variable composition and characteristics of the raw material, as well as the performance properties of gasoline. Therefore, modern environmental regulations require fuel manufacturers to reduce the use of conventional materials to improve the quality of gasoline such as methyl tert-butyl ether (MTBE), ethyl tert-butyl ether (ETBE), fuel ethanol. Therefore, the main prospects for the development of the oil refining industry are considered not only because of the economic component but also because of environmental safety standards. The article presents general concepts of hydrodynamic cavitation and other types of cavitation, presents a laboratory setup and describes the experimental technique. Cavitation treatment is used quite successfully to solve problems with improving certain properties of petroleum fractions as well as commercial petroleum products. So, today, the effect of cavitation is used in various industries and fields. Studies of hydrodynamic cavitation on the treatment of modified heptane and hexane with monohydric alcohols and the effect on the value of their detonation resistance were performed. The most active cavitation affects the increase in the octane number of hydrocarbons modified with bioethanol, the increase is also with other alcohols, but it does not exceed 1.5-2.5 points. It was experimentally proved that cavitation affects the increase in the octane number of hydrocarbons modified with monohydric alcohols by 4.5-4.6 points at an alcohol concentration of not more than 1%. The results of studying the influence of alcohols on model mixtures showed the prospects of research in the direction of developing the technology of modification of gasolines by monohydric alcohols and alcohol fractions, and further study of the influence of cavitation treatment on increasing octane number.

**Key words:** gasoline, cavitation, monohydric alcohols, octane number, heptane, hexane.

---

**Кудрявцев Сергій Олександрович** – к.т.н., доцент, декан факультету інженерії, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [sergeykudryavtsevsnu@gmail.com](mailto:sergeykudryavtsevsnu@gmail.com)

**Леоненко Сергій Володимирович** – інженер кафедри публічного управління менеджменту та маркетингу, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [leonenko.2307@gmail.com](mailto:leonenko.2307@gmail.com)

**Целіщев Олексій Борисович** – д.т.н., доц., професор кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [celishev@snu.edu.ua](mailto:celishev@snu.edu.ua)

**Лорія Марина Генадіївна** – д.т.н., доц., професор кафедри електронних апаратів, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [m\\_loria@snu.edu.ua](mailto:m_loria@snu.edu.ua)

**Пономарьов Сергій Олександрович** – студент спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк).

Стаття подана 11.02.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-80-84>

УДК 66.094.942

## ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ БУТАН-1-ОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мельник С.Р., Магорівська Г.Я.

## TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS BY BUTANE-1-OL IN THE PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

Melnyk Yu.R., Reutskiy V.V., Melnyk S.R., Mahorivska H.Y.

*Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів соняшникової та ріпакової олій бутан-1-олом у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, необробленого та обробленого розчином гідроксиду натрію. Встановлено, що тривалість обробки каталізатора розчином луку істотно впливає на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію тригліцеридів, що досягається на 240 хв реакції. Показано, що обробка каталізатора розчином луку протягом 90 хв дає змогу за мольного співвідношення бутан-1-ол : тригліцериди – 15 : 1 за 240 хв реакції досягнути конверсії тригліцеридів рослинних олій 80 % та вище.*

**Ключові слова:** трансестерифікація, тригліцериди рослинних олій, бутан-1-ол, катіоніт КУ-2-8, іони металів.

**Вступ.** Трансестерифікацію тригліцеридів рослинних олій в основному здійснюють метанолом у присутності гомогенних основних каталізаторів – гідроксидів чи метилатів натрію або калію [1].

**Постановка проблеми.** На сьогодні актуальним напрямком дослідження процесів трансестерифікації є пошук альтернативних каталізаторів, які здатні замінити традиційні основні каталізатори. Це зумовлено рядом недоліків основних каталізаторів [1]. Разом з тим вивчають можливість застосування нижчих аліфатичних спиртів замість метанолу, що дозволило б отримувати широкий спектр естерів та розширило б сировинну базу процесу [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботі [2] наведено результати застосування сполук олова як каталізаторів. Авторами досліджено як неорганічні солі олова (хлорид олова), так і органічні сполуки (2-етилгексаноат, дибутилоксид та дибутилдилаурат олова). У роботі показано, що найвищу активність з-поміж вивчених каталізаторів проявляє дибутилдилаурат олова, який за умови мольного співвідношення метанол : олія – 4 : 1 за 4 год забезпечує вихід метилових естерів 68,9 %.

Проте, як видно з наукових джерел, гетерогенні каталізатори є значно ефективнішими. Вони позбав-

лені ряду недоліків гомогенних основних чи кислотних каталізаторів [1], зокрема перевагою їх застосування є можливість багаторазового застосування та реалізація процесу трансестерифікації в безперервних умовах.

Зокрема для трансестерифікації тригліцеридів запропоновано використовувати як каталізатор суміш оксидів цинку та алюмінію [3]. Застосування вказаного каталізатора дає змогу здійснювати процес трансестерифікації безперервно, усунути стадію регенерації каталізатора, значно спростити етапи очищення продуктів та отримувати продукти з високим рівнем чистоти. Вихід метилових естерів при застосуванні такого змішаного цинк-алюміній-оксидного каталізатора близький до теоретичного значення.

У роботі [4] досліджено широкий спектр гетерогенних каталізаторів:  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SO_4^{2-}/SnO_2$ ,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ,  $KNO_3$ /цеоліт і  $KNO_3/ZrO_2$ . Показано, що найвищу активність у реакції трансестерифікації проявляють  $ZnO$  та  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ . При застосуванні  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  вихід метилових естерів перевищує 90 % за вмісту каталізатора 1 мас.%. Також показано можливість регенерації та повторного застосування вказаного каталізатора.

Як гетерогенний каталізатор запропоновано використовувати глюкозу, прожарену за температури 400 °С протягом 15 год у середовищі азоту, а потім оброблену сульфатною кислотою [5]. Отриманий каталізатор дозволяє проводити трансестерифікацію неочищеної пальмової олії з вмістом вільних жирних кислот 8,7 мас. % за мольного співвідношення метанол : олія – 10 : 1 з досягненням за 5 год реакції виходу метилових естерів близько 95 %.

Як основний гетерогенний каталізатор запропоновано використовувати карбонат магнію [6]. Встановлено, що його застосування в реакції трансестерифікації пальмової, ріпакової, арахісової, кокосової чи рицинової олій метанолом дає змогу до-

сягнути виходу метилових естерів 80–95 %. Показано, що виділений після завершення реакції катализатор, після промивання та висушування є придатним до повторного застосування в процесі трансестерифікації.

У роботі [7] запропоновано використовувати як катализатор реакції трансестерифікації залишок зібраний із вугільних котлів промислових підприємств такого складу (мас. %): О – 29, Mg – 1,7, Al – 1,06, Ca – 3,1, Si – 4,33, Fe – 2,9. За температури 40–70 °С і мольного співвідношення метанол : тригліцериди (ТГ) олії мильного горіха (6–18) : 1 такий катализатор забезпечує вихід метилових естерів 89 % за 4 год реакції.

У роботі [8] запропоновано використовувати як катализатор трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом KF/CaO промотований лантаном, церієм або цирконієм. Вказаний катализатор за температури 65 °С і мольного співвідношення метанол : тригліцериди – 12 : 1 дає змогу досягнути виходу метилових естерів 98,7 %. Особливістю дослідженого катализатора є те, що він зберігає високу активність після 10 циклів роботи із збереженням виходу метилових естерів понад 95 %.

Для трансестерифікації рослинних олій спиртами C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> запропоновано використовувати катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів [9]. Вказані катализатори в реакції трансестерифікації соняшникової олії (СО) бутан-1-олом дають змогу досягати конверсії ТГ близько 80 %.

**Мета статті.** Метою досліджень було визначити вплив обробки катализаторів реакції трансестерифікації ТГ рослинних олій на основі катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів розчином гідроксиду натрію на технологічні показники процесу.

**Результати дослідження.** Встановлено, що тривала обробка катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів 0,1 М розчином гідроксидом натрію впливає як на початкову швидкість реакції трансестерифікації, так і на конверсію ТГ соняшникової олії (табл. 1).

Таблиця 1

**Показники реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом. Температура – 383 К, мольне співвідношення бутан-1-ол : тригліцериди – 10 : 1**

Катализатор (2 мас. %)	Початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів, г · 10 <sup>5</sup> , моль/(дм <sup>3</sup> · с)	Конверсія тригліцеридів соняшникової олії за 240 хв, %
К1	2,10	41,7
К5	1,85	38,4
К2	2,33	67,0
К6	2,05	49,4
К3	8,62	71,8
К7	2,60	47,6
К4	2,32	68,0
К8	2,38	47,3

Як правило, при застосуванні катализаторів, оброблених розчином луку протягом 7 діб, спостеріга-

ється незначне зниження початкової швидкості реакції і набагато суттєвіше зниження конверсії ТГ за 240 хв. У присутності катализаторів К5 та К6 початкова швидкість реакції трансестерифікації знижується на 12 % порівняно з необробленим катіонітом КУ-2-8 із відповідними іммобілізованими катіонами. Найбільше зниження початкової швидкості реакції спостерігається при використанні як катализатора обробленого катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni<sup>2+</sup> – вона зменшується більше ніж у 3 рази порівняно з використанням необробленого катализатора К3.

Вплив тривалої обробки катализаторів К1–К4 на конверсію ТГ за 240 хв якісно є однаковим, хоча й відрізняється кількісно – у присутності всіх катализаторів, які піддавали обробці лугом протягом 7 діб, конверсія тригліцеридів за 240 хв є нижчою, ніж у аналогічних необроблених катализаторів (табл. 1). Характерно, що в присутності катализатора К5 конверсія є нижчою, ніж у присутності аналогічного необробленого катализатора (К1) лише на 8 %, тоді як у присутності решти оброблених розчином луку катализаторів значення конверсії ТГ за 240 хв є на 26–34 % нижчим, ніж у присутності аналогічних необроблених катализаторів.

Порівняння активності катализаторів К1, К5 і К9 показало, що зниження тривалості їх обробки розчином луку до 90 хв дає змогу істотно підвищити як початкову швидкість реакції трансестерифікації, так і конверсію ТГ (рис. 1, табл. 1, 2)

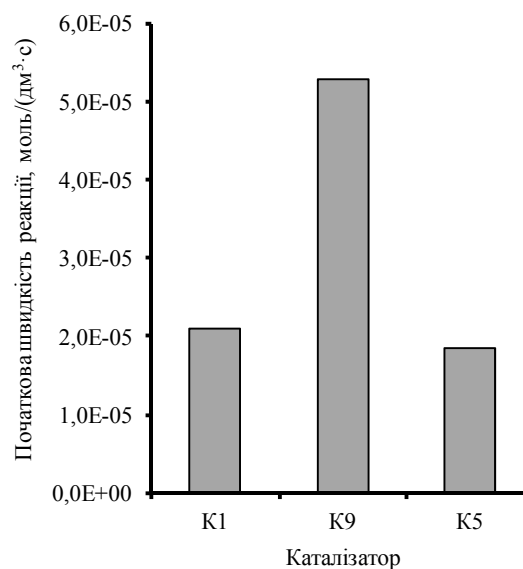


Рис. 1. Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії від виду катализатора. Температура – 383 К, вміст катализатора – 2 мас. %, мольне співвідношення бутан-1-ол : ТГ – 10 : 1

Нетривала обробка надлишком 0,1 М розчину луку катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu<sup>2+</sup> підвищує початкову швидкість реакції в 2,45 рази, тоді як тривалий вплив розчину луку на катализатор знижує початкову швидкість реакції трансес-

терифікації на 12 %. Застосування катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  обробленого розчином луку протягом 90 хв підвищує конверсію ТГ за 240 хв на 45 % порівняно з необробленим лугом каталізатором (К1).

Досягнута в присутності каталізатора К9 за 240 хв реакції конверсія тригліцеридів становить лише 60,3 %. Оскільки реакція трансестерифікації є рівноважною, то для встановлення можливості збільшення рівноважної конверсії тригліцеридів досліджено вплив мольного співвідношення між реагентами.

Встановлено, що зі збільшенням мольного співвідношення спирт : ТГ з 10 : 1 до 15,1 : 1 у присутності каталізатора К9 конверсія тригліцеридів підвищується з 60,3 % до 82,7 % (табл. 2). Разом з тим, початкова швидкість реакції трансестерифікації, яка спочатку зростає на 48 % зі збільшенням надлишку спирту до ~12 : 1, з подальшим підвищенням мольного співвідношення спирт : ТГ до 15,1 : 1 знижується до значення близького до того, що спостерігається за мольного співвідношення реагентів 10 : 1.

