

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ВІСНИК

ЧЕРКАСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Технічні науки

Заснований у грудні 1996 р.

1/2020

Редакційна колегія:

Фауре Е. В., д.т.н., доцент

(головний редактор)

Антонюк В. С., д.т.н., професор

Базіло К. В., к.т.н., доцент

Батраченко О. В., к.т.н., доцент

Бондаренко М. О., д.т.н., доцент

Бондаренко Ю. Ю., к.т.н., доцент

Вамболь В. В., д.т.н., професор

Вашенко В. А., д.т.н., професор

Вязовик В. М., д.т.н., доцент

Гальченко В. Я., д.т.н., професор

Заболотній С. В., д.т.н., доцент

Кажіс Р., д.т.н., професор (Литва)

Котов В. М., д.фіз.-мат.н., професор (Білорусь)

Лукашенко В. М., д.т.н., професор

Мусієнко М. П., д.т.н., професор

Нерода М. В., к.т.н., доцент (Білорусь)

Палагін В. В., д.т.н., професор

Петрищев О. М., д.т.н., професор

Півоваров О. А., д.т.н., професор

Прокопенко Т. О., д.т.н., доцент

Ситник О. О., д.т.н., професор

Столяренко Г. С., д.т.н., професор

Уткіна Т. Ю., к.т.н., доцент

Федоров Є. Є., д.т.н., доцент

ЗАСНОВНИК І ВИДАВЕЦЬ – Черкаський
державний технологічний університет

Свідоцтво про державну реєстрацію
друкованого засобу масової інформації
КВ № 6061 від 16.04.2002 р.

Виходить 4 рази на рік

У ВИПУСКУ:

**АВТОМАТИЗАЦІЯ
І ПРИЛАДОБУДУВАННЯ**

ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ

**ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ
ТА ІНЖЕНЕРІЯ,
ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА**

Відповідальний за випуск:
д.т.н., доцент Е. В. Фауре

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ:
ЧДТУ, к. 604/1, бульвар Шевченка, 460,
м. Черкаси, 18006,
тел. (0472) 51-15-89
vtn.chdtu.edu.ua (подання статей)

Сисоєнко С. В. *(технічний секретар)*
Мельник І. В. *(відповідальний секретар)*
тел. (0472) 51-36-39; e-mail: mal_04@ukr.net

1-2020

ВІСНИК

**Черкаського державного
технологічного університету**

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

VISNYK

**Cherkaskogo derzhavnogo
tehnologichnogo universitetu**

TECHNICAL SCIENCE

1 • 2020

**Видання включене до Переліку
наукових фахових видань України
як фахове видання з технічних наук
(категорія «В»)**

**Видання зареєстровано
у міжнародних наукометричних базах,
каталогах і системах пошуку:**

Index Copernicus Journals Master List,
Crossref,
CiteFactor,
Google Scholar,
ResearchBib – Academic Recource Index,
Ulrich's Periodicals Directory,
WorldCat,
Наукова періодика України,
Open Ukrainian Citation Index

**Електронна версія:
visnyk.chdtu.edu.ua
vtn.chdtu.edu.ua
<https://chdtu.edu.ua>**

Затверджено науково-технічною
радою Черкаського державного
технологічного університету,
протокол № 1 від 06.02.2020 р.

При повному або частковому
передрукуванні матеріалів
посилання на «Вісник Черкаського
державного технологічного
університету» є обов'язковим.

© Черкаський державний
технологічний університет, 2020
© Автори, 2020

ЗМІСТ

АВТОМАТИЗАЦІЯ І ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

<i>Лукашенко В. М., Аксьонов С. Ф., Топчий С. М., Чичужко М. В.</i> Багатокритеріальна модель якісної оцінки та вибору сучасних імпульсних рефлектометрів	5
<i>Філімонов С. О., Бачеріков Д. С., Батраченко О. В., Філімонова Н. В.</i> Розробка програмного забезпечення для аналізу біопотенціалів	12

ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ

<i>Boiko V. V.</i> Improvement of logistics system of municipal transport management	19
<i>Павлов В. В.</i> Практика завантаження операційної системи, що міститься на цифровому носії інформації в середовищі віртуальної машини	27
<i>Гаген В. А., Палагіна О. А., Івченко О. В., Палагін В. В.</i> Застосування бази стандартів для розробки систем цифрових медичних записів	34
<i>Миронець І. В., Пономаренко В. М.</i> Автоматизована система захисту програмного забезпечення для операційної системи ANDROID	43

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ,
ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

<i>Solodovnik T. V., Kulenko V. S., Slis A. A.</i> Research efficacy of using natural polymer flocculants in the process of cleaning water solutions	50
<i>Столяренко Г. С.</i> Переробка вуглекислоти відпрацьованих газів електростанцій	57
<i>Авіна С. І., Фандеева А. А., Гринь Г. І.</i> Дослідження кінетики процесу окиснювального амоніфікації метану	67
<i>Громико А. В., Столяренко Г. С., Позігун М. В.</i> Використання природних сорбентів в процесах очищення поглинальних розчинів поташу виробництв аміаку	75
<i>Демчук І. М., Столяренко Г. С., Вязовик В. М.</i> Синтез гідразину як метод очищення стоків виробництва карбаміду	86
<i>Сушацький Ю. В., Знак З. О., Капаціла С. М., Садова І. Б.</i> Кавітація у комбінованих технологіях очищення стічних вод від толуену	96

CONTENTS

AUTOMATION AND CONSTRUCTION OF DEVICES

<i>Lukashenko V. M., Aksonov S. F., Topchii S. M., Chychuzhko M. V.</i> Multicriteria model of qualitative assessment and selection of modern time-domain reflectometers	5
<i>Filimonov S. O., Bacherikov D. S., Batrachenko O. V., Filimonova N. V.</i> Development of software for biopotential analysis	12

INFORMATION TECHNOLOGIES

<i>Boiko V. V.</i> Improvement of logistics system of municipal transport management	19
<i>Pavlov V. V.</i> Practice of downloading the operating system on digital media in virtual machine environment	27
<i>Hahen V. A., Palahina O. A., Ivchenko O. V., Palahin V. V.</i> Application of standards base for development of digital medical records systems	34
<i>Myronets I. V., Ponomarenko V. M.</i> Automated system of software protection for ANDROID operation system	43

CHEMICAL TECHNOLOGIES AND ENGINEERING,
ECOLOGICAL SECURITY

<i>Solodovnik T. V., Kulenko V. S., Slis A. A.</i> Research on the efficiency of use of natural polymer flocculants in the process of cleaning water solutions	50
<i>Stolyarenko H. S.</i> Coal acid processing of waste gases of power plants	57
<i>Avina S. I., Fandeeva A. A., Grin H. I.</i> Research of the kinetics of the process of methane oxidative ammonolysis	67
<i>Gromyko A. V., Stolyarenko H. S., Pozigun M. V.</i> Use of natural sorbents in the processes of purification of absorbing potassium solutions of ammonia production	75
<i>Demchuk I. M., Stolyarenko H. S., Vyazovik V. M.</i> Hydrazine synthesis as a method of purification of carbamide production effluents	86
<i>Suchatskiy Yu. V., Znak Z. O., Kapatsila S. M., Sadova I. B.</i> Cavitation in combined technologies of wastewater treatment from toluene	96

[0000-0002-6749-9040] **В. М. Лукашенко, д.т.н., професор,**

[0000-0002-5518-8579] **С. Ф. Аксьонов, аспірант,**

[0000-0003-3761-4754] **С. М. Топчій, аспірант,**

[0000-0001-5329-7897] **М. В. Чичужко, к.т.н., доцент**

Черкаський державний технологічний університет
6-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

БАГАТОКРИТЕРІАЛЬНА МОДЕЛЬ ЯКІСНОЇ ОЦІНКИ ТА ВИБОРУ СУЧАСНИХ ІМПУЛЬСНИХ РЕФЛЕКТОМЕТРІВ

У статті запропоновано багатокритеріальну модель якісної оцінки та вибору сучасних імпульсних рефлектометрів. Метою дослідження є прискорення процедури визначення найкращої моделі рефлектометра відповідної фірми за рахунок створення критеріального рівняння на базі моделювання та візуалізації багатопараметричних критеріїв якості: розроблено реляційну модель множини сучасних імпульсних рефлектометрів зі структурованими даними техніко-економічних показників; складено умовні критерії розмірностей за визначальними величинами на основі теорії розмірностей, побудовано багатокритеріальну модель якісної оцінки сучасних імпульсних рефлектометрів у безрозмірних координатах, проведено порівняльний аналіз за параметрами для визначення найкращої моделі рефлектометра визначеної фірми. Розроблена модель дає можливість пришвидшити процес проектування і вибрати шлях по вдосконаленню та забезпеченню високої якості пристроїв цього типу.