Таблиця 2

**Вплив мольного співвідношення бутан-1-ол : ТГ на початкову швидкість трансестерифікації та конверсію ТГ за 240 хв. Температура – 383 К**

Каталізатор (2 мас. %)	Початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів, $\text{г} \cdot 10^5 / (\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Конверсія тригліцеридів соняшникової олії за 240 хв, %
Мольне співвідношення бутан-1-ол : ТГ ~10 : 1		
К9	5,28	60,3
К5	1,85	38,4
К7	2,60	56,5
Мольне співвідношення бутан-1-ол : ТГ ~12 : 1		
К9	7,83	68,8
К5	2,42	48,2
Мольне співвідношення бутан-1-ол : ТГ ~15 : 1		
К9	4,75	82,7
К10	7,06	87,0

Застосування як каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Ni}^{2+}$ , обробленого 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв (К10), за 240 хв забезпечує високу конверсію ТГ – 87,0 % та одночасно високу початкову швидкість реакції трансестерифікації (табл. 2).

Застосування каталізатора К9 для трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії показало, що якісні залежності при зміні джерела тригліцеридів зберігаються (рис. 2)

Встановлено, що використання каталізатора К9 при трансестерифікації ТГ ріпакової олії (РО), як і у випадку трансестерифікації соняшникової олії, за 240 хв реакції забезпечує достатньо високу конверсію тригліцеридів – 79,0 %. Характер залежності конверсії тригліцеридів від часу для обох олій є практично однаковим (рис. 2).

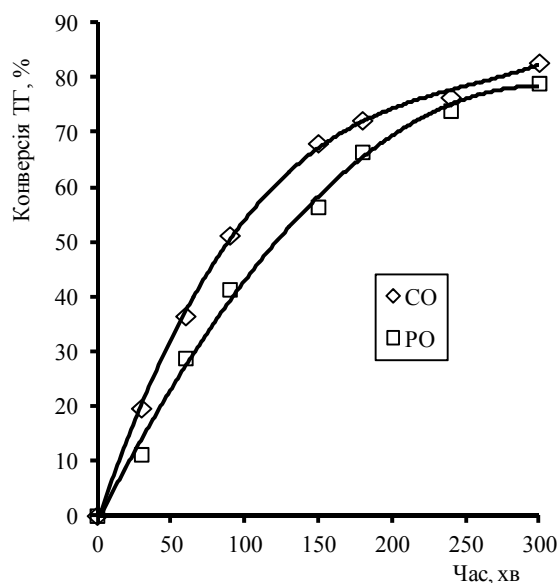


Рис. 2. Вплив виду рослинної олії на конверсію ТГ у реакції трансестерифікації бутан-1-олом у присутності каталізатора К9. Температура – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення бутан-1-ол : тригліцериди – 15 : 1

За результатами досліджень можна зробити припущення, що обробка катіоніту із іммобілізованими іонами металу розчином луку призводить до зміни електронної густини на катіоні металу внаслідок координації на ньому іонів ОН<sup>-</sup>. Збільшення тривалості обробки катіоніту очевидно насичує координаційну сферу іону металу та знижує його каталітичну активність. Загалом нетривала обробка катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію значно підвищує конверсію ТГ та прискорює реакцію трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у початковий момент часу.

**Експериментальна частина.** Для досліджень використовували соняшкову (ДСТУ 4492:2005 Олія соняшникова. Технічні умови ) та ріпакову (ДСТУ 8175:2015 Олія ріпакова. Технічні умови ) олії. Трансестерифікацію тригліцеридів здійснювали бутан-1-олом (марка «хч»). Як каталізатори використовували:

- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  – К1;
- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Sn}^{2+}$  – К2
- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Ni}^{2+}$  – К3
- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Co}^{2+}$  – К4
- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб – К5.
- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Sn}^{2+}$  оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб – К6.

- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Ni}^{2+}$  оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб – К7.

- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Co}^{2+}$  оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб – К8.

- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв – К9.

- катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Ni}^{2+}$  оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв – К10.

Реакцію вели за температури 383 К, вміст катализатора становив 2 мас. %, мольне співвідношення бутан-1-ол : ТГ змінювали в межах (10–15,1) : 1.

Трансестерифікацію ТГ рослинних олій бутан-1-олом здійснювали в тригорлій колбі, обладнаній зворотним холодильником та термометром. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки. Через певний інтервал часу з реакційної суміші відбирали проби, в яких хроматографічно визначали вміст спирту. За визначеним вмістом спирту розраховували його конверсію та конверсію олії в перерахунку на тригліцерид. Початкову швидкість реакції визначали як відношення зміни концентрації тригліцеридів у реакційній суміші за перші 30 хв реакції до вказаного інтервалу часу [9].

**Висновки.** Результати досліджень показують, що обробка катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію є перспективним методом підвищення активності катализатора реакції трансестерифікації соняшникової та ріпакової олій батан-1-олом. Оброблений протягом 90 хв катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  або  $\text{Ni}^{2+}$  за мольного співвідношення бутан-1-ол : ТГ 15 : 1 у процесі трансестерифікації соняшникової олії за 240 хв реакції забезпечує конверсію ТГ 82,7 та 87,0 %, відповідно.

### Література

1. Schuchardt U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1998. – №1(9). – P. 199–201.
2. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds / [S. Einloft, T. Magalhães, A. Donato та ін.] // *Energy Fuels*. – 2008. – №22. – P. 671–674.
3. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants / [L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort та ін.] // *Catalysis Today*. – 2005. – №106. – P. 192–190.
4. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut by different solid catalysts / [Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P. та ін.] // *Chem. Eng. J.* – 2006. – №116. – P. 61–66.
5. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel / [M. Zong, Z. Duan, W. Lou та ін.] // *Green Chemistry*. – 2007. – №9. – P. 434–437.

6. Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production / [Yerraguntla Rajeshwer Rao, Pudukulathan Kader Zubaidha, Jakku Narender Reddy та ін.] // *Green and Sustainable Chemistry*. – 2012. – №2. – P. 14–20.
7. Mathiarasi R. Transesterification of soap nut oil using novel catalyst / R. Mathiarasi, C. Mugesh kanna, N. Partha. // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2017. – №21. – P. 11–17.
8. Promotional Effect of Transition Metal Doping on the Properties of KF/Cao Catalyst for Biodiesel Synthesis / [Lingmei Yang, Pengmei Lv, Zhongming Wang та ін.] // *International Journal of Green Energy*. – 2017. – №14(9). – P. 784–791.
9. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols  $\text{C}_2\text{--C}_4$  in the presence of ionites / Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – №1/6(94). – P. 10–16.

### References

1. Schuchardt U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1998. – №1(9). – P. 199–201.
2. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds / S. Einloft, T. O. Magalhães, A. Donato, J. Dullius, and R. Ligabue // *Energy Fuels*. – 2008. – №22. – P. 671–674.
3. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants / L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, and J.A. Chodorge // *Catalysis Today*. – 2005. – №106. – P. 192–190.
4. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut by different solid catalysts / [Jaturong Jitputti, Boonyarach Kitiyanan, Pramoch Rangsunvigit, Kunchana Bunyakiat, Lalita Attanatho, Peesamai Jenvanitpanjakul // *Chem. Eng. J.* – 2006. – №116. – P. 61–66.
5. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel / M. Zong, Z. Duan, W. Lou T. J. Smith and H. Wu. // *Green Chemistry*. – 2007. – №9. – P. 434–437.
6. Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production / Yerraguntla Rajeshwer Rao, Pudukulathan Kader Zubaidha, Jakku Narender Reddy Dasharath Dattatraya Kondhare, Deshmukh Shivagi Sushma // *Green and Sustainable Chemistry*. – 2012. – №2. – P. 14–20.
7. Mathiarasi R. Transesterification of soap nut oil using novel catalyst / R. Mathiarasi, C. Mugesh kanna, N. Partha // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2017. – №21. – P. 11–17.
8. Promotional Effect of Transition Metal Doping on the Properties of KF/Cao Catalyst for Biodiesel Synthesis / Lingmei Yang, Pengmei Lv, Zhongming Wang, Wei Qi, Wen Luo, Huiwen Li, Luo Yu, and Hongzhe Sun. // *International Journal of Green Energy*. – 2017. – №14(9). – P. 784–791.
9. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols  $\text{C}_2\text{--C}_4$  in the presence of ionites / Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – №1/6(94). – P. 10–16.

**Melnyk Yu.R., Reutskyi V.V., Melnyk S.R., Mahorivska H.Y., Transesterification of vegetable oils by butane-1-ol in the presence of heterogeneous catalysts.**

The transesterification of sunflower and rapeseed oil triglycerides by butan-1-ol in the presence of cation exchange resin KU-2-8 with immobilized metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$  has been studied. It was used untreated cation exchange resin KU-2-8 and cation exchange resin KU-2-8 treated by an excess of 0.1 M sodium hydroxide solution for 90 min or 7 days as the catalyst. The treatment duration of the catalyst by an alkali solution significantly affects on the initial rate of the transesterification reaction and on the triglycerides conversion for 240 minutes. It was shown that prolonged treatment by sodium hydroxide solution (for 7 days) leads to a decrease the initial rate of the transesterification reaction. The treatment also significant decrease the triglycerides conversion for 240 min of reaction. It was found that the initial rate of transesterification reaction decreases on 12% by treatment a cation exchange resin with immobilized  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$  ions, and the initial rate of transesterification reaction simultaneously decreases on 3.5 times by treatment a cation exchange resin with immobilized  $\text{Ni}^{2+}$  ions. The conversion of sunflower oil triglycerides in the presence of catalysts treated by an alkali solution is 8–34% lower than in the presence of untreated catalysts. It was shown that treatment of cation exchange resin with immobilized  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$  ions by alkali solution for 90 min allows to increase the initial reaction rate and the triglycerides conversion for 240 min. It was found that conversion of sunflower oil triglycerides for 240 min at a molar ratio of butan-1-ol : triglycerides of 15 : 1 reaches 82.7 and 87.0 % in the presence of treated cation exchange resin KU-2-8 with immobilized  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions, respectively, and the conversion of rapeseed oil triglycerides under the same conditions in the presence of cation exchange resin KU-2-8 with immobi-

lized  $\text{Cu}^{2+}$  ions reaches 79.0%. It was made an assumption that treatment of cation exchange resin by alkali solution affects on the electron density of the metal cation immobilized on the cation exchange resin KU-2-8 due to the OH groups coordination on the metal cation. It was concluded that treatment of cation exchange resin with immobilized metal ions by the alkali solution is an effective way to increase its catalytic activity in the transesterification reaction of vegetable oils triglycerides.

**Keywords:** transesterification, vegetables oils triglycerides, butan-1-ol, cation exchange resin KU-2-8, metals ions.

**Мельник Юрій Романович** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [yurii.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:yurii.r.melnyk@lpnu.ua)

**Реутський Віктор Володимирович** – д.т.н., професор, професор кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [viktor.v.reutskyi@lpnu.ua](mailto:viktor.v.reutskyi@lpnu.ua)

**Мельник Степан Романович** – д.т.н., професор, професор кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [stepan.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:stepan.r.melnyk@lpnu.ua)

**Магорівська Галина Ярославівна** – к.т.н., доцент кафедри хімічної технології силікатів, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [halyna.y.mahorivska@lpnu.ua](mailto:halyna.y.mahorivska@lpnu.ua)

Стаття подана 29.01.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-85-89>

УДК 66.977

## СТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНУ З БІОЕТАНОЛУ В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМИ CHEMCAD

Міщенко С.О., Глікiна І.М., Глікiн М.А.

## CREATION OF A TECHNOLOGICAL SCHEME FOR OBTAINING ETHYLENE FROM BIOETHANOL UNDER AEROSOL NANOCATALYSIS USING THE CHEMCAD PROGRAM

Mishchenko S.O., Glikina I.M., Glikin M.A.

*Дана робота дає можливість розглянути можливість теоретичних розрахунків на моделі хімічного перетворення етилового спирту в етилен за допомогою програмного комплексу ChemCad. Були розглянуті різні концентрації вихідної сировини з метою отримання цільового продукту від параметрів реакції: температура, тиск, концентрація.*

*Робота є розширенням можливості застосування нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу. Технологія добре зарекомендувала себе як в процесах глибокого окислення, які знаходять застосування в екологічному напрямку при знешкодженні різних відходів, так і деяких процесах синтезу, наприклад синтез Фішера-Тропша (отримання вуглеводнів з синтез-газу).*

**Ключові слова:** етилен, біоетанол, аерозольний нанокаталіз, ChemCad, дегідратація.

**Вступ.** Етилен може слугувати альтернативною сировиною в країні, де не існує видобутку корисних копалин, таких як нафта, газ і вугілля. В Україні нафту і газ навчилися тільки переробляти, видобуток вугілля в останні роки значно знизився. Це пов'язано, в тому числі зі значною збитковістю видобутку, у зв'язку з великими затратами на розробку більш глибоких підземних пластів. Тому перспективним розвитком промислового комплексу України може слугувати пошук альтернативних джерел сировини і технологій отримання універсальних продуктів.

Україна має добре розвинену промисловість синтезу органічних продуктів, особливо кисневмісних сполук. До основних з них відносяться спирти. Найвідомішим представником спиртів є етанол.

На сьогодні існує багато способів отримання етилену, але вони розраховані на використання нафти та нафтових продуктів. Як от піроліз бензину [1],

де на виході, потрібна ще потужна схема з очистки та виділення етилену з суміші газів. Схема окисного дегідрування етану для отримання етилену теж потребує додаткової очистки для виділення товарного етилену [3].