Ключові слова: імпульсний рефлектометр, багатокритеріальна модель, резерв, умовні критерії розмірностей.

Вступ. У сучасному світі для діагностування мереж приймання-передавання інформації широко використовуються імпульсні пристрої діагностики – рефлектометри, за допомогою яких можна аналізувати наявність дефектів і місце розташування ушкоджень [5].

Актуальність надійного і швидкого знаходження місць пошкоджень ліній зв'язку та електропередач є дуже високою, що пов'язано з можливими великими прямими і непрямими економічними втратами, викликаними тривалими перервами в забезпеченні електроенергією промислових підприємств, втратами самих постачальних організацій і соціальними втратами населення [6].

Одним із основних параметрів імпульсних рефлектометрів є максимальна дальність роботи, також важливими показниками є температурний діапазон, вага та ціна [3].

Діагностиці ліній приймання-передавання інформації, електромереж присвячено ряд робіт В. Л. Аксьонова, І. Г. Бакланова, А. В. Кочерова, В. Є. Кравцова, А. М. Лук'янова, Н. Ф. Мельникової, Н. І. Тарасова та ін. В їх роботах відображено різні методи і фізичні моделі для визначення місця розташування пошкодження в лініях приймання-передавання та електромережах, а також для ана-

лізу цих ліній на наявність дефектів за допомогою імпульсної рефлектометрії [7]. Проте у цих роботах недостатньо відображено багатокритеріальну оцінку сучасних імпульсних рефлектометрів.

Метою дослідження є підвищення швидкості процедури визначення найкращої моделі рефлектометра відповідної фірми за рахунок створення критеріального рівняння на базі моделювання та візуалізації багатопараметричних критеріїв якості [1].

Для виконання цієї мети необхідно вирішити наступні задачі:

- скласти реляційну модель множини сучасних імпульсних рефлектометрів зі структурованими даними техніко-економічних показників;
- розробити умовні критерії розмірностей за визначальними величинами на основі теорії розмірностей;
- скласти критеріальні рівняння для сучасних імпульсних рефлектометрів згідно з визначальними величинами;
- побудувати багатокритеріальну модель якісної оцінки сучасних імпульсних рефлектометрів за чотирма квадрантами в безрозмірних координатах.

Метод включає наступний алгоритм:

1. Створюється реляційна модель множини сучасних імпульсних рефлектометрів зі структурованими даними техніко-економічних показників.

2. Визначається аналітичний вираз між визначеними параметрами, за відсутності визначається умовне моделювання.

3. Створюються умовні критерії якості та надається їх фізичне тлумачення.

4. Створюється критеріальне рівняння.

5. Будується знакова модель критеріїв якості в безрозмірних координатах.

6. Проводиться аналіз та визначається найкраща фірма.

7. Будуються гістограми основних параметрів моделей визначеної найкращої фірми.

8. Проводиться порівняльний аналіз за параметрами для визначення найкращої моделі рефлектометра визначеної фірми.

Рішення проблемної задачі. Для вирішення цієї задачі визначено множину сучасних імпульсних рефлектометрів зі структурованими даними техніко-економічних показників у вигляді реляційної моделі (таблиця 1) [2].

Таблиця 1 – Реляційна модель множини сучасних імпульсних рефлектометрів зі структурованими даними техніко-економічних показників

№ п/п	Фірма-виробник	Модель рефлектометра	Дальність, км	Похибка, %	Робочий температурний діапазон, °C	Вага, кг	Ціна, дол.
1	Radio-detection	Riser Bond 3300	19,4	0,01	0 - +50	1,2	346,99
2		Riser Bond 1205CXA	6	1	0 - +50	2,7	1 795,00
3		Riser Bond 1550T	3	0,9	-20 - +55	0,6	1 252,00
4		Lexxi T1660	6	1	-10 - +50	0,6	906,00
5	Megger	Megger TDR900	3,7	2	-18 - +60	0,45	450,00
6		Megger Teleflex SX	160	1	-10 - +50	10	-
7		Megger Teleflex VX	160	1	-10 - +50	5	-
8	Kurth	Kurth KE2100	14,5	1	-10 - +50	0,39	2 499,00
9		Kurth KE-TDR20	3,2	0,2	-10 - +50	0,8	2 722,00
10	Tempo	Tempo TS 90	10	0,01	-10 - +40	1	2 475,00
11		Tempo TS 100	15	0,03	-15 - +60	3	5 745,00
12	REJS	REJS-105M1	25,6	0,2	-10 - +55	0,75	1 355,00
13		REJS-100	6,4	0,2	-10 - +55	0,7	942,00
14	RI	RI-10M1	50	0,4	-20 - +40	1,9	2 022,00
15		RI-10M2	50	0,4	-20 - +40	2	2 287,00
16		RI-303T	4,8	0,21	-20 - +40	0,55	1 047,00
17		RI-307	64	0,2	-20 - +40	2,5	2 811,00

Складено за: [8-14]

Пропонується використовувати теорію розмірностей, фізичне моделювання та на основі евристичного методу створити умовні критерії якості [4].

Узагальнений вид умовного критерію якості через визначальні величини має вигляд

$$K_i = \frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{Q_{\max}}, \quad (1)$$

де K_i – безрозмірна величина, що характеризує діапазон обраного параметра, його індекси $\max$ і $\min$ відповідають максимальній та мінімальній величинам з таблиці 1.

Критеріальне рівняння для імпульсних рефлектометрів згідно з визначальними величинами набуде вигляду

$$\psi \left(\frac{L_{\max} - L_{\min}}{L_{\max}}; \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}; \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max}}; \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max}} \right) = 0,$$

де $K_L = \frac{L_{\max} - L_{\min}}{L_{\max}}$ – величина, що харак-

теризує діапазон максимальної дальності роботи імпульсних рефлектометрів фірми-виробника;

$K_T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}$ – величина, що харак-

теризує робочий температурний діапазон;

$K_M = \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max}}$ – величина, що ха-

рактеризує діапазон ваги імпульсних рефлектометрів фірми-виробника;

$K_C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max}}$ – величина, що ха-

рактеризує діапазон цін імпульсних рефлектометрів фірми-виробника.

Ці величини будуть характеризувати відповідні техніко-економічні показники.

Результати розрахунку відповідних коефіцієнтів наведено в таблиці 2.