Найновішим альтернативним методом отримання етилену є метод дегідратації біоетанолу. Даний спосіб дозволяє виключити з технології виділення етилену з реакційних газів, тому що зміст в суміші метану, СО і водню не перевищує 0,04% мас. Тому можливо отримувати етилен особливої чистоти без застосування стадій газорозподілу. Біоетанол отримують технологією бродіння рослинної сировини, а це альтернатива країнам без запасів корисних копалин типу нафти і газу та запорука отримання екологічно чистої сировини Також це може слугувати альтернативою, де розвинений аграрний бізнес, особливо у виробництві етанолу.

Дана технологія виявилася високо-селективною, без стадії видалення «легких» компонентів, досить проста технологія виділення етилену з реакційних газів. Даний процес отримання етилену з біоетанолу цілком може конкурувати з методами отримання етилену з нафтової сировини [2].

Дана робота присвячена вивченню хімічного перетворення біоетанолу в етилен і можливість його застосування в умовах нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу.

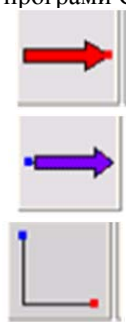
**Постановка проблеми.** Проаналізувавши існуючі методи переробки спиртовмісних матеріалів і способи отримання етилену, з'ясували, що процес дегідратації спиртів до етилену може стати альтернативою процесам переробки корисних копалин. Було з'ясовано, що процес отримання етилену досить простий, але застосування сірчаної кислоти наближає його до досить небезпечних реакцій. Тому

розвиток каталітичної дегідратації спиртів відразу привертає увагу підприємств, особливо американських. Проектують установки як з стаціонарним шаром каталізатора, так і з псевдозрідженим. В якості каталізатора використовують оксид алюмінію або фосфорну кислоту нанесену на пористий носій. Цей каталізатор має невеликий термін служби і його необхідно постійно регенерувати. А також конструкції реакторів досить ускладнені.

Так як біоетанол вважається перспективною і альтернативною сировиною було прийнято рішення розглянути можливість технологічної схеми отримання етилену з етанолу в умовах перспективної технології аерозольного нанокаталізу [4]. Це дозволить усунути основні причини, пов'язані із застосуванням каталізатора на носії.

**Методика побудови схеми процесу дегідратації етанолу в ChemCad.** Програма дозволяє вирішувати завдання дослідження та проектування хіміко-технологічних процесів і окремих апаратів, завдяки набору модулів програми, що відповідають за певний процес. Ця універсальна моделююча програма була створена для комп'ютерного моделювання хіміко-технологічних процесів при розробці, модернізації та оптимізації хімічних, нафтохімічних та нафтопереробних виробництв [5].

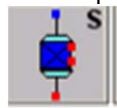
При побудові схеми комп'ютерної моделі для досліджуваного процесу ми використали наступні модулі програми ChemCad:



– потік живлення;

– потік продукту;

– формування потоків, що пов'язують апарати, а також елементи, відповідні потокам живлення і продуктивних потоків;



– моделювання хімічного процесу, такого як каталітичне перетворення чи інше моделюється за допомогою реактора Гібса. Задається режим перетворення, ключові параметри процесу та якщо існують тверді продукти й інертні компоненти. Задається режим перетворення, ключові параметри процесу та якщо існують тверді продукти й інертні компоненти.

Вище представлені модулі зв'язуються в єдину схему (рис. 1). Модулі пов'язані з хімічною реакцією у програмі ChemCad мають тільки один потік живлення та один потік продукту. Тому якщо до реактору надходить суміш, тоді використовують модуль змішування потоків.

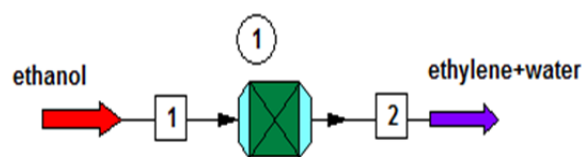


Рис. 1. Панель схеми процесу отримання етилену з етанолу у програмі ChemCad

**Результати дослідження процесу дегідратації етанолу.** В результаті хімічного перетворення отримуємо суміш, тому в моделі процесу поставимо сепаратор фазового поділу, тобто для відділення етилену від води.

Принципова схема моделі хімічного перетворення з етанолу в етилен представимо на Рис. 2

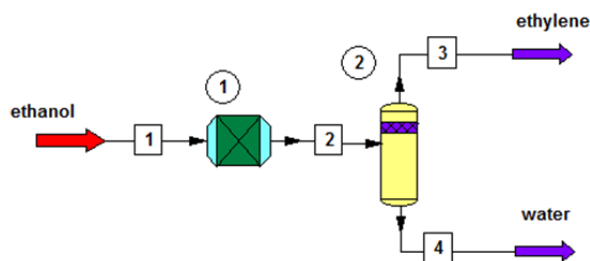


Рис. 2. Схема моделі вивчення процесу отримання етилену з етанолу у програмі ChemCad:  
1 – реактор Гібса; 2 – сепаратор фазового поділу

Хімічне перетворення етанолу в етилен вивчали в інтервалі температур 150 - 400 °С і в інтервалі тиску 1 – 2 атмосфери, при витраті спирту 60 кг/год.

На основі отриманих даних, наведені графіки впливу різних параметрів на отримання етилену з біоетанолу.

Вплив температури на процес отримання етилену з біоетанолу представлений на рис. 3.

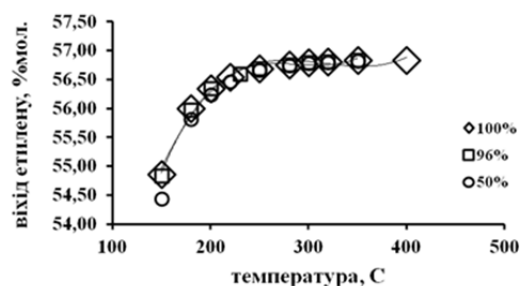


Рис. 3. Залежність кількості отриманого етилену від температури при тиску 1 атм і різній концентрації етанолу

Вплив тиску на процес отримання етилену з етанолу представлений на рис. 4.

Тепловий ефект даного процесу представлений на рис. 5.

В результаті відзначимо, що хімічне перетворення біоетанолу в етилен з максимально можливим виходом етилену відбувається при 220 °С і 1 атм. Ці

параметри можна запропонувати в якості основних для реалізації процесу. Подальше підвищення температури не приводить до збільшення етилену, тому прийняли 220<sup>o</sup>C як робочу температуру процесу.

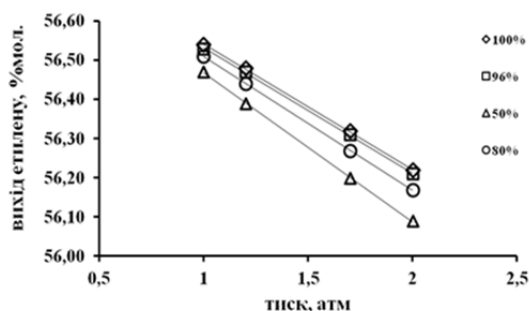


Рис. 4. Залежність кількості отриманого етилену від тиску при температурі 220 °С і різній концентрації етанолу

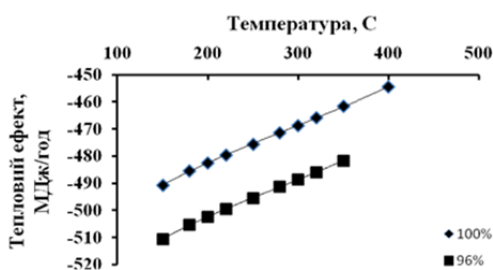


Рис. 5. Тепловий ефект процесу отримання етилену в інтервалі температур 150-400 °С

**Аналіз отриманих результатів процесу дегідратації етанолу до етилену.** Згідно рис. 3 вихід продуктів реакції стабілізується вже при температурі 220 °С, тому розглянемо вихід продуктів реакції при даній температурі і концентрації спирту 50, 80, 96 і 100% від тиску процесу. Дана залежність представлена на рис. 6.

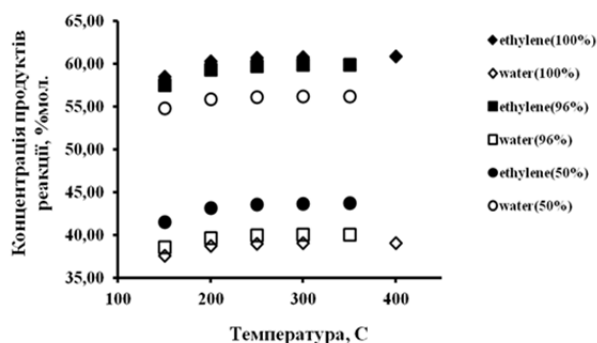


Рис. 6. Залежність виходу продуктів реакції від температури при тиску 1 атм. і різній концентрації біоетанолу

Вищенаведені залежності тільки підтверджують, що оптимальними основними параметрами хімічного перетворення етанолу в етилен можливо протікає при 220 °С, 1 атм і концентрацію спирту підтримують в інтервалі від 80 до 100%. Більш си-

льне розведення спирту знижує вихід етилену, як основного продукту реакції.

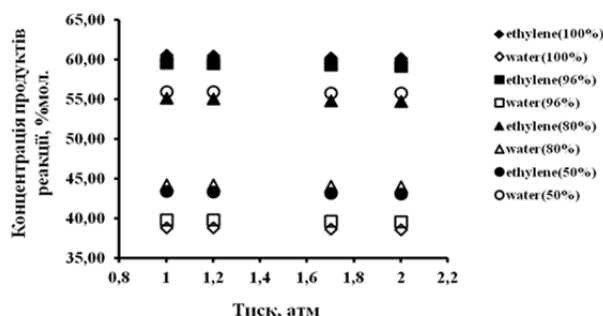


Рис. 7. Залежність виходу продуктів реакції від тиску процесу при 220 °С і різній концентрації етанолу

**Застосування процесу дегідратації біоетанолу у технологічній схемі.** Результати досліджень дозволяють припустити технологічну схему протікання процесу отримання етилену з етанолу. Дану схему створюємо на базі нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу. Промислового виробництва етилену з етанолу в даний момент не існує. Тому даний процес є нововведенням, яке може допомогти в розвитку хімічної промисловості країни.

Установку отримання етилену з етанолу в умовах аерозольного нанокаталізу пропонується будувати недалеко від спиртзаводу. Це дозволить заощадити на транспортних витратах вихідного компонента. Виходячи з розглянутих літературних даних можемо припустити наступну блок-схему отримання етилену дегідратацією етанолу в аерозолі каталізатора представимо на рис. 7.

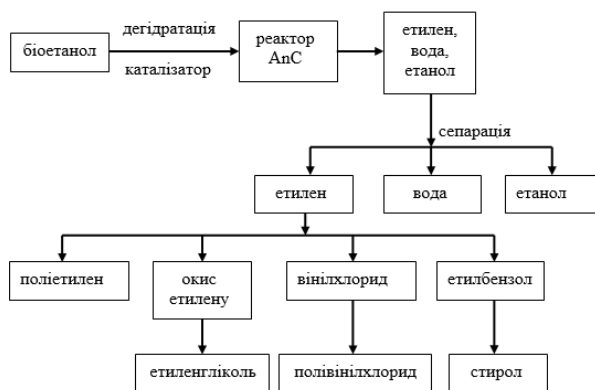


Рис. 8. Блок-схема отримання етилену з етанолу з подальшим його використанням в органічному синтезі

Дана схема і проведені дослідження показують, що досліджуваний процес можливо проводити в реакторі аерозольного нанокаталізу. Робочими умовами при цьому підтримувати температуру 220 °С, атмосферний тиск, гетерогенний каталізатор - оксид алюмінію, який в реакторі дробиться до дрібнодисперсного стану.

Опрацьована потужність по сировині незначна для промислових масштабів. Вона більш прийнятна для міні-установок. Однак при витраті етанолу 60 кг/год при концентрації каталізатора 5 г/м<sup>3</sup> (оптимальне для технології аерозольного нанокаталізу) обсяг реактора становитиме 0,05 м<sup>3</sup> при часу контакту 0,1 с. При цьому припустимо швидкість реакції від температури на грам каталізатора і одиницю об'єму реактора (рис. 9 і рис. 10).

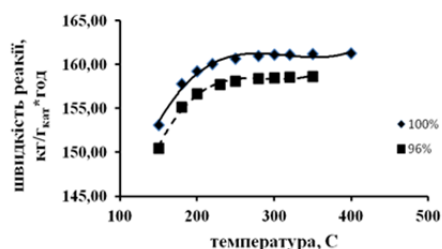


Рис. 9. Залежність швидкості реакції в розрахунку на грам каталізатора від температури при різних концентраціях сировини

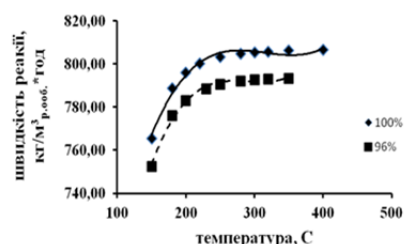


Рис. 10. Залежність швидкості реакції в розрахунку на 1 м<sup>3</sup> реактора від температури при різних концентраціях біоетанолу

За результатами рисунків бачимо, що перспектива створення виробництва етилену з етанолу існує.

**Висновки.** У даній роботі було досліджено процес дегідратації етанолу до етилену. Визначено основні умови перебігу процесу при зміні температури, тиску та концентрації вихідної речовини, а також була підтверджена можливість перебігу його в умовах аерозольного нанокаталізу. Тобто гетерогенний каталізатор у дрібнодисперсному стані постійно активується й активує молекули вихідної сировини.

В результаті проведених досліджень було проведено:

1. способи перебігу дегідратації етанолу до етилену та виявлені їх основні труднощі та основні параметри (температура, тиск та інші).

2. за допомогою комп'ютерної моделі, створеної у програмі ChemCad проаналізовано зміни виходу етилену від основних параметрів процесу.

3. основні умови сприятливі до перебігу процесу та можливість їх керування в умовах технології аерозольного нанокаталізу. А саме – температура 220 °C, P=1 атм., концентрація етанолу від 80 до 100%.

4. блок-схему перетворення етанолу до етилену та висунуті припущення про можливість його застосування у технології аерозольного нанокаталізу.

Результати досліджень дозволяють припустити технологічну схему протікання процесу отримання етилену з біоетанолу. Дану схему створюємо на базі нової перспективної технології аерозольного нанокаталізу. Промислового виробництва етилену з біоетанолу в даний момент не існує. Тому даний процес є нововведенням, яке може допомогти в розвитку хімічної промисловості країни.

Установку отримання етилену з етанолу в умовах аерозольного нанокаталізу пропонується будувати недалеко від спиртозаводу. Це дозволить заощадити на транспортних витратах вихідного компонента.

#### Література

1. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – М: Химия, 1980. – 328 с
2. Абсаттаров А.И. Альтернативные методы получения этилена / Абсаттаров А.И, Зеленцова Н.И, Писаренко Ю.А.. // Химическая техника. – 2016. – №11. – С. 41–43.
3. Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., Чанышев Р.Р., Николаева С.В. Получение этилена из биоэтанола – альтернативный путь производства углеводородного сырья для нефтехимических процессов / Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. – №3. – С. 132–135.
4. Гликин М.А. Поиск альтернативной каталитической технологии. Аэрозольный нанокаталіз / Гликин М.А. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №5-6(71). – С. 4–11.
5. Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Рыжов Д.А.. Математическое моделирование химико-технологических систем с использованием программы ChemCad: Учебно-методическое пособие / Казан. гос. технол. ун-т. – К, 2008. – 160 с

#### References

1. Smidovich E.V. Tekhnologiya pererabotki nefiti i gaza. CH.2. Kreking neftyanogo syr'ya i pererabotka uglevodorodnyh gazov / E. V. Smidovich. – M: Himiya, 1980. – 328 p.
2. Absattarov A.I. Al'terativnyye metody polucheniya etilena / Absattarov A.I, Zelencova N.I, Pisarenko YU.A.. // Himicheskaya tekhnika. – 2016. – №11. – pp. 41–43.
3. Vil'danov F.SH., Latypova F.N., CHanyshv R.R., Nikolaeva S.V. Poluchenie etilena iz bioetanolа – al'terativnyj put' proizvodstva uglevodorodnogo syr'ya dlya neftekhimicheskikh processov / Bashkirskij himicheskij zhurnal. – 2011. – Tom 18. – №3. – pp. 132–135.
4. Glikin M.A. Poisk al'terativnoj kataliticheskoy tekhnologii. Aerazol'nyj nanokataliz / Glikin M.A. // Vostochno-Evropskij zhurnal peredovyh tekhnologij. – 2014. – №5-6(71). – p. 4–11.
5. Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Ryzhov D.A.. Matematicheskoe modelirovanie himiko-tekhnologicheskikh sistem s ispol'zovaniem programmy ChemCad: Uchebno-metodicheskoe posobie / Kazan. gos. tekhnol. un-t. – K, 2008. – 160 p.

**Mishchenko S.O., Glikina I.M., Glikin M.A.  
Creation of a technological scheme for obtaining ethylene from bioethanol under aerosol nanocatalysis using the ChemCad program**

*The search for new sources of ethylene is ongoing. One of the promising methods, taking into account environmental aspects, is dehydration of bioethanol. Dehydration of bioethanol will develop the chemical industry of countries with developed agricultural economies. This work makes it possible to consider the theoretical calculations of the model of chemical conversion of bioethanol to ethylene using the software package ChemCad. The paper considered different concentrations of raw materials in order to obtain the target product depending on the reaction parameters: temperature, pressure, concentration of raw materials. The main favorable technological parameters for the process of obtaining ethylene from bioethanol and the possibility of their control in terms of aerosol nanocatalysis technology were established. Namely: temperature 220 ° C, pressure 1 atmosphere, bioethanol concentration from 80 to 100%. A possible block diagram of ethylene production by dehydration of bioethanol in a catalyst aerosol was proposed. The work is an extension of the possibility of using a unique promising technology of aerosol nanocatalysis. Also, the proposed technology is more appropriate for mini-installations, which is currently very relevant for the modern development of the economy, which departs from the creation of giant enterprises. The technology of aerosol nanocatalysis has proven itself well both in deep oxidation processes, which are used in the environmental direction in the disposal of*

*various types of waste, and in some synthesis processes, such as Fischer-Tropsch synthesis (this technology uses a heterogeneous catalyst without a carrier, which reaches nanoscale and creates an aerosol inside. Therefore, the technology is called aerosol nanocatalysis. Inside the reactor, the catalyst particles are constantly crushed and activated by the process of mechanochemical. It is also determined that the aerosol catalyst for the chemical interaction is only 1-10 g / m<sup>3</sup> of reaction volume. time of constant development and study of aerosol nanocatalysis technology, it was noted that any catalytically active material during mechanochemical activation increases and retains its activity for a long time keeping hydrocarbons from synthesis gas).*

**Keywords:** ethylene, bioethanol, aerosol nanocatalysis, ChemCad, dehydration.

**Міщенко Сергій Олексійович** – аспірант кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк); e-mail: monk26025@gmail.com

**Глікіна Ірина Маратівна** – д.т.н., професор, кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), igene555@i.ua

**Глікін Марат Аронович** – д.т.н., професор, професор кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк);

Стаття подана 15.03.2021 р.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-90-95>

УДК 677.027:562.81

## УДОСКОНАЛЕННЯ СИНТЕЗУ ТЕРМОПЕРЕВОДНОГО БАРВНИКУ АНТРАХІНОНОВОГО ЖОВТОГО 6З

Вигоняйло О.І., Бородіна А.В., Попов Є.В., Мороз О.В.

## IMPROVEMENT OF SYNTHESIS OF THERMAL TRANSMISSION DYE ANTHRAKHINON YELLOW 6Z

Vyhonailo O.I., Borodina A.V., Popov E.V., Moroz O.V.

*Експериментально підібрані і удосконалені умови отримання речовин і напівпродуктів з використанням доступної очищеної сировини коксохімії в синтезі термопереводного барвника жовтого 6З антрахінонового (2-метоксibenзантрон). Розроблений технологічний процес і схему синтезу, використовуючи в якості вихідної сировини виділений з коксової смоли і очищений антрахінон. Опробовано мало затратну технологію синтезу термопереводного антрахінонового барвника жовтого 6З, яка дозволяє підвищувати вихід його без погіршення якості випускної форми. Термопереводне друкування являє великий інтерес для запропонованого друкування дисперсними барвниками хімічних волокон. Переводне фарбування текстильних матеріалів та виробів є одним з найпростіших, економічних та екологічно чистих технологічних процесів. Метод друкування має ряд незаперечних переваг, які роблять одну з найперспективніших напрямків у розфарбовуванні текстильних тканин. Спосіб термодрукування простий в технічному оформленні: при наявності надрукованої підкладки для здійснення процесу друкування досить розташовувати термопресом або каландром, які можуть обслуговуватися одним оператором, що економить капітальні витрати на обладнання і веде до мінімізації робочого місяця.*

**Ключові слова:** термопереводний барвник антрахіноновий жовтий 6З, удосконалений синтез, колористичні показники, друкування на паперу і термоперевод з паперу на тканини з синтетичних волокон.

**Вступ.** Використовуючи в якості вихідної сировини виділені з коксового газу і смоли ряда супутніх хімічних компонентів, (фенол, анілін, нафталін, антрахінон та ін.) сприяють не тільки здешевленню цільових органічних речовин при

синтезі нових продуктів, але і удосконаленню технологічних процесів. Важливою супутньою хімічною речовиною, що виділяються з коксової смоли є нафталін, який після очищення широко використовується у виробництві органічних барвників. В даному повідомленні приводяться

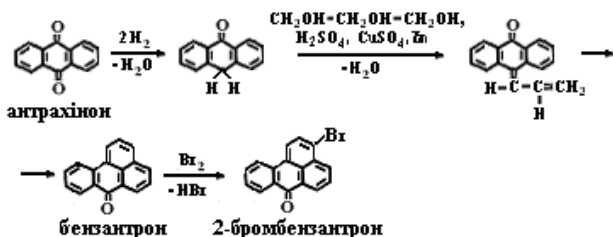
дослідження по синтезу термопереводного барвника жовтого 6З антрахінонового (2-метоксibenзантрон) з використанням очищеного нафталіну коксової смоли. Цей світло-і термостійкий барвник використовується для друкування шпалер в поліграфії і найчастіше в текстильній промисловості для фарбування поліефірних тканин [1-2]. Одним з найважливіших свойств цього барвника є сублімація при високій температурі. Нанесене на папір зображення з надрукованого паперу переходить на тканину з поліефірних волокон. Діюча технологія синтезу термопереводного барвника жовтого 6З обумовлена проведенням процесу при високій температурі і тиску при тривалості останньої технологічної стадії метоксилювання з утворенням супутніх продуктів реакції, що знижує вихід цільового продукту або приводить до необхідності його очищення. [3] є актуальною задачею сьогодення. Ці проблеми зі зменшенням енергетичних витрат можуть бути вирішені лише удосконаленням технологій і технологічних процесів та використанням доступнішої сировини, що утворюється в процесі коксування кам'яного вугілля. Тому для удосконалення останньої стадії отримання барвника жовтого 6З (реакції метоксилювання 2-бромбензантрон) зі зменшенням непродуктивних витрат реагентів і зниженням енергоспоживання в дослідженні апробований в технології метод міжфазного каталізу [4]. Метод заключається в метоксилюванні 2-бензантрон метиловим спиртом в середовищі концентрованого розчину луѓу.

### Експеримент та методи аналізу.

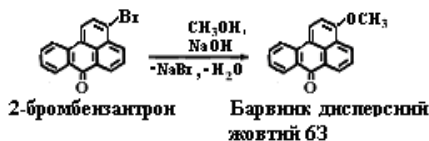
Експериментальна розробка, що здійснена в умовах виробничого процесу з удосконаленою стадією синтезу термопереводного барвника жовтого 6З (2-метоксibenзантрон) методом міжфазного каталізу [4], приведена нижче у відповідності з описом та складеною технологічною схемою реакції. Аналіз

вихідних продуктів і компонентів, що отримані в процесі синтезу та їх дослідження, проводили по методикам, що указані в [3].

**Результати лабораторного синтезу та їх обговорення.** Вихідним компонентом для синтезу термопереводного дисперсного барвника антрахінонового жовтого 63 є виділений з коксової смоли і очищений антрахінон після коксування кам'яного вугілля. З антрахінону спочатку отримували бензантрон з наступними операціями його бромовання і виділення 2-бромбензантрон по схемі реакцій:



Оксиметилування 2-бромбензантрон метиловим проводили спиртом в лужному середовищі з подальшим виділенням антрахінонового термопереводного барвнику жовтого 63 по нижче наведеній реакції:



Виробництво з антрахінону бензантрон і на його основі термопереводного антрахінонового барвника жовтого 63 за удосконаленою технологією складається з наступних основних операцій: 1)

конденсація антрахінона з гліцерином; 2) виділення і очищення бензантрон; 3) сублімація бензантрон; 4) бромовання бензантрон; 5) метоксилювання бромбензантрон. Нижче на рис. 1 приведена технологічна схема синтезу барвника жовтого 63 і опис основних стадій.

**Конденсація антрахінону з гліцерином.**

Конденсацію проводять в апараті, обладнаному мішалкою і сорочкою для нагрівання і охолодження. В апарат 1 наливають з мірника 4 купоросне масло (концентровану сірчану кислоту), завантажують антрахінон і масу розмішують до повного розчинення антрахінону. Паралельно в апараті 2 отримують розчин мідного купоросу в гліцерині і в апараті 3 – суспензію цинкового пилу в гліцерині. Потім поступово з апарату 2 через мірник 5 завантажують водний розчин мідного купоросу в гліцерині.

Масу нагрівають і починають поступово додавати з мірника 6 суспензію цинкового пилу в гліцерині. Температуру підтримують на певному рівні, охолоджуючи масу в разі потреби. Підвищення температури вище певного рівня призводить до зниження виходу бензантрон і збільшення вмісту нерозчинних домішок.