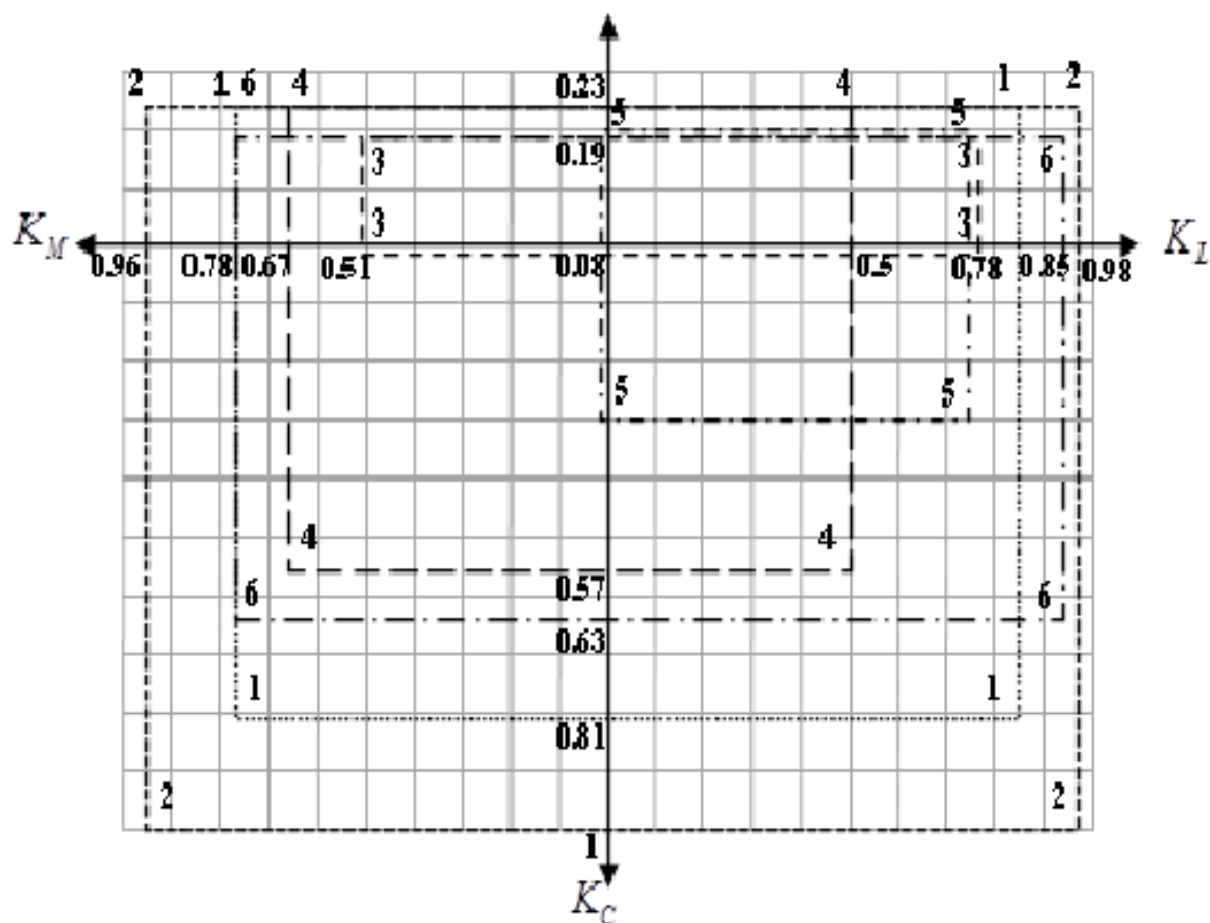
Таблиця 2 – Умовні критерії розмірностей для сучасних імпульсних рефлектометрів

№ п/п	Фірма-виробник	K_L	K_T	K_M	K_C
1	Radiodetection	0,85	0,23	0,78	0,81
2	Megger	0,98	0,23	0,96	1
3	Kurth	0,78	0,19	0,51	0,08
4	Tempo	0,5	0,23	0,67	0,57
5	REJS	0,75	0,2	0,07	0,3
6	RI	0,95	0,19	0,78	0,63

Використовуючи дані таблиць 1-2 і π -теорему, побудовано залежності основних технічних параметрів у безрозмірних координатах.

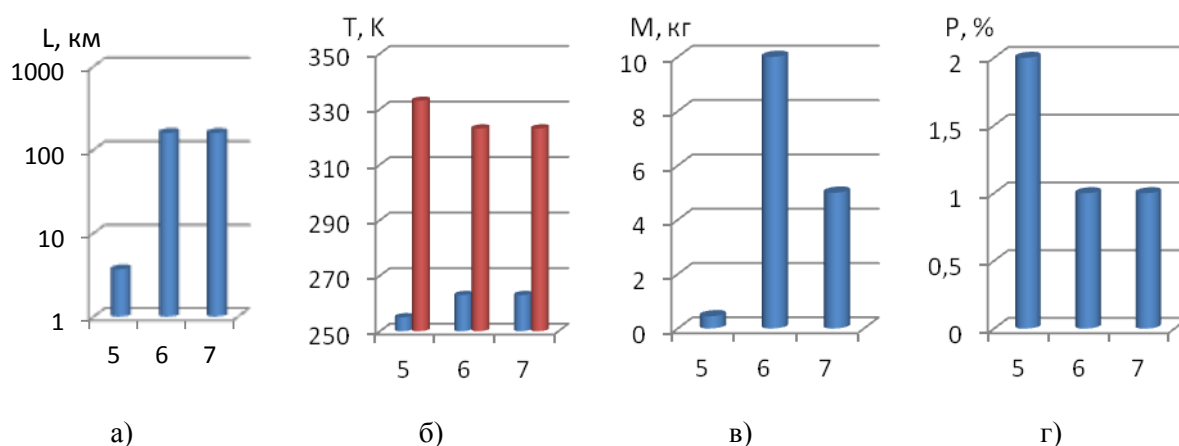
Розроблену багатокритеріальну модель якісної оцінки сучасних імпульсних рефлектометрів у безрозмірних координатах зображено на рисунку 1.

У результаті порівняльного аналізу, наведеного на рисунку 1, видно, що найкращою з точки зору критеріїв розмірностей є фірма Megger. На гістограмі (рисунок 2) зображено порівняння техніко-економічних показників імпульсних рефлектометрів цієї фірми.



цифри 1-6 відповідають порядковому номеру виробників імпульсних рефлектометрів, наведених у таблиці 2

Рисунок 1 – Багатокритеріальна модель якісної оцінки сучасних імпульсних рефлектометрів у безрозмірних координатах



а) дальність, б) робочий температурний діапазон (червоні – $T_{\max}$, сині – $T_{\min}$), в) вага, г) похибка; цифри 5-7 відповідають порядковому номеру імпульсних рефлектометрів, наведених у таблиці 1

Рисунок 2 – Порівняння техніко-економічних показників імпульсних рефлектометрів фірми Megger

Як видно з порівняння техніко-економічних показників імпульсних рефлектометрів фірми Megger, зображеного на рисунку 2, найкращою є модель 7, у неї найкращі показники дальності та точності.

Висновки:

1. На основі евристичного методу складено перелік фірм і типів сучасних імпульсних рефлектометрів та їх основних техніко-економічних показників: робочий температурний діапазон, вага пристрою, ціна пристрою, кількість рефлектограм, які є визначальними величинами при виборі пристрою.

2. Розроблено умовні критерії якості для сучасних імпульсних рефлектометрів за визначальними величинами на основі теорії розмірностей.

3. Складено критеріальні рівняння для імпульсних рефлектометрів, за відсутності залежностей між обраними параметрами запропоновано визначальні величини.

4. Побудовано багатокритеріальну модель якісної оцінки сучасних імпульсних рефлектометрів за трьома квадрантами в безрозмірних координатах. Перевагою цієї моделі є простота, наочність за багатьма основними критеріями. Це дає змогу отримати візуально одночасно за багатьма параметрами порівняння сучасних імпульсних рефлектометрів, що прискорює процес вибору моделі, яка відповідає вимогам замовника.

Список використаних джерел

- [1] В. М. Лукашенко, Т. Ю. Уткина, В. А. Лукашенко, А. В. Гревцов, и С. М. Булгаков, "Системный анализ характеристик современных импульсных устройств диагностики линий передачи информации", в *8th Int. Sci.-Pract. Conf. Vědecký Průmysl Evropského Kontinentu – 2012*, Prague, 2012, vol. 24, pp. 3-9.
- [2] V. L. Aksenov, K. N. Jernenkov, S. V. Kozhevnikov, H. Lauter, V. Lauter-Pasyuk, Yu. V. Nikitenko, and A. V. Petrenko, "The polarized neutron spectrometer REMUR at the pulse reactor IBR-2", JINR-D13-2004-47. Dubna, 2004.
- [3] И. Г. Бакланов, *Технологии измерений в современных телекоммуникациях*. Москва: ЭКО-ТРЕНДЗ, 2007.
- [4] Н. И. Тарасов, и А. В. Кочеров, "Эксплуатационная надежность цифровых абонентских линий", *Вестник связи*, № 6, с. 70–74, 2005.
- [5] А. С. Сигов, Ю. Д. Белик и др., *Метрология и электроизмерения в телекоммуникационных системах: учебник для вузов*, В. И. Нефедов, ред., 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Высш. шк., 2005.
- [6] Н. Ф. Мельникова, "Средства измерений для оценки кабеля "последней мили", *Технологии и средства связи*, № 5, 2003.
- [7] *Метрология, стандартизация и измерения в технике связи: учеб. пособие для вузов*, Б. П. Хромой, ред. Москва: Радио и связь, 2006.
- [8] "Radiodetection riser bond model 1205CXA". [Online]. Available: <https://www.radiodetection.com/sites/default/files/product-downloads/Model-1205CXA-US-A4v2.pdf>. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [9] "Radiodetection Lexxi™ T1660 time domain reflectometer". [Online]. Available: <https://www.radiodetection.com/sites/default/files/Lexxi-T1660-TDR-brochureV2.pdf>. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [10] "Megger TDR900 hand-held time domain reflectometer / cable length meter". [Online]. Available: https://content.megger.com/getattachment/8c2b7f5d-de34-42b3-a1c4-a6c08e5fb781/TDR900_DS_en_V10.pdf. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [11] "Megger Teleflex SX portable reflectometer for fault location systems". [Online]. Available: https://embed.widencdn.net/pdf/plus/megger/5jx0fzh2v1/TELEFLEXSX_DS_EN.pdf. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [12] "Megger Teleflex VX system-reflectometer for fault location systems". [Online]. Available: https://embed.widencdn.net/pdf/plus/megger/62dno0bfv2/TELEFLEXVX_DS_en.pdf. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [13] "KE2100 time domain reflectometer". [Online]. Available: <https://www.kurthelectronic.de/wp-content/uploads/2017/11/KE2100-TDR-en-V2-2.pdf?x12059>. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [14] "KE-TDR20 time domain reflectometer". [Online]. Available: <https://www.kurthelectronic.de/wp-content/uploads/2018/02/KE-TDR20-en.pdf?x12059>. Accessed on: Oct. 22, 2019.