Після закінчення завантаження суспензії цинкового пилу в гліцерині

реакційну масу розмішують. Закінчення реакції конденсації визначається за кольором розчину, отриманого при обробці реакційної маси гідросульфідом натрію: колір витіку повинен бути лимонно-жовтим. Рожеве або червоне забарвлення вказує на присутність непрореагованого антрахінона.

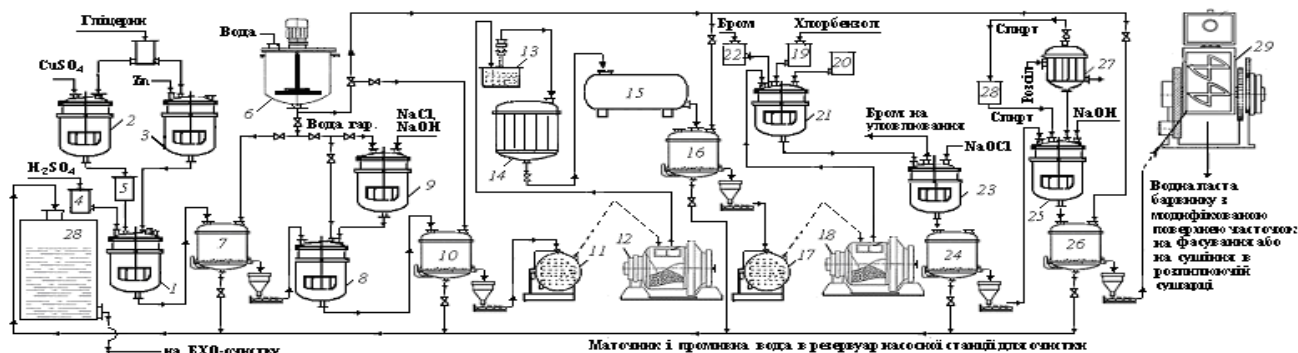


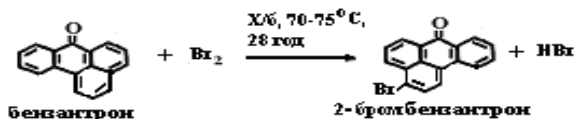
Рис. 1. Технологічна схема синтезу термопереводного барвника жовтого 63:

- 1, 8, 9, 22, 23, 25 – апарати; 2 – апарат для отримання мідного купоросу в гліцерині; 3 – апарат для отримання суспензії цинкового пилу в гліцерині; 4 – мірник для купоросного масла; 5 – мірник для розчину мідного купоросу в гліцерині; 6 – апарат для гарячої води; 7, 10, 16, 24, 26 – друк-фільтри; 11, 17 – вакуум-сушарки; 12, 18 – кульковий млин; 13 – субліматор; 14 – вертикальний циліндричний конденсатор; 15 – напірний бак; 19 – мірник хлорбензолу; 20 – мірник для розчину бісульфіту натрію; 21 – апарат для бромовання бензантрон; 22 – мірник бром; 27 – холодильник для відгонки спирту

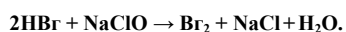
**Виділення і очищення бензантрон.** Після закінчення конденсації масу трохи охолоджують, додають гарячу воду, розмішують для розчинення залишків цинку в сірчаній кислоті і охолоджують. При розведенні сірчаної кислоти з розчину виділяється бензантрон. Його відфільтровують через поліхлорвінілову тканину на сталевому освинцьованому закритому нутч-фільтрі 7 з піднімаємою мішалкою і промивають на фільтрі при розмішуванні холодною водою до нейтральної реакції на папір «конго». Пасту бензантрон для очищення від розчинних в лугах смолистих домішок завантажують в апарат 8 заливають розчин їдкою натрію, що містить трохи кухонної солі з мірника 9, розмішують при нагріванні і розбавляють водою. Гарячу лужну суспензію бензантрон відфільтровують через друк-фільтр 10 і осад промивають гарячою водою. Водну пасту бензантрон з фільтра знімають і сушать в вакуум-сушильній установці 11, подрібнюють в кульковому млині 12 і передають на очистку методом сублимації в сублиматор 13.

**Сублимація бензантрон.** Сублимація проводиться в обігріваному через свинцеву баню топковим газом сталевому сублиматорі з мішалкою 13. Сухий бензантрон завантажують в сублиматор 13, нагрівають, включають мішалку і одночасно починають вводити в сорочку перегріту пару. Пари бензантрон направляються в вертикальний циліндричний конденсатор 14, там охолоджуються утворюючи тверді часточки, які змішуються з надходячим в конденсатор водою. Суспензія сублимованого бензантрон в воді безперервно подається в напірний бак 15 і звідти – на фільтрування в друк-фільтр 16 і віджимання. Пасту бензантрон сушать в вакуум-сушарці 17 і подрібнюють в кульковому млині 18. Сухий сублимований бензантрон являє собою нерозчинний у воді кристалічний продукт жовтого кольору з температурою плавлення 170°C. Бензантрон не представляє інтересу як жовтий барвник і його передають на стадію бромовання бромом.

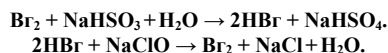
**Бромовання бензантрон.** Бромовання тонко подрібненого бензантрон здійснюють в апараті 21 в середовищі хлорбензолу, що подається з мірника 19 при 70-75°C протягом 28 год з виходом 2-бромбензантрон 97,9% за таким рівнянням реакції:



Бромистоводнева кислота, що утворюється при бромованні, окислюється гіпохлоритом натрію:

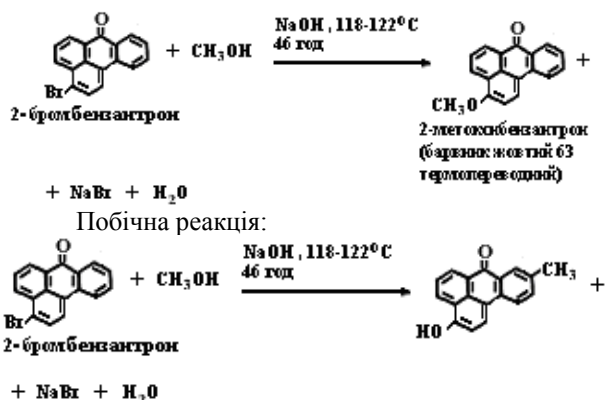


Остаточний після закінчення реакції бром відновлюється водним розчином бисульфиту натрію з мірника 20 до бромистоводневої кислоти, яку потім в апараті 23 за допомогою гіпохлориту натрію переводять в бром і повертають в цикл при подальших операціях бромовання бензантрон за рівняннями:



Водну суспензію 2-бромбензантрон з апарата 23 подають на фільтрування в друк-фільтр 24 з подальшим промиванням водою від водорозчинних солей. Фільтрат і промивні стічні води в кількості 56,7 м<sup>3</sup>/т подають на очистку в очистні споруди. Водну пасту 2-бромбензантрон з виходом 96,8% в розрахунку на бензантрон знімають з друк-фільтру і передають на стадію метоксилювання.

**Метоксилювання отриманого 2-бромбензантрон** здійснюється в промисловості в апараті 25 50%-ним лужним спиртовим розчином метилового спирту, що поступає з мірника 28, при тиску і температурі 120±2°C протягом 46 год за рівнянням:



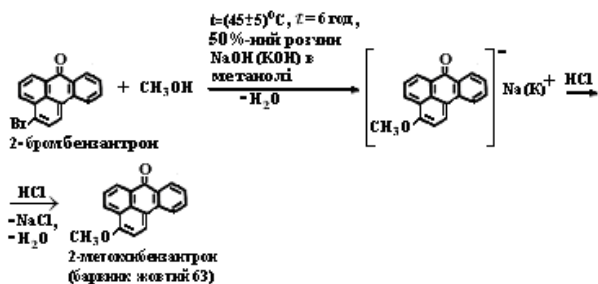
з подальшими операціями відгонки спирту при вкюченні холодильника 27 з режиму «оборотний» на режим «прямий», фільтрування і промивання водою в друк-фільтрі 26.

Недоліками метоксилювання за цією технологією є:

- проведення процесу при високій температурі (120±5°C) і тиску при тривалості реакції метоксилювання (46 год);
- необхідність використання вибухонебезпечно устаткування;
- утворення побічного продукту реакції, що знижує вихід цільового продукту;
- низька якість барвника, що приводить до необхідності його очищення.

Для усунення вказаних недоліків і підвищення виходу барвника термопереводного антрахінонового жовтого 63 вивчений процес метоксилювання 2-бромбензантрон методом міжфазного каталіза в колінчатому змішувачі «Werner-Pfleiderer» в середовищі концентрованого розчину лугу в метиловому спирті. Було встановлено, що оптимальними параметрами процесу є: час і температура обробки суміші барвників – 6 год при (45±5)°C; концентрація лугу в метанолі – 50%; співвідношення 2-бромбензантрон і спиртового лугу – 1:2 (мас. ч.).

Міжфазний каталіз процесу метоксилювання проходить можливо за такою схемою реакції:



Далі виділену водну пасту 2-метоксибензантрон (він же барвник термопереводний антрахіноновий жовтий 63) у вигляді водної пасти передають на стадію модифікування поверхні часточок поверхнево-активною речовиною (ПАР) в колінчатий змішувач 29 з двома Z-подібними лопатями. Готовий модифікований ПАР продукт у вигляді водної пасти (або якщо висушувати в розпилюючій сушарці – порошку) передають на розфасовування у транспортну тару.

Вихід барвнику за удосконаленою технологією в розрахунку на завантажений 2-бромбензантрон становить 88,7%, що більше на 12,1% в порівнянні з виходом по діючій технології.

Технологічна схема отримання випускної форми антрахінонового барвника жовтого 63 для термопереводного друкування тканин наведена на рис. 2.

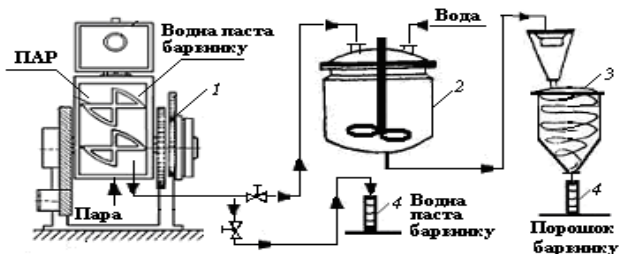


Рис. 2. Схема отримання термопереводного барвника жовтого 63 з випускній формі у вигляді тонкодисперсної водної пасти і порошку: 1 – колінчатий змішувач з Z-подібними лопатями і шнеком для вивантаження; 2 – апарат для модифікування поверхні часточок барвника; 3 – розпилююча сушарка, яка зкомпанована з класифікатором часточок за розмірами; 4 – вузол розфасовування випускної форми барвнику у вигляді водної пасти або порошку

Для отримання барвнику у вигляді тонкодисперсної водної пасти в колінчатий змішувач з Z-подібними лопатями зі шнеком завантажують основу барвника, включають лопаті змішувача, додають розчин резінату натрію і вміст змішувача при перемішуванні перетирають при  $(25\pm 5)^\circ\text{C}$  протягом 1 год, після чого у водну дисперговану пасту барвника додають розрахункову кількість 20%-ного водного розчину хлористого кальцію з подальшим вивантаженням в бункер з дозатором і розфасовуванням.

Водну пасту аналізують за якістю відповідно до технічних умов (ТУ), вивантажують і упаковують в транспортну тару.

Якщо необхідно отримувати барвник у тонко дисперсному порошковому вигляді, пасту загрузають в апарат 2 з водою, розбавляють водою і суспензію висушують в розпилюючій сушарці 3 і вивантаженням в транспортну тару 4.

Кінетику приготування диспергової фарби для друкування на паперу для шпалер розраховували із напівлогарифмічного графіку залежності дисперсності від тривалості перетирання в змішувачі (рис. 3), який являє собою ломану лінію. Перегин лінії і кут її нахилу вказує на ступінчастий характер диспергування: до точки перегину – дезагломерування і після точки перегину – дезагрегування. Екстраполяцією до перетину з віссю ординат визначається початкова дисперсність зразку ( $r_0$ ):  $\ln r_{0 \text{ поч.}} = -0,967$  і, відповідно,  $r_{0 \text{ поч.}} = 0,38$  мкм за кутом нахилу лінії була розрахована константа швидкості дезагломе-

рування  $k_{d_1}$  і дезагрегування  $k_{d_2}$  відповідно.