References

- [1] V. M. Lukashenko, T. Yu. Utkina, V. A. Lukashenko, A. V. Grevtsov, and S. M. Bulgakov, "System analysis of the characteristics of modern pulse devices for diagnostics of information transmission lines", in: *8th Int. Sci.-Pract. Conf. Vědecký Průmysl Evropského Kontinentu – 2012*, Prague, 2012, vol. 24, pp. 3-9 [in Russian].
- [2] V. L. Aksenov, K. N. Jernenkov, S. V. Kozhevnikov, H. Lauter, V. Lauter-Pasyuk, Yu. V. Nikitenko, and A. V. Petrenko, "The polarized neutron spectrometer REMUR at the pulse reactor IBR-2", JINR-D13-2004-47. Dubna, 2004.
- [3] I. G. Baklanov, *Technologies of measurements in current telecommunications*. Moscow: ECO-TRENDZ, 2007 [in Russian].
- [4] N. I. Tarasov, and A. V. Kocherov, "Operational reliability of digital subscriber lines", *Vestnik svyazi*, no. 6, pp. 70-74, 2005 [in Russian].
- [5] A. S. Sigov, Yu. D. Belik et al., *Metrology and electric measurements in telecommunication systems: textbook for high schools*, V. I. Nefedov, Ed., 2nd ed., rev. and add. Moscow: Vyssh. shk., 2005 [in Russian].
- [6] N. F. Melnikova, "Measuring instruments for estimating the "last mile" cable", *Tehnologii i sredstva svyazi*, no. 5, 2003 [in Russian].
- [7] *Metrology, standardization and measurements in communication: tutorial for high schools*, B. P. Hromoj, Ed. Moscow: Radio i svyaz, 2006 [in Russian].
- [8] "Radiodetection riser bond model 1205CXA". [Online]. Available: <https://www.radiodetection.com/sites/default/files/product-downloads/Model-1205CXA-US-A4v2.pdf>. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [9] "Radiodetection Lexxi™ T1660 time domain reflectometer". [Online]. Available: <https://www.radiodetection.com/sites/default/files/Lexxi-T1660-TDR-brochureV2.pdf>. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [10] "Megger TDR900 hand-held time domain reflectometer / cable length meter". [Online]. Available: https://content.megger.com/getattachment/8c2b7f5d-de34-42b3-a1c4-a6c08e5fb781/TDR900_DS_en_V10.pdf. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [11] "Megger Teleflex SX portable reflectometer for fault location systems". [Online]. Available: https://embed.widencdn.net/pdf/plus/megger/5jx0fzh2v1/TELEFLEXSX_DS_EN.pdf. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [12] "Megger Teleflex VX system-reflectometer for fault location systems". [Online]. Available: https://embed.widencdn.net/pdf/plus/megger/62dno0bfv2/TELEFLEXVX_DS_en.pdf. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [13] "KE2100 time domain reflectometer". [Online]. Available: <https://www.kurthelectronic.de/wp-content/uploads/2017/11/KE2100-TDR-en-V2-2.pdf?x12059>. Accessed on: Oct. 22, 2019.
- [14] "KE-TDR20 time domain reflectometer". [Online]. Available: <https://www.kurthelectronic.de/wp-content/uploads/2018/02/KE-TDR20-en.pdf?x12059>. Accessed on: Oct. 22, 2019.

V. M. Lukashenko, D. Tech. Sc., professor,
S. F. Aksonov, postgraduate,
S. M. Topchii, postgraduate,
M. V. Chychuzhko, Ph. D., associate professor
Cherkasy State Technological University,
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

MULTICRITERIA MODEL OF QUALITATIVE ASSESSMENT AND SELECTION OF MODERN TIME-DOMAIN REFLECTOMETERS

A multicriteria model of qualitative assessment and selection of modern time-domain reflectometers is proposed in the article. The purpose of this study is to accelerate the procedure of determining the best model of the reflectometer from the appropriate company by creating a criterial equation based on modeling and visualization of multi-parameter quality criteria. A relational model of a set of modern time-domain reflectometers with structured data of technical and economic indicators has been developed. Conditional dimensional criteria for determining values based on dimension theory have been compiled. A multicriteria model of qualitative assessment of modern time-domain reflectometers in dimensionless coordinates has been constructed. A comparative analysis to determine the best model of the reflectometer of a certain company by parameters has been performed.

To solve this problem, a set of modern time-domain reflectometers with structured data of technical and economic parameters in the form of a relational model is defined. It is proposed to use dimensional theory, physical modeling and to create conditional quality criteria based on the heuristic method. Comparative analysis shows that Megger company is the best in terms of dimensional criteria. The histogram compares technical and economic indicators of time-domain reflectometers of this company. As can be seen from the comparison of technical and economic indicators of Megger time-domain reflectometers, Megger Teleflex VX model, which has the best range and accuracy is the best one. The developed model allows to accelerate the design process and select the way to improve and ensure high quality for devices of this type.

Keywords: *time-domain reflectometer, multicriteria model, reserve, conditional dimension criteria.*

[0000-0003-1727-3286] **С. О. Філімонов**, к.т.н., доцент,
e-mail: s.filimonov@chdtu.edu.ua

[0000-0002-6854-8676] **Д. С. Бачеріков**, аспірант,
e-mail: ababka94@gmail.com

[0000-0001-8405-4003] **О. В. Батраченко**, к.т.н., доцент,
e-mail: avbatrachenko1980@gmail.com

[0000-0001-9241-1760] **Н. В. Філімонова**, к.т.н., старший викладач
e-mail: nv.filimonova2015@gmail.com

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18000, Україна

РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ АНАЛІЗУ БІОПОТЕНЦІАЛІВ

У роботі наведено програмне забезпечення для аналізу біопотенціалів, яке дає можливість вимірювати, фільтрувати, відображати та аналізувати біоелектричні сигнали. Проведено огляд існуючих аналогів. Для створення програмного забезпечення було використано інтегроване середовище LabVIEW, призначене для створення інтерактивних програм збору, обробки даних і управління периферійними пристроями. Також наведено деякі результати досліджень, які виконані за допомогою розробленої програми для аналізу біопотенціалів.

Ключові слова: біопотенціал, LabVIEW, програмне забезпечення, електрокардіографія, електроенцефалографія, Arduino UNO.

Вступ. Одними з сучасних автоматизованих систем є системи біоуправління. Як керуючі сигнали ці системи використовують біоелектричні потенціали, що є застосовним у різних сферах. Найбільшого застосування системи біоуправління набули у сферах протезування, автоматизації, спорту та при діагностуванні стану людини [1].

Основними чинниками, які впливають на реєстрацію біопотенціалів людини, є внутрішні біоелектричні потенціали людини, які утворюються внаслідок роботи органів людини, та змінні зовнішні електромагнітні поля від приладів та пристроїв.

Для реєстрації біопотенціалів на сьогоднішній день використовується переважно таке програмне забезпечення (ПЗ), як: «Нейрон-Спектр.NET», «ПоліСпектр.NET», «Рео-Спектр.NET», «Спіро-Спектр», Cool edit, BiTronics Studio.

Серед діагностичних комплексів, що використовують зазначене програмне забезпечення, найбільшої уваги заслуговують комплекси «Спектр» та «BiTronics Lab».

Зокрема, діагностичні комплекси «Спектр» є комп'ютерними приладами, які призначені для дослідження біопотенціалів мозку людини, тобто електроенцефалографії (ЕЕГ), та серцево-судинної системи, тобто електрокардіографії (ЕКГ).

Отримані сигнали біопотенціалів передаються через USB на персональний комп'ютер, де й здійснюється подальша обробка даних за допомогою програмного забезпечення. Зовнішній вигляд діагностичного комплексу «Спектр» зображено на рисунку 1 [2-4].

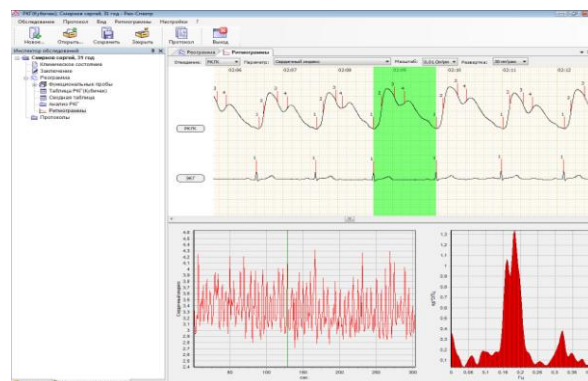


Рисунок 1 – Зовнішній вигляд діагностичного комплексу «Спектр»

Серед більш досконалих розробок слід виділити комплекс «BiTronics Lab» [5]. Він включає модуль м'язової активності, модуль мозкової активності, оптичний плетизмограф, платформу Arduino Uno та програмне забезпечення.

Зовнішній вигляд плати ЕМГ-підсилювачів від компанії BiTronics Lab зображено на рисунку 2.

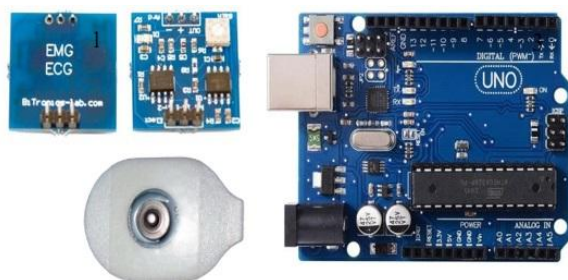


Рисунок 2 – Зовнішній вигляд плати ЕМГ-підсилювачів від компанії BiTronics Lab

Для візуалізації та обробки сигналів із сенсорів BiTronics Lab використовує програму BiTronics Studio. Зовнішній вигляд базового вікна програми BiTronics Studio зображено на рисунку 3



Рисунок 3 – Зовнішній вигляд вікна програми BiTronics Studio

Для коректної роботи мікроконтролера Arduino UNO, до якого підключалися електронні плати, необхідна бібліотека TimerOne, що використовується для формування правильних інтервалів часу. Програмування мікроконтролера здійснюється за допомогою Arduino IDE і модифікованих скетчів з поставки BiTronics Lab. Для реєстрації ЕЕГ сигналів на комп'ютері від підсилювача NVX24 використовується програма NeoRec. Програма записує сигнали в файли різних форматів (EDF + 16 bit, BDF + 24 bit, GDF 32 bit і т. д.) і потоки даних (LSL – Lab Streaming Layer) для подальшого аналізу і обробки програмним забезпеченням.

Для аналізу даних використовується мова Python і надані готові скрипти. Як середовище розробки оболонки використовується інтерактивна оболонка IPython на основі Jupyter. Ця оболонка надає розширену інтроспекцію, додатковий командний синтаксис, підсвічування коду й автоматичне доповнення

і є компонентом пакетів програм SciPy і Anaconda.

LabChart – платформа для збору, обробки та аналізу даних для Windows і OS X [6]. Розроблена так, щоб бути простою у використанні і підходити для широкого спектра типів сигналів, LabChart допомагає спростити процес запису, відображення і відтворення в режимі реального часу та запису даних у параметричній формі (рисунок 4).

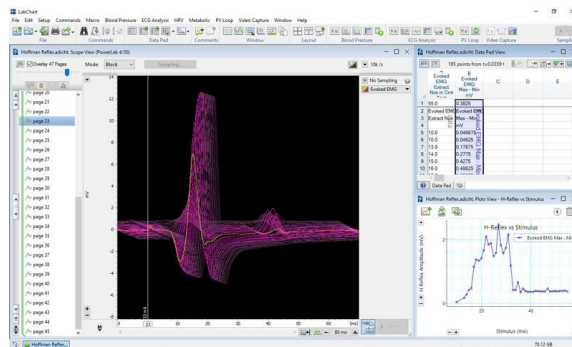


Рисунок 4 – Зовнішній вигляд програми LabChart

Основними недоліками зазначеного програмного забезпечення та іншого ПЗ подібного типу є те, що воно вузькоспеціалізоване та не має можливості до перенастроювання на різні види біопотенціалів, наприклад рослинні.

Мета роботи – розробка універсального програмного забезпечення для аналізу біоелектричних потенціалів як людини, так і інших об'єктів живої природи.

Одним із прикладів бюджетного варіанта пакета програм, що можна використовувати для вимірювання біопотенціалів, є Cool Edit.

Програма Cool Edit дає змогу збирати дані зі звукового входу комп'ютера і відтворювати їх у режимі реального часу. За допомогою пакета програм Cool Edit було проведено деякі експериментальні дослідження, такі як; стискання руки в кулак 10 разів, зняття біопотенціалів зі щитовидної залози здорової людини та зняття біопотенціалів зі збільшеної щитовидної залози, але не деформованої.

На рисунку 5 зображено структурну схему системи реєстрації поверхневих біопотенціалів. У роботі [7] розроблено спеціалізований підсилювач на основі інструментального підсилювача AD620, який забезпечує коефіцієнт послаблення синфазного сигналу в 130 дБ, послабляє широкополосні шуми і гармоніки, що значно знижує вимоги до наступного апаратного фільтрування вихідного сигналу.

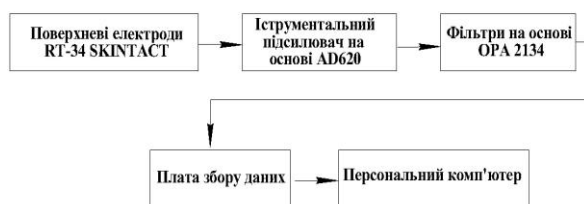


Рисунок 5 – Структурна схема системи реєстрації поверхневої ЕМГ

На рисунку 6 зображено діаграму біопотенціалів, яка відповідає стисканню руки в кулак 10 разів.

Для вимірювання біопотенціалу щитовидної залози на область шиї, де знаходиться щитовидна залоза, було накладено три електроди. Досліди проводили у період активності щитовидної залози, а саме з 20 до 22 години.

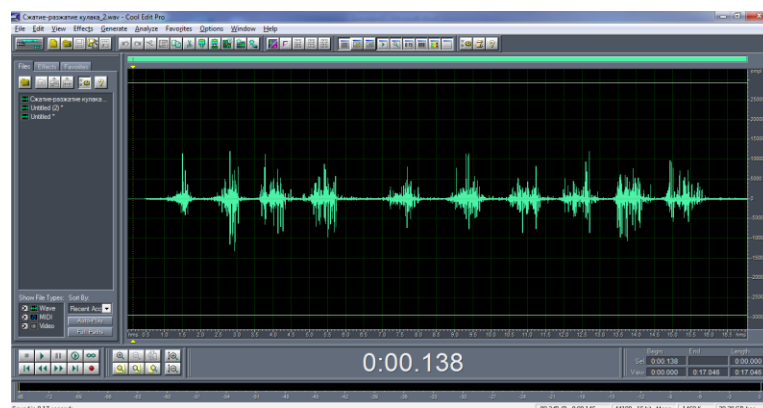


Рисунок 6 – Діаграма біопотенціалів стискання руки в кулак 10 разів

Наведемо два з багатьох експериментальних досліджень щитовидної залози. Перше вимірювання (рисунок 7) було проведено на здоровому пацієнті із такими висновками лікаря:

- однорідність, структура і об'єм щитовидної залози в межах норми;
- розміри правої і лівої долей не перевищують стандартних показників;
- – ехоструктура однорідна і без особливостей;
- – патологічні зміни органу відсутні.