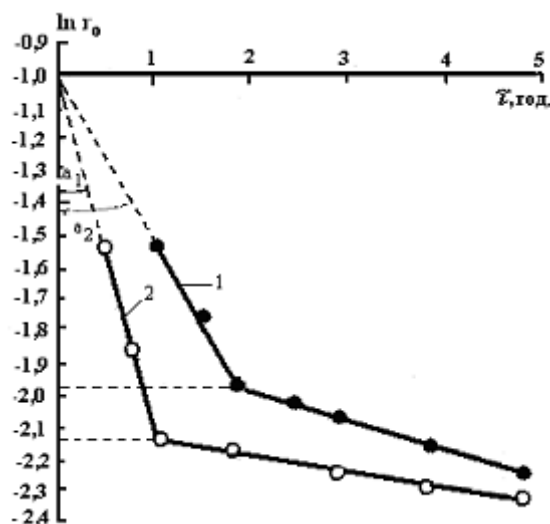


Рис. 3. Залежність дисперсності ( $r_0$ ) зразку барвника немодифікованого (1) і модифікованого (2) від тривалості перетирання у змішувачі ( $\tau$ ) в напівлогарифмічних координатах

Розраховані константи швидкості дезагломерування  $k_{d_1}$  і дезагрегування  $k_{d_2}$  при диспергуванні відрізняються і дорівнюють:  $k_{d_1} = 0,123$  (мкм·год<sup>-1</sup>) і  $k_{d_2} = 0,085$  (ммк·год<sup>-1</sup>) відповідно. Як видно з рис. 3, відповідно до ефекту Ребіндера за рахунок більшого розклинюючого зусилля до дефектних часточок барвника дезагломерування проходить 1,5 рази швидше, ніж диспергування. Перетирання агломератів і агрегатів барвнику закінчується повністю за проміжок часу від 40-50 хв.

Удосконалена технологія синтезу термопереводного барвника жовтого 63 в порівнянні з діючою технологією проходить при значно нижчій температурі  $45\pm 5^\circ\text{C}$  (по діючій технології —  $120\pm 5^\circ\text{C}$ ) без тиску при тривалості реакції метоксилування 6 год (замість 46 год за діючою технологією). Такий технологічний прийом дозволяє без використання вибухонебезпечного устаткування і без утворення побічного продукту реакції підвищувати до 8% вихід цільового продукту і за якістю на рівні зарубіжного аналогу [5]

Надруковані термопереводними фарбами після диспергування барвників в зв'язуючому поліграфічні рисунки з паперової основи можуть бути переведені на текстильних підприємствах на тканину з поліефірних волокон шляхом впливу високої температури і тиску за допомогою термопереводної машини (в побутових умовах – за допомогою праски при  $190\text{--}210^\circ\text{C}$  протягом 30-40 с). Деяке надруковане на паперу для шпалер зображення (а) з використанням синтезованого жовтого 63 сумісно з термопереводними барвниками іншими кольорів було переведене на тканину з поліефірних волокон (б) і показано нижче на рис. 4.

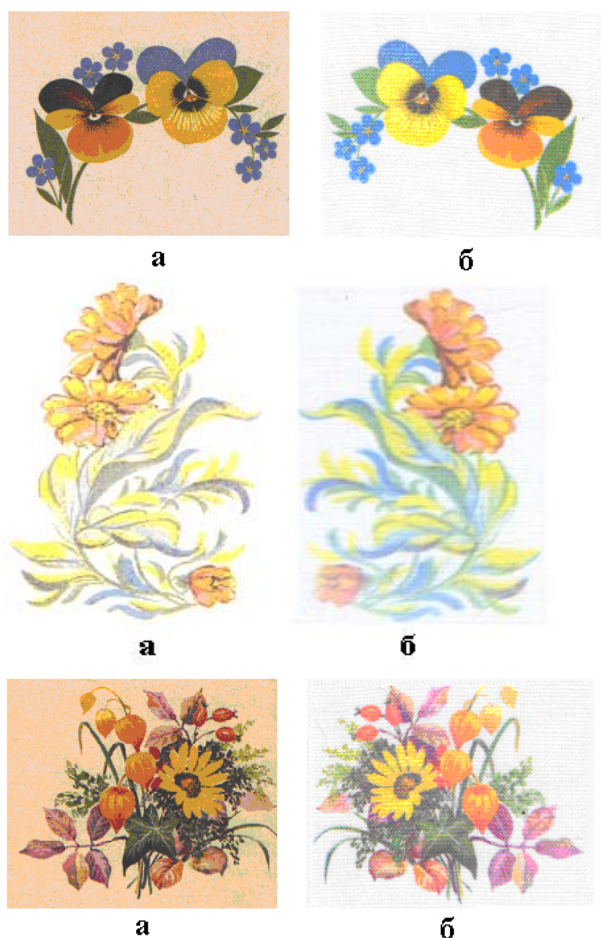


Рис. 4. Зображення надрукованих рисунків на паперу для шпалер флексографськими фарбами з термопереводними барвниками, один з яких є барвник жовтий 63 (а) і переведених на поліефірну тканину (б)

Віддрукований на тканині рисунок має дзеркальне відображення. Якщо необхідно зробити перевод рисунка з паперу на обидві сторони тканини (прапорця, вимпела, штандарта), то перевод рисунка проводять одночасно з двох сторін полотна, для чого на папір наносять фарбами, що сублимуються, два рисунка, які є дзеркальним відображенням один одного, при цьому на підкладку термопереводної машини укладається перший аркуш паперу з рисунком зображенням вгору, потім укладається тканину і зверху накривається другим аркушем паперу дзеркальним зображенням вниз. Поєднання верхнього і нижнього аркуша паперу з рисунком (прапорця, вимпела, штандарта) проводять окремо на просвіт або на монтажному столі з підсвічуванням, а для якісного отримання рисунка поєднання фіксують по одному або декількох краях паперу за допомогою шпильок.

Висновки:

1. Експериментально підібрані і удосконалені умови отримання речовин і напівпродуктів з використанням доступної очищеної сировини коксохімії. Розроблено технологічний процес і схему синтезу термопереводного барвника жовтого 63, використовуючи в якості вихідної сировини виділений з коксової смоли і очищений антрахінон.

2. Удосконалено технологію синтезу термопереводного барвника жовтого 63, яка стає мало затратною і дозволяє підвищувати вихід без погіршення якості випускної форми.

#### Література

1. Вигоняйло О.І., Попов Є.В., Мороз О.В. Синтез термопереводних моноазобарвників ЛОГОС ОНЛАЙН, 10-11232/1663-4139.02.05. – 2019. – № 2, жовтень. – С. 1-16; Синтез термопереводних антрахінонових барвників. ЛОГОС ОНЛАЙН», 10-11232/1663-4139.03.01. – 2019. – № 3, листопад. – С. 1-17; Про можливість покращення якості випускних форм органічних барвників для поліграфії і колорування текстильних матеріалів. ЛОГОС ОНЛАЙН», 10-11232/2663-4139.07.02. – 2020. – № 7 – С. 1-10.
2. Beck U., Bechmann W. Thermal printing issues. *Chemiefasern Textilindustrie*. – 1981. – № 5. – S. 410, 415-416; О переводном печатании тканей. – *Textilia*. – 1983, Vd. 59, № 1. – S. 23-32 (РЖХ, 1983, 14Т776).
3. Постоянный технологический регламент производства красителя желтого 63 антрахинонового ОАО «Краситель». – Рубежное (Украина) – 2002. – 93 с.
4. Шейн С.М., Шеляпин О.П. Межфазный катализ как основа создания новых технологий в промышленности органического синтеза. – *ЖВХО им. Д.И.Менделеева*. – Т. XXXI, № 2. – 1986. – С. 122-239.

#### References

1. Vygonaylo O.I, Popov E.V, Moroz O.V. Synthesis of thermosetting monoazodyes „LOGOS ONLINE”, 10-11232/1663-4139.02.05. - 2019. - N°. 2, October. - P. 1-16; Synthesis of thermally transferable anthraquinone yes. „LOGOS ONLINE”, 10-11232/ 1663-4139.03.01. - 2019. - N°. 3, November. - P. 1-17; On the possibility of improving the quality of final forms of organic dyes for printing and coloring of textile materials. „LOGOS

- ONLINE” 10-11232/2663-4139.07.02. – 2020. – № 7 (березень). – С. 1-10.
2. Beck U., Bechmann W. Thermal printing issues. *Chemiefasern Textilindustrie*. 1981. – № 5. – S. 410, 415-416; About the transfer printing of fabrics. *Textilia*. – 1983, Bd. 59. – N° 1. – S. 23-32 (РЖХ, 1983, 14Т776).
  3. Permanent technological regulations for the production of yellow dye 6Z of anthraquinone dye. Open Public corporation Dye Company. – Rubezhnoe (Ukraine) – 2002. – 93 s.
  4. Shein S.M., Shelyapin O.P. Interphase catalysis as the basis for the creation of new technologies in the organic synthesis industry. – *ZhVHO them. D.I. Mendeleev*. – Т. XXXI, N° 2. – 1986. – S. 122-239.

**Vygonyailo O.I., Borodina A.V., Popov E.V., Moroz A.V. Improvement of synthesis of thermal transmission dye anthraquinon Yellow 6Z.**

*The conditions for obtaining substances and intermediates using the available purified raw materials of coke chemistry were experimentally selected and improved. The technological process and the scheme of synthesis of the thermocouple dye of yellow 6Z is developed, using as a raw material isolated from coke resin and purified anthraquinone. Improved technology for the synthesis of thermocouple dye yellow 6Z is a little expensive and allows you to increase the output without degrading the quality of the final form of the dye. Translated printing is of great interest for the proposed printing of dispersion dyes of chemical fibers. Translational coloring of textile materials and products as one of the simplest, most economical and environmentally friendly technological processes. Initially, the method was printing has a number of indisputable advantages that make one of the most promising areas in the coloring of textile fabrics. The method of thermal printing is simple in technical design: in the presence of a printed substrate for the printing process is enough to have a thermal press or calender, which can be serviced by one operator, which saves capital costs for equipment and leads to minimizing the workplace. Translation printing is of great interest for dyeing textile materials and products as one of the simplest, most economical and environmentally friendly technological processes. Initially, the method was proposed for. The image printed on the fabric has a mirror image. The improved technology of synthesis of thermal transfer dye yellow 6C in comparison with the current*

*technology takes place at a much lower temperature of  $45\pm 5^{\circ}\text{C}$  (according to the current technology -  $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) without pressure at the duration of the methoxylation reaction 6 hours (instead of 46 hours according to the current technology). This technological technique allows to increase up to 8% the yield of the target product in high quality. The yield of dye by advanced technology per loaded 2-bromobenzantrone is significantly higher compared to the yield of the current technology. In the process of improving the technology, the selected conditions for obtaining substances and intermediates using available purified raw materials of coke chemistry in the synthesis of thermal transfer dye yellow 6C anthraquinone were substantiated, the technological scheme of synthesis was drawn up final form of dye, the technological scheme of synthesis is made, using as initial raw materials the anthraquinone isolated from coke resin and allowed to increase with improvement an exit of a final form of dye.*

**Key words:** *thermal transfer dye yellow 6Z, advanced synthesis, printing on paper and thermal transfer from paper to fabrics made of synthetic fibers. color indicators.*

**Вигоняйло Олександр Іванович** – здобувач ступеня к.т.н. при кафедрі екології та технології полімерів інституту хімічних технологій (IXТ) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля (м. Рубіжне).  
E-mail: faustus111ort@gmail.com

**Бородіна Антоніна Володимирівна** – к.х.н., доцент кафедри МАХП інституту хімічних технологій (IXТ) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля (м. Рубіжне).

**Попов Євген Вадимович** – д.т.н., професор, завідувач кафедри екології та технології полімерів інституту хімічних технологій (IXТ) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля (м. Рубіжне).  
E-mail: porov@iht.lg.ua

**Мороз Олексій Валерійович** – к.т.н. кафедри екології та технології полімерів інституту хімічних технологій (IXТ) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля (м. Рубіжне)  
E-mail: moroz\_olg@mail.ru

Стаття подана 29.01.2021.

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2021-266-2-96-100>

УДК 429.4.048

## ВЗАЄМОЗАМІННІСТЬ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ХОЛОДОАГЕНТІВ В СИСТЕМАХ КОНДИЦІОНУВАННЯ ПОВІТРЯ ПАСАЖИРСЬКИХ ВАГОНІВ

Іщенко В.М., Щербина Ю.В., Осьмак В.Є., Горлушко Ю.В.

### INTERCOMPOSITION OF ALTERNATIVE REFRIGERANTS IN AIR CONDITIONING SYSTEMS OF PASSENGER CARS

Ischenko V.M., Scherbina Yu.V., Osmak V.E., Gorlushko Yu.V.

*У статті розглянуті питання взаємозамінності альтернативних холодоагентів в системах кондиціонування повітря пасажирських вагонів. На підставі проведеного аналізу сучасних вимог до робочих тіл холодильних машин визначено найбільш вагомий критерій для оцінки якості альтернативних холодоагентів. Запропоновано підхід до раціонального вибору альтернативного холодоагента для діючого холодильного обладнання установок кондиціонування повітря пасажирських вагонів.*

**Ключові слова:** пасажирський вагон, системи кондиціонування повітря, холодильна машина, альтернативний холодоагент, взаємозамінність.