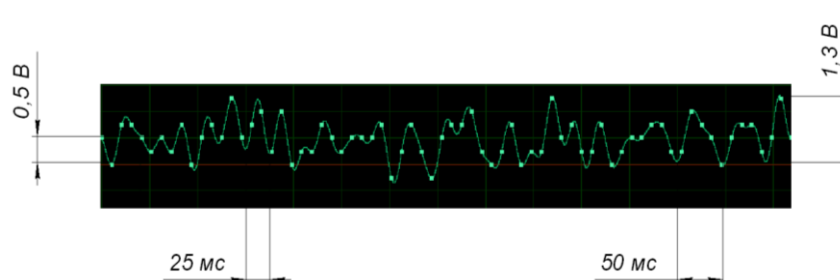


Рисунок 7 – Обробка сигналу біопотенціалу щитовидної залози здорової людини

Після попередньої програмної обробки були обчислені параметри сигналу, які становлять:

- мінімальна амплітуда сигналу – 0,5 В;
- максимальна амплітуда сигналу – 1,3 В;
- мінімальна тривалість сигналу – 25 мс;

- максимальна тривалість сигналу – 50 мс;
- середня частота сигналу – 27 Гц.

Друге вимірювання (рисунок 8) було проведено на пацієнті, в якого щитовидна залоза збільшена, але не деформує шию, тобто не візуалізується при огляді, проте пальпується.

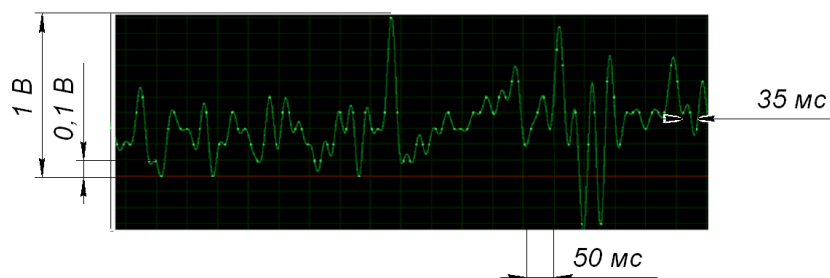


Рисунок 8 – Обробка сигналу пацієнта – щитовидна залоза збільшена, але не деформує шию

Параметри сигналу становлять:

- мінімальна амплітуда сигналу – 0,1 В;
- максимальна амплітуда сигналу – 1 В;
- мінімальна тривалість сигналу – 35 мс;
- максимальна тривалість сигналу – 50 мс;
- середня частота сигналу – 24 Гц.

Якщо порівняти сигнали пацієнтів із здоровою та патологічною щитовидною залозою, то у хворого пацієнта спостерігається нестабільність коливань і великі перепади амплітуди коливань. За спектральними характеристиками сигнали хворої людини більш інтенсивні на нижчих частотах, ніж у здорової людини.

Таким чином, пакет програм можливо використовувати для отримання необроблених характеристик, що значно звужує використання пакетів програм такого типу.

Для вирішення представлених вище недоліків нами запропоновано розроблення програмного забезпечення на основі пакета програм LabVIEW, який надає можливості розширення функцій обробки і аналізу досліджуваного сигналу.

Ключовими елементами обробки сигналу є фільтри. Основною перевагою програмної реалізації фільтрів є можливість створення зручної системи обробки сигналу для лабораторних досліджень та відносна простота зміни їх параметрів під поточні задачі [8].

Створені за таким принципом пристрої називають віртуальними.

Віртуальний прилад виконує додаткову кінцеву фільтрацію сигналу, виведення даних на екран комп'ютера, збереження та відтворення файлів. Важливою вимогою є необхідність фільтрації кратних гармонік мережевої частоти електроживлення. Використання імпульсних безтрансформаторних блоків живлення висуває потребу фільтрації електромагнітної наводки на відповідних частотах модуляції [9].

У разі використання апаратно-програмної системи реєстрації поверхневої ЕМГ чітко видно, що на досліджуваній сигнал накладається синфазна напруга мережевої наводки 50 Гц та її гармоніки з приведеною до входу амплітудою приблизно 360 мкВ (рисунки 8 [10].

Без додаткової фільтрації мережевої наводки неможливо виділити корисний сигнал, оскільки амплітуда синфазної складової вимірюваного сигналу перевищує амплітуду сигналу поверхневої ЕМГ [11]. Програмна фільтрація реалізується спеціалізованим програмним забезпеченням з бібліотеки LabVIEW [12].

На рисунку 9 зображено частину внутрішньої блок-діаграми розробленої програмного забезпечення.

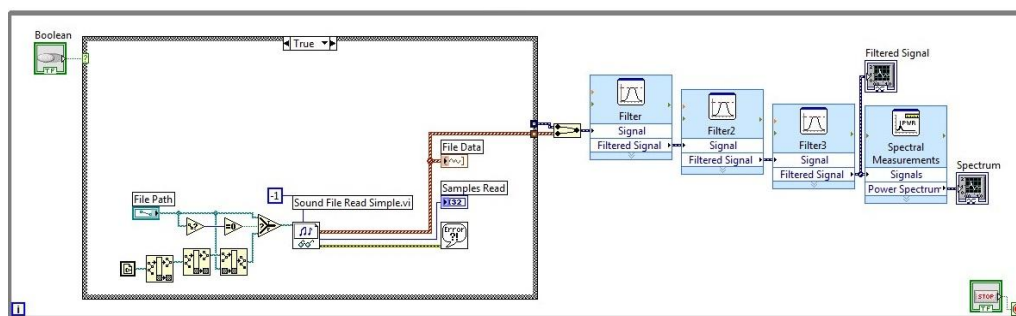


Рисунок 9 – Частина внутрішньої блок-діаграми розробленої програми

Лицьова панель розробленої програми складається з двох вкладок, одна з яких (Basic signal) відповідає за відображення необробленого сигналу цифровими фільтрами програми LabView, а друга (Filtered signal) – за відображення сигналу, який був оброблений декількома цифровими фільтрами LabView.

Зовнішній вигляд розробленого програмного забезпечення для аналізу біопотенціалів людини показано на рисунку 10.

На рисунку 11 зображено деякі експериментальні результати, які були зняті з м'язів передпліччя людини при згинанні пальців.



Рисунок 10 – Зовнішній вигляд розробленого програмного забезпечення для аналізу біопотенціалів людини

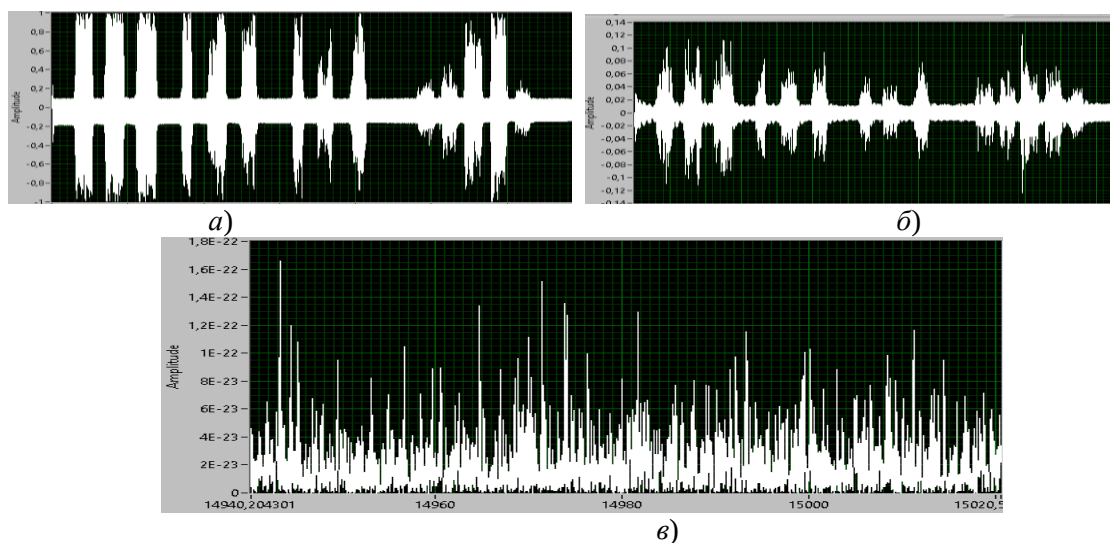


Рисунок 11 – Експериментальні результати з м'язів передпліччя: а) без фільтру; б) з фільтром; в) спектральна характеристика сигналу

З рисунка 8 видно, що при отриманні даних з вимірювального модуля сигналу наявні електричні завади. Завдяки розробленому програмному забезпеченню проблему електричних завад було вирішено (рисунки 11, б). Окрім цього, програма дає змогу отримати спектральну характеристику сигналу, яку зображено на рисунку 11, в.