**Вступ.** Найважливішою задачею діяльності залізничного транспорту є масове перевезення вантажів і пасажирів. Пасажирські перевезення є одним з основних видів діяльності залізничного транспорту. При експлуатації пасажирського вагонного парку повинна забезпечуватись не лише безпека руху, але і комфортні умови перевезень. Для цього використовуються відповідні системи життєзабезпечення до яких належить кондиціонування повітря, яке здійснюється в пасажирських вагонах установками кондиціонування повітря. Холодильне обладнання установок кондиціонування повітря дозволяє підтримувати в вагоні потрібні температурно-вологісні умови при підвищеній температурі зовнішнього повітря і дії сонячної радіації. В парокompresійній холодильній машині установки кондиціонування повітря типу МАБ-П в якості холодоагента раніше використовувався Хладон-12 (R12) [9]. В теперішній час в холодильному обладнанні використовується альтернативні сумішеві холодоагенти на основі Фреон-22 (R22).

**Постановка проблеми.** Відповідно з Монреальським протоколом [10], та внесених до нього поправок, використання озоноруйнуючих холодоагентів, до яких належить R22, з 01.01.2020 р. зупинено. При цьому зупинено використання холодиль-

них сумішей з масовим змістом R22 більше 1 %. Парникові гази, відповідальні за глобальне потепління, відомі: водяна пара, діоксин вуглецю, метан та озон. Кіотський протокол [11] до них додав синтетичні холодоагенти – гідрофторвуглецеві, перфторвуглецеві, потенціал глобального потепління яких в 1000 разів перевищує потенціал глобального потепління діоксину вуглецю, прийнятого за одиницю. В якості альтернативних холодоагентів в системах кондиціонування повітря пасажирських вагонів в теперішній час розповсюджені: холодоагент R22 та сумішеві холодоагенти на його основі, виробництво яких зупинено. Вибір для взаємозамінності R22 та сумішевих холодоагентів на його основі в холодильному обладнанні становиться компромісом між екологічно-енергетичними показниками холодоагента, безпекою та вартістю. Згідно цих положень для взаємозамінності розглядаються, як можливі, альтернативні холодоагенти з потенціалом руйнування озону ODP=0 та потенціалом глобального потепління GWP<2500. До таких холодоагентів належать R404A, R407C, R507a, R134a, R32, R410A.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проблемами обґрунтування вибору альтернативних холодоагентів для холодильних систем, оцінки показників їх якості та ефективності використання розглядаються в роботах Мазура В.А., Железного В.П., Дуганова О.Г., Бабакина Б.С., Науменко С.Н., Цветкова О.Б. та інших вчених [1, 2, 8, 9]. Проте і сьогодні під час взаємозамінності альтернативних холодоагентів в холодильному обладнанні установок кондиціонування повітря пасажирських вагонів виникає багато запитань.

**Мета статті.** Метою написання цієї статті є дослідження раціонального вибору альтернативного холодоагента для взаємозамінності R22 та сумішевих холодоагентів на його основі в діючому холодильному обладнанні систем кондиціонування повітря

пасажирських вагонів, визначення його параметрів та оцінка енергетичної ефективності.

**Результати досліджень.** Рішення Монреальського протоколу докорінно змінили підхід до традиційних озоноруйнуючих холодоагентів, і починаючи з 90-х років на одне з перших місць вийшло питання про небезпеку зміни клімату та збереження емісії парникових газів, викликані застосуванням таких холодоагентів [10].

За ступенем озоноруйнівності озонowego шару Землі галоїдопохідні вуглеводні розділені на три групи [8]:

- холодоагенти з високою озоноруйнiвною активністю - це хлорфторвуглеці (ХФВ) R11, R12, R13, R113, R114, R115, R502, R503, R12B1, R13B1 (або з міжнародного позначення CFC11, CFC12, CFC13 і т. п.) та ін.;

- холодоагенти з низькою озоноруйнiвною активністю - це гідрохлорфторвуглеці (ГХФВ) R21, R22, R141b, R142b, R123, R124 (або з міжнародного позначення HCFC21, HCFC22, HCFC141b і т.п.) і ін., в молекулах яких міститься водень. Для цих речовин характерно менший час існування в атмосфері в порівнянні з ХФВ, і, як наслідок, вони роблять менший вплив на руйнування озонowego шару. Ряд багатоконпонентних робочих тіл, пропонувані в якості альтернативи ХФВ, містять в своєму складі ГХФВ, наприклад R22;

- холодоагенти, що не містять атомів хлору (фторвуглеці ФВ (FC), гідрофторвуглеці ГФВ (HFC), вуглеводні (HC) і ін.), вважаються повністю озонобезпечними. Такими є холодоагенти R134, R134a, R152a, R143a, R125, R32, R23, R218, R116, RC318, R290, R600, R600a, R717 та ін.

В якості альтернативи забороненим до виробництва холодоагентів Монреальським протоколом розглядаються наступні класи речовин:

- гідрохлорфторвуглеці (HCFC) як перехідні холодоагенти;

- гідрофторвуглеці (HFC) та природні холодоагенти (аміак, діоксид вуглецю, вода, вуглеводень) для середньо та довгострокової перспективи.

До теперішнього часу в якості альтернативних замінників холодоагентів групи ХФВ (CFC), до яких належить холодоагент R12, використовували перехідні холодоагенти групи ГХФВ (HCFC), що частково містять хлор. Це однокомпонентні холодоагенти R22, R123, R124, R142b та сумішеві холодоагенти переважно на основі R22.

Останнім часом здійснюється перехід від холодоагентів, що частково містять хлор, на холодоагенти, що не містять хлору [2].

До холодоагентів, що не містять хлору відносяться такі однокомпонентні холодоагенти як R134a, R125, R32 та сумішеві холодоагенти R404A, R407, R410A [8].

Одне з самих перших рішень, які потрібно застосовувати при взаємозамінності альтернативного холодоагенту в системі охолодження – вибір найбільш ефективного для даного типу холодильного обладнання холодоагенту.

При цьому необхідно враховувати екологічні, термодинамічні, експлуатаційні, економічні показники та технологію, що застосовується для переведення діючого обладнання на обраний альтернативний холодоагент.

Для розв'язання цього питання використовуємо критерії традиційної оцінки основних показників альтернативних холодоагентів та комп'ютерне моделювання [3, 4].

Визначаємо найбільший вагомий критерії для оцінки якості альтернативних холодоагентів.

Такими є:

- екологічні показники;
- тиск конденсації;
- різниця тиску;
- холодильний коефіцієнт.

Для аналізу екологічної доцільності застосування холодоагентів використовують такі параметри: потенціал руйнування озону ODP (Ozon Depletion Potential); потенціал глобального потепління (парникового ефекту) GWP (Global Warming Potential) або HGWP (Halocarbon Global Warming Potential) [8].

Потенціал руйнування озону ODP визначається наявністю атомів хлору в молекулі холодоагенту і прийнятий за одиницю для R11 та R12. Для холодоагентів групи ХФВ потенціал руйнування озону  $ODP \geq 1$ , для ГХФВ  $ODP < 0,1$ , а для ГФВ  $ODP = 0$ .

Потенціал глобального потепління GWP прийнятий за одиницю для діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ) з тимчасовим горизонтом 100 років, а потенціал HGWP підраховують щодо значення цього параметра для R11, також прийнятого за одиницю.

Абсолютне значення робочого тиску конденсації впливає на надійність та ефективність роботи компресора холодильної машини. Чим більший абсолютний тиск конденсації тим більше навантаження на механізм руху компресора та знос його деталей. Крім того, збільшення навантаження збільшує споживання компресором кількості електроенергії.

Різниця тиску суттєво впливає на ефективність роботи компресора. Чим більша різниця між тиском в конденсаторі  $P_k$  та тиском у випарнику  $P_0$ , тим умови роботи компресора є більш важкими, та збільшується перетікання холодоагенту з боку високого тиску в бік низького тиску, що зменшує холодопродуктивність.

Ефективність холодильної машини з точки зору виробництва холоду – оцінюється холодильний коефіцієнт, який уявляє собою відношення кількості тепла відведеного від середовища, що охолоджується (корисний холодильний ефект) до теплоти, еквівалентної витраченій зовнішньої роботи при даному циклі.

Таким чином, система охолодження є тим більш ефективною, чим менше кількість енергії необхідно витратити на виробництво визначеної кількості холоду.

Враховуючи досвід попередніх досліджень та ринок холодоагентів України, для взаємозамінності

альтернативних холодоагентів групи ГХФВ (HCFC) можливо розглядати однокомпонентні R134a та сумішеві R407C, R410A холодоагенти групи ГФВ (HFC). Ці холодоагенти не містять хлору, що руйнує озоновий шар Землі [8].

Екологічні показники холодоагентів R134a, R407C, R410A наведені в таблиці 1.

Згідно Кіотського протоколу усі альтернативні холодоагенти не можливо вважати безпечними, так як відносяться до парникових газів, здатних підвищувати температуру повітря в тропосфері, що збільшує парниковий ефект та глобальне потепління клімату [11].

Таблиця 1

## Екологічні показники холодоагентів

Показники	R134a	R407C	R410A
Потенціал руйнування озону, (ODP).	0	0	0
Потенціал глобального потепління, (GWP).	1300	1980	2340

В таблиці 1 наведений потенціал глобального потепління (GWP) холодоагентів відносно потенціалу двоокису вуглецю, прийнятий за одиницю. Як бачимо з таблиці 1, холодоагент R134a має самий низький потенціал глобального потепління, та відповідно його негативний вплив на клімат Землі є найменший.

Значення тиску конденсації, різниці тисків, холодильного коефіцієнту розглядається при наступних умовах холодильного циклу:

- температура конденсації насиченої пари 30°C;
- температура випаровування насиченої пари 5°C;
- перегрів та переохолодження 0°C.

Далі на діаграмах приведені тиски конденсації, різниці тисків, холодильні коефіцієнти холодоагентів R134a, R407C, R410A.

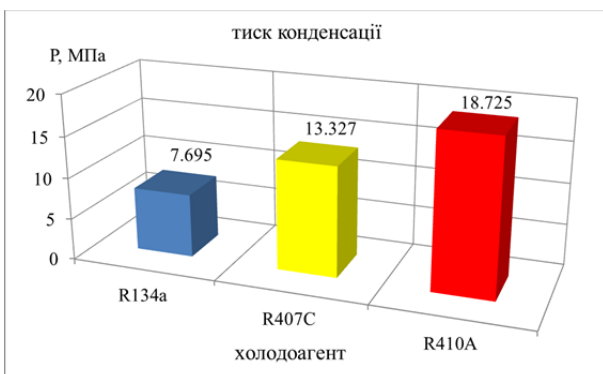


Рис. 1. Значення тисків конденсації холодоагентів

З діаграми значень тисків конденсації (рис.1) бачимо, що для приведених холодоагентів характерні наступні робочі умови:

- R134a – низьке значення абсолютних тисків конденсації;

- R407C – підвищені значення абсолютних тисків конденсації;
- R410A – великі значення абсолютних тисків.

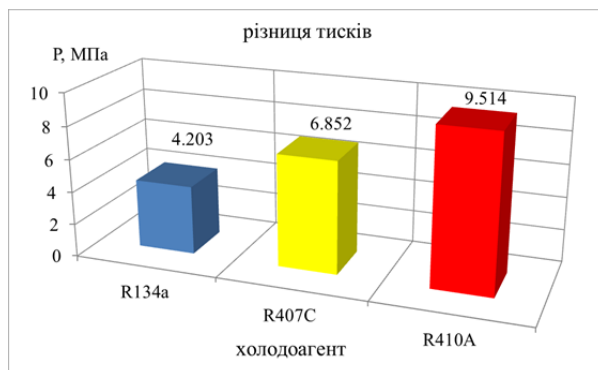


Рис. 2. Різниця тисків холодоагентів в конденсаторі та випарнику

З діаграми різниці тисків холодоагентів в конденсаторі та випарнику (рис.2) можливо зробити висновок про наступні робочі умови холодильної машини:

- R134a – незначна різниця робочих тисків;
- R407C – підвищене значення різниці робочих тисків;
- R410A – великі значення різниці робочих тисків.

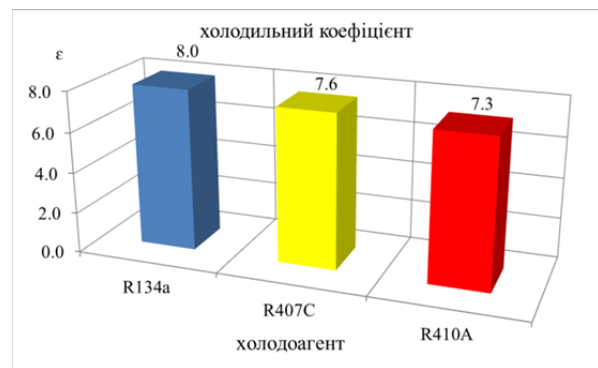


Рис. 3. Холодильна ефективність холодоагентів

З діаграми холодильної ефективності холодоагентів (рис.3) бачимо, що холодоагент R134a має переваги відносно R407C та R410A. На підставі розглянутих вагомих показників альтернативних холодоагентів можливо зробити висновки про мінімальний вплив холодоагенту R134a на клімат Землі, низький робочий тиск в системі холодильної машини, високу енергетичну ефективність, що визначає вибір даного холодоагенту для взаємозамінності альтернативних холодоагентів групи ГХФВ (HCFC) в системах кондиціонування повітря пасажирських вагонів.