Висновки. Таким чином, розроблене програмне забезпечення для аналізу біоелектричних потенціалів є більш універсальним завдяки можливості перенастроювання програми на комп'ютері. Це дасть можливість на базі розробленого комплексу проектувати медичні прилади, в яких основним інформативним сигналом є біопотенціал. Крім цього, завдяки розробленому програмному забезпеченню відкривається можливість проводити вимірювання біоелектричних потенціалів різної природи, наприклад біопотенціалів рослин в агропромисловій галузі.

Список використаних джерел

- [1] К. В. Зайченко, *Съём и обработка биоэлектрических сигналов: учеб. пособие* / под ред. К. В. Зайченко. Санкт-Петербург, Россия: СПбГУАП, 2001.
- [2] Комплекс комп'ютерний багатофункціональний для дослідження ЕЕГ і ЕКГ. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.spectromed-ua.com>
- [3] Комплекс діагностичний Спектр+. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.spectromed-ua.com>
- [4] Комплекс діагностичний Рео-Спектр+. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.spectromed-ua.com>
- [5] BiTronics Lab. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://bitronicslab.com>
- [6] LabChart. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.adinstruments.ru>

- [7] С. О. Філімонов, Н. В. Філімонова, Д. С. Бачеріков, та А. О. Мисан, "Вдосконалення засобів реєстрації біоелектричних потенціалів людини", на *VIII Міжнар. наук.-техн. конф. Датчики, прилади та системи – 2019*, Черкаси – Херсон – Лазурне, Україна, 2019, с. 93.
- [8] А. А. Федотов, и С. А. Акулов, *Измерительные преобразователи биомедицинских сигналов систем клинического мониторинга*. Москва, Россия: Радио и связь, 2013.
- [9] Г. С. Векслер, В. С. Недочетов, В. В. Пилинский, М. В. Родионова, и В. А. Темников, *Подавление электромагнитных помех в цепях электропитания: учеб. пособие*. Киев, Украина, 1990.
- [10] А. И. Потапов, Б. В. Самойлов, и И. А. Потапов, *Технические и аппаратно-программируемые средства медицины: науч. и учеб.-метод. справ. пособие*. Санкт-Петербург, Россия: СЗТВ, 2005.
- [11] В. Е. Махов, и А. И. Потапов, "Использование решений фирмы National Instruments в медицинском приборостроении". *Неразрушающий контроль и диагностика окружающей среды, материалов и промышленных изделий: межвуз. сб., вып. 11*, с. 220-225, Санкт-Петербург, Россия: СЗТУ, 2005.
- [12] И. А. Потапов, А. И. Потапов, и В. Е. Махов, "Приборы медицинской диагностики на базе решений фирмы National Instruments", на *Международ. науч.-практ. конф. Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: сб. трудов*. Москва, Россия: Изд-во РУДН, 2005, с. 122-127.
- [2] Computer multifunctional complex for the study of EEG and ECG. [Online]. Available: [http:// www.spectromed-ua.com](http://www.spectromed-ua.com)
- [3] Diagnostic Spectrum + complex. [Online]. Available: <http:// www.spectromed-ua.com>
- [4] Diagnostic Reo-Spektr+ complex. [Online]. Available: <http:// www.spectromed-ua.com>
- [5] BiTronics Lab. [Online]. Available: <https://bitronicslab.com>
- [6] LabChart. [Online]. Available: <https://www.adinstruments.ru>
- [7] S. O. Filimonov, N. V. Filimonova, D. S. Bacherikov, and A. O. Mysan, "Improvement of the means of registration of human bioelectric potentials", in *VIII Int. Sci.-Tech. Conf. Sensors, Devices and Systems – 2019*, Cherkasy – Kherson – Lazurne, Ukraine, 2019, p. 93 [in Ukrainian].
- [8] A. A. Fedotov, and S. A. Akulov, *Measuring converters of biomedical signals of clinical monitoring systems*. Moscow, Russia: Radio i sviaz, 2013 [in Russian].
- [9] G. S. Veksler, V. S. Nedochetov, V. V. Pilynsky, M. V. Rodionova, and V. A. Temnikov, *Suppression of electromagnetic interference in power circuits: textbook*. Kiev, Ukraine, 1990 [in Russian].
- [10] A. I. Potapov, B. V. Samoilov, and I. A. Potapov, *Technical and hardware-programmed means of medicine: sci. and training method. ref. manual*. St. Petersburg, Russia: SZTV, 2005 [in Russian].
- [11] V. Ye. Makhov, and A. I. Potapov, "Using National Instruments solutions in medical instrumentation." *Non-destructive testing and diagnostics of the environment, materials and industrial products: interuniversity. coll.*, iss. 11, p. 220-225, St. Petersburg, Russia: SZTU, 2005 [in Russian].
- [12] I. A. Potapov, A. I. Potapov, and V. Ye. Makhov, "Medical diagnostic devices based on solutions from National Instruments," in *Int. Sci.-Pract. Conf. Educational, Scientific and Engineering Applications in LabVIEW Environment and National Instruments Technologies: proceedings*. Moscow, Russia: Izd-vo RUDN, 2005, pp. 122-127 [in Russian].

References

- [1] K. V. Zaichenko, *The removal and processing of bioelectric signals: textbook*. K. V. Zaichenko, Ed. St. Petersburg, Russia: SPbGUAP, 2001 [in Russian].

S. O. Filimonov, *Ph. D., associate professor*,
e-mail: s.filimonov@chdtu.edu.ua

D. S. Bacherikov, *graduate student*,
e-mail: ababka94@gmail.com

O. V. Batrachenko, *Ph. D., associate professor*,
e-mail: avbetrachenko1980@gmail.com

N. V. Filimonova, *Ph. D., senior lecturer*
e-mail: nv.filimonova2015@gmail.com

Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

DEVELOPMENT OF SOFTWARE FOR BIOPOTENTIAL ANALYSIS

The paper provides biopotential analysis software that allows to measure, filter, display, and analyze bioelectric signals. In modern automated systems there are systems of biomanagement. These systems use bioelectric potentials as control signals, which is applicable in various fields. The largest application of biomanagement systems has been acquired in the fields of prosthetics, automation, sports and in the diagnostics of human condition.

The main factors affecting the recording of human biopotentials are the intrinsic bioelectric potentials of the human body that are generated as a result of the work of human organs, and the alternating external electromagnetic fields from devices.

To create the software, an integrated LabVIEW environment has been used. This LabVIEW software environment provides enhanced signal processing and analysis features.

The main advantage of software implementation of filters is the ability to create a convenient signal processing system for laboratory testing and the relative ease of changing their parameters for current tasks. Software filtering is implemented by specialized software from the LabVIEW library – a platform and development environment for the graphical programming language. An example of a filtered signal and a block diagram of a developed program for analyzing biopotentials has been also given.

Thus, the developed software for bioelectric potential analysis is more versatile due to the ability to customize the program on a computer. This will allow the development of medical devices based on the developed complex, in which biopotential is the main information signal. In addition, due to the developed software, it is possible to make measurements of bioelectric potentials of different nature, for example, the biopotentials of plants in the agro-industrial field.

Keywords: biopotential, LabVIEW, software, electrocardiography, electroencephalography, Arduino UNO.