В теперішній час холодильне обладнання установок кондиціонування повітря типу МАБ-II пасажирських вагонів експлуатується на багатокомпонентних альтернативних холодоагентах групи ГХФВ

(HCFC), які згідно сучасних вимог підлягають забороні в експлуатації та заміні на інші холодоагенти на підставі проведених досліджень.

Для взаємозамінності цих холодоагентів пропонується використання однокомпонентних альтернативних холодоагентів, що не містить хлору, R134a.

Для обґрунтування застосування холодоагенту R134a в холодильному обладнанні установки кондиціонування повітря типу МАБ-II були визначені вихідні параметри дослідження процесів створення комфортних умов в пасажирському вагоні та виконано тепловий розрахунок холодильної машини.

За розрахунком теплового та вологісного балансу пасажирського вагона, визначена робота холодопродуктивності холодильної машини для пасажирського купейного жорсткого типу вагона за умови наявності 36 пасажирів та 2 провідників при температурі зовнішнього повітря  $t_s = 36^\circ\text{C}$  та відносної вологості зовнішнього повітря 70%.

При тепловому розрахунку холодильної машини визначені наступні параметри [12]:

- об'єм, що описує поршні компресора  $V_h$ ;
- ефективну потужність  $N_e$ ;
- тепловий потік в конденсаторі  $Q_k$ .

За об'ємом, що описують поршні  $V_h$  визначаються геометричні характеристики поршневого компресора.

За ефективною потужністю  $N_e$ , що витрачається на валу компресора, визначалась потужністю електродвигуна на привід компресора  $N_{ел.дв.}$ .

За тепловим потоком в конденсаторі  $Q_k$ , розраховувалась площа поверхні, що передавала тепло конденсатора  $F_k$ .

Тепловий розрахунок холодильної машини виконаний за наступними вихідними даними:

1) холодопродуктивність холодильної машини  $Q_0 = 35671,44$  Вт.

2) холодоагент R134a.

3) температурний режим роботи холодильної машини:

- температура кипіння  $t_0 = 5^\circ\text{C}$ ;
- температура всмоктування  $t_{вс} = 20^\circ\text{C}$ ;
- температура конденсації  $t_k = 50^\circ\text{C}$ ;
- температура переохолодження  $t_n = 45^\circ\text{C}$ .

4) параметри зовнішнього повітря:

- температура повітря  $t_s = 36^\circ\text{C}$ ;
- відносна вологість повітря  $\varphi_s = 70\%$ .

Для порівняльного аналізу результатів теплового розрахунку показники холодильної машини установки кондиціонування повітря МАБ-II пасажирського вагона при використанні альтернативного холодоагента R134a наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

**Показники теплового розрахунку холодильної машини**

Показники	холодильна машина МАБ-II	
	показники обладнання	при використанні R134a
1. Об'єм, що описують поршні компресора $V_h, \text{м}^3/\text{год}$	111	87,74
2. Потужність електродвигуна компресора $N, \text{Вт}$	13000	11366,86
3. Теплопередаюча поверхня конденсатора $F_k, \text{м}^2$	185	153,42

На підставі порівняльного аналізу показників, які отримали за результатами теплового розрахунку холодильної машини установки кондиціонування повітря МАБ-II пасажирського вагона, можливо зробити висновок про незначні відхилення робочих показників обладнання холодильної машини при застосуванні холодоагенту R134a.

**Висновок.**

1. Для раціональної взаємозамінності альтернативного холодоагента R22 та сумішевих холодоагентів на його основі в системах кондиціонування повітря пасажирських вагонів слід вважати холодоагент R134a, який має термодинамічні властивості що не потребують зміни конструкції холодильної машини.

2. Холодоагент R 134a не містить хлор, що руйнує озоновий шар і має низький потенціал глобального потепління, що утворює не значний негативний вплив на клімат Землі.

3. Недоліками використання R134a є необхідність заміни в холодильній машині мінеральної оливи на більш коштовну синтетичну.

**Література**

1. Цветков О.Б., Бараненко А.В., Лаптев Ю.А., Сапожников С.З., Ховальг Д.М., Пятаков Д.Л. Озонобезопасные хладагенты / Научн. Журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2014. – №3. – С. 98-111.
2. Хладагенты и окружающая среда / О.Б. Цветков // Холодильная техника. – 2013. – №1. – С. 4-7.
3. Цветков О.Б., Клецкий А.В., Лаптев Ю.А., Ефременкова А.К. Скрининг глобальных климатических приоритетов выбора рабочих веществ низкотемпературных установок. / Научно-технический сборник «Вести газовой науки», 2018. - №5(37). – С. 187-191.
4. Железный В.П. Рабочие тела пароконденсаторных холодильных машин: свойства, анализ, применение [Текст]: монография / Железный В.П., Семенюк Ю.В.; Одес. гос. акад. холода. - Одесса: Фенікс, 2012. – 420 с.
5. Артеменко С.В., Семенюк Ю.В., Железный В.П., Мазур В.А. Оценка термодинамической эффективности азеотропных смесей хладагентов с низкими значениями потенциала глобального потепления. // Журнал «Технические газы». – 2010. – №1. – С. 61-68.
6. Киселев И.Г., Кудрин М.Ю., Прий-мин В.П. О выборе хладагента для климатических установок пассажир-

ского под-вижного состава. // Научн. Журнал «Известия ПГУПС». – 2014. – №3. – С. 85-90.

7. Іщенко В.М., Дуганов О.Г., Вислогузов В.Т. Термодинамічні особливості діагностування холодильного обладнання при використанні альтернативних холодоагентів. / Збірник наукових праць ДонІЗТ. – 2010. – №24. – С. 155-160.
8. Бабакин Б.С., Стефанчук В.И., Ковтунов Е.Е. Альтернативные хладагенты и сервис холодильных систем на их основе. – М.: Колос, 2000. – 160с.
9. Техническая документация вагона с установкой кондиционирования воздуха. ФЕБ ВАГОНБАУ АММЕНДОРФ ГАЛЛЕ ГДР ЖА-76-44.
10. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. ЮНЕП: Программа ООН по окружающей среде. Монреаль. 1987. – 24с.
11. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата, ООН. Совершено 11.12.97.
12. Холодильные машины. Под общей редакцией д-ра техн. наук, проф. Н.И. Кошкина – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 512 с.

### References

1. Tsvetkov O.V., Baranenko A.V., Laptev YU.A., Sapozhnikov S.Z., Kho-valyг D.M., Pjatakov G.L. Ozone layer-safe refrigerants / Scientif. Journal NIU ITMO. Series "Refrigeration and conditioning", 2014. - №3. - P. 98-111.
2. Refrigerants and the environment / O.V. Tsvetkov // Kholodil'naya tekhnika. – 2013. – №1. – С. 4-7.
3. Tsvetkov O.B., Kletskiy A.V., Laptev Yu.A., Yefremenkova A.K. Screening of the global climate imperatives affecting the choice of refrigerants for low-temperature plants. Scientific and technical collection "Vesti gazovoy nauki", 2018. - №5(37). – P. 187-191.
4. Zheleznyy V.P. Working bodies of steam compressor refrigeration machines: properties, analysis, application [Text]: monograph / Zheleznyy V.P., Semenyuk YU.V. Odessa State Academy of Cold. – Odessa, 2012. – 420 p.
5. Artemenko S.V., Semenyuk YU.V., Zheleznyy V.P., Mazur V.A. Thermodynamic efficiency of low gwp azeotropic refrigerant mixtures. // Journal "Tekhnicheskoye gazy", 2010. - №1. – P. 61-68.
6. Kiselev I.G., Kudrin M.YU., Priymin V.P. O vybore khladagenta dlya klimaticheskikh ustanovok passazhirsogo podvizhnogo sostava. / Scientif. Journal "Izvestiya PGUPS". – 2014. – №3. – P. 85-90.
7. Ischenko V.M., Duganov O.G., Visloguzov V.T. Termodinamichni osoblivosti diagnostuvannya kholodil'nogo obladnannya pri ispol'zovanii al'ternativnykh kholodoagentov. / Zbirnyk naukovykh prats' DonIZT. – 2010. – №24. – P. 155-160.
8. Babakin B.S., Stefanuchuk V.I., Kovtunov E.E. Al'ternativnyye khladagenty i servis kholodil'nykh sistem na ikh osnove. – М.: Kolos, 2000. – 160 p.
9. Tekhnicheskaya dokumentatsiya vagona s ustanovkoy konditsionirovaniya vozdukha. Feb vagonbau ammendorf galle gdr zha-76-44.
10. The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer. Montreal. 1987. – 24p.
11. Report Of The Conference Of The Parties On Its Third Session, Held At Kyoto From 1 TO 11 December 1997.
12. Kholodyl'ni mashyny. Pid zahal'noyu redak-tsiyeyu d-ra tekhn. nauk, prof. M.I. Koshkina - М.: Kharchova promyslovist', 1973. - 512 s.

### Ischenko V.M., Scherbina Yu.V., Osmak V.E., Gorlushko Yu.V. Intercomposition of alternative refrigerants in air conditioning systems of passenger cars.

*The article deals with the question of the interchangeability of alternative refrigerants in the air conditioning systems of passenger cars. When operating a passenger car park, not only traffic safety is provided, but also comfortable transportation conditions, air conditioning is used. As an alternative refrigerant in the air conditioning systems, passenger cars at present are distributed: refrigerant R22 and mixed refrigerants based on it, the production of which is stopped. Recently, the transition from refrigerants that partially contain chlorine are carried out on refrigerants that do not contain chlorine. According to these provisions, for interchangeability are considered as possible, alternative refrigerants with the potential of ODP ozone = 0 and global warming potential GWP <2500. Taking into account the experience of preliminary studies and the market of refrigerants of Ukraine, for the interchangeability of alternative refrigerants of the hydrochloro-carbon group (HCFC) can be considered one-component R134A and a mixture of R407C, R410A refrigerants of the hydrophorcarbon group (HFC). One of the very first decisions that need to be used in the interchangeability of an alternative refrigerant in the cooling system - the choice of the most effective for the bottom type of refrigerating equipment of the refrigerant. In a situation that accomplished, the choice for the interchangeability of alternative refrigerants is a compromise between the ecological and energy indicators of the refrigerant, safety and cost. To solve this issue, we apply the criteria for the traditional assessment of the main indicators of alternative refrigerants and computer simulation.*

*From the most important criteria for assessing the quality of alternative refrigerants use environmental indicators, condensation pressure, pressure difference, refrigeration coefficient. Based on studies of refrigerating efficiency of refrigerants, we determine that the refrigerant R134A has benefits relative to R407C and R410A. Based on a comparative analysis of the indicators that received the results of the thermal calculation of the refrigeration machine of the air conditioning of the MAB-II passenger car, it is possible to conclude a minor deviation of the working indicators of the refrigeration machine equipment when using a refrigerant R134A.*

*For rational interchangeability of an alternative refrigerant R22 and mixed refrigerants based on it in air conditioning systems, passenger cars should be considered a refrigerant R134A, which also has thermodynamic properties that do not require a change in the refrigeration machine.*

**Keywords:** Passenger car, air conditioning systems, refrigeration machine, alternative refrigerant, interchangeability.

**Іщенко В.М.** – к.т.н., доцент, завідувач кафедри «Вагони та вагонне господарство» Державного університету інфраструктури та технологій,  
e-mail: [ischenko\\_vm@gsuite.duit.edu.ua](mailto:ischenko_vm@gsuite.duit.edu.ua)

**Щербіна Ю.В.** – к.т.н., старший викладач кафедри «Вагони та вагонне господарство» Державного університету інфраструктури та технологій,  
e-mail: [scherbuna\\_yv@gsuite.duit.edu.ua](mailto:scherbuna_yv@gsuite.duit.edu.ua)

**Осьмак В.Е.** – к.т.н., доцент кафедри «Вагони та вагонне господарство» Державного університету інфраструктури та технологій,  
e-mail: [osmak\\_ve@gsuite.duit.edu.ua](mailto:osmak_ve@gsuite.duit.edu.ua)

**Горлушко Ю.В.** – аспірант кафедри «Вагони та вагонне господарство» Державного університету інфраструктури та технологій.

**ВІСНИК  
СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ  
№ 2 (266) 2021**

**Науковий журнал**

Відповідальний за випуск

Кудрявцев С.О.

Оригінал-макет

Могильна О.В.

**Статті надруковано в авторській редакції**

Підписано до друку 13.03.2021 р.  
Формат 60 x 84 1/8. Папір офсетний. Гарнітура Times.  
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 11,8. Обл.-вид. арк. 12,3.  
Наклад 50 прим. Вид. № 3314. Заказ № 15 (2021). Ціна вільна.

Видавництво  
Східноукраїнського національного університету  
імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

**Адреса університета:** просп. Центральний 59-А  
м. Северодонецьк, 93400, Україна  
**E-mail:** [vidavnictvoSNU.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvoSNU.ua@gmail.com)

Надруковано:  
Відділ технічного обслуговування СНУ ім. В. Даля  
Адреса: просп. Центральний, 59-а  
м. Северодонецьк, 93400