[0000-0002-5657-3727] **V. V. Boiko**

e-mail: volvolboyko@gmail.com

Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine**IMPROVEMENT OF LOGISTICS SYSTEM
OF MUNICIPAL TRANSPORT MANAGEMENT**

It is established that the use of the transport logistics theory in passenger transportation makes it possible to eliminate complex contradictions that arise, on the one hand, between passenger and transport enterprises, and on the other – between transport enterprises and society. It is theoretically proved that the use of logistical approaches in the organization of municipal passenger transportation gives a transport company advantages in the fight for the market and passengers, leads to lower costs and cost of services, improves the quality of service.

On the basis of the analysis of logistical approaches in municipal transport management, the improvement of logistics transport system is carried out, which, unlike the existing ones, characterizes branched multithreaded urban transport processes and systems and is built on the basis of modern information and computer technologies.

Keywords: logistics system, information and computer technologies, municipal transport, passenger transportation.

Relevance of scientific research. From a logistical point of view, municipal transport enterprises specializing in passenger transportation are quite specific entities that are characterized by the following features [1-4]:

- the process of passenger transportation takes place outside the territory of transport enterprise, which increases the requirements for control over the operation of the vehicle;
- the process of passenger transportation has high socio-economic importance;
- the need for passenger transportation depends on a number of stochastic external factors, which increases the influence of the control room;
- passenger vehicles are sources of increased danger, therefore the need to ensure the safety of passenger transportation is indisputable and has a priority over economic interests of carriers.

The external environment of the management system of passenger transportation is formed by the following factors: the area of the city, the number of places and guests of the city, their mobility, urban planning, the list and orientation of production enterprises, seasonality, etc.

All these factors are divided into [5]:

- controlled or uncontrolled by the passenger traffic management system;
- long-term or seasonal action;
- daily or hourly oscillation of the frequency of oscillation of passenger flows.

Such factors should necessarily be taken into account by the administration of the municipal transport enterprise in order to improve passenger transportation.

The municipal passenger transport market is characterized by high profitability and dynamism, which can be characterized as highly competitive, especially in small cities where the low standard of living of the population does not allow the use of taxis or private cars.

The increase in the number of carriers (including private carriers) requires the transport companies to attract additional reserves to account for the extensive multi-stream transport processes and systems within cities, which are built on the basis of modern information and computer technologies; improving transportation quality, safety and cost savings. Logistics and its principles, which underlie the activities of each organization, give the latter significant competitive advantages, and its introduction in the process of organization of passenger transportation gives the municipal transport enterprise significant advantages: reducing costs and cost of services, improving the quality of service, etc. [6-8].

The improvement of logistics system of an enterprise consists in reduced costs. However, if an enterprise does this on its own and in one of the subsystems, then there is a risk of worsening of the overall situation, which will eventually

lead to a reduction in costs in one subsystem and an increase in them in another.

Therefore, it is important to improve the logistics system of transport management for passenger transportation within the city.

The purpose of the study is to improve the logistics transport system, which, unlike the existing ones, characterizes the extensive multi-stream urban transport systems and is built on the basis of modern information and computer technologies.

Analysis of recent research sources. The use of logistics information systems as a tool in the passenger transport chain is quite widespread in various modes of transport, but insufficient attention is paid to their implementation on municipal transport.

On the other hand, increasing the number of trips of citizens of Ukraine in municipal passenger transport requires high quality and efficiency of passenger transportation through the development and practical implementation of appropriate organizational, technical and logistical-methodological measures (introduction of modern means of traffic, optimization of routes of transportation, dispatching control system computer technology, optimal coordination of different modes of transport, tariff optimization, etc.) [9].

Therefore, information support is proposed to be implemented at the level of logistics development [10-12]: for a motor transport enterprise (MTE) with a high level of logistical attractiveness – creation of an information logistics center (ILC); for medium-sized MTEs with logistical attractiveness – providing computerized control of dispatching services; for MTE with low level of logistical attractiveness –

providing dispatching services to the program management for optimization of decisions in separate functional areas. O. Bakaev, M. Bilyk, M. Grigorak, A. Kalchenko, E. Krykavskii, G. Kucheruk, O. Novikov, D. Novikova, L. Mirotin, M. Auckland, Yu. Nerush, V. Pidgorny, V. Sergeev, A. Chukhray et al. [13-16] have researched topical issues of information logistics in transport: automation of workflow and EDI technology and have established the following. The streamlined information flows provided with the appropriate information and technical means together with the trained personnel make up the information infrastructure of the transport enterprise, the use of which will allow to streamline the movement of passenger flows, to optimize the loading of routes, to reduce material costs along the entire logistical movement of the vehicle.

At the same time, rational interaction of different modes of transport should ensure high-efficiency passenger transportation.

Improvement of logistics management system. Improvement of the logistics system of municipal transport management in this scientific research is complex and characterized in that the first stage audits the logistics of municipal motor transport enterprise and identifies zones and areas of efficiency gains, determines the indicators and sets the proportion of those improvements.

In the second stage, a set of organizational, technical, technological, methodological and information solutions is developed and implemented. In practice, this gives businesses a 10 % reduction in logistics costs.

Thus, the general scheme of improvement of logistics system of municipal transport management can be represented thus (Figure 1).

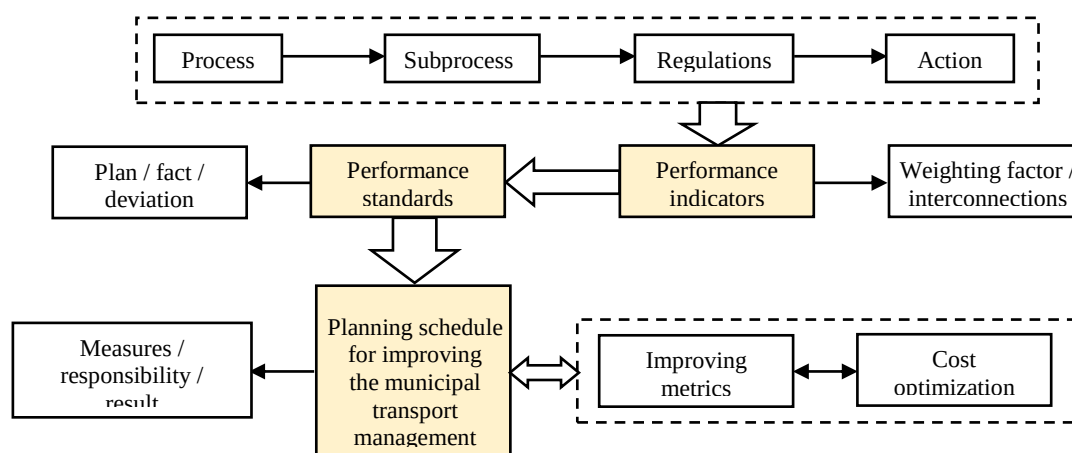


Figure 1 – General scheme of improvements of logistics system of municipal transport management

Based on the results of the evaluation of logistical approach at municipal transport enterprise, we will consider ways to improve these processes and evaluate their economic efficiency.

Development of measures to improve the work of an enterprise on passenger transportation is considered. In order to improve the municipal transport management and the organization of passenger transportation management, we will consider measures aimed at eliminating these problems by applying a logistical approach and drawing up a scheme of logistics system.

The scheme (Figure 2) should pay attention to such competence as "logistical information", which determines the most important strategic resource of logistics. Logistical information costs are reduced through more efficient management of information flows, increasing their speed and improving coordination, with the use of modern information and computer technologies.

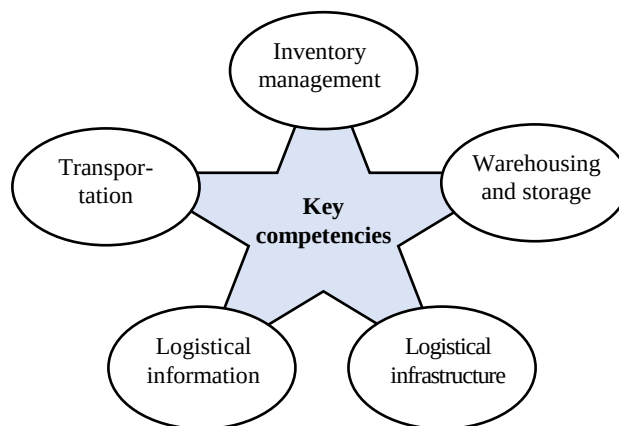


Figure 2 – Key competencies of the integrated logistics system

Information resources of integrated logistics are represented as a kind of "tree" consisting of 12 basic elements (Figure 3).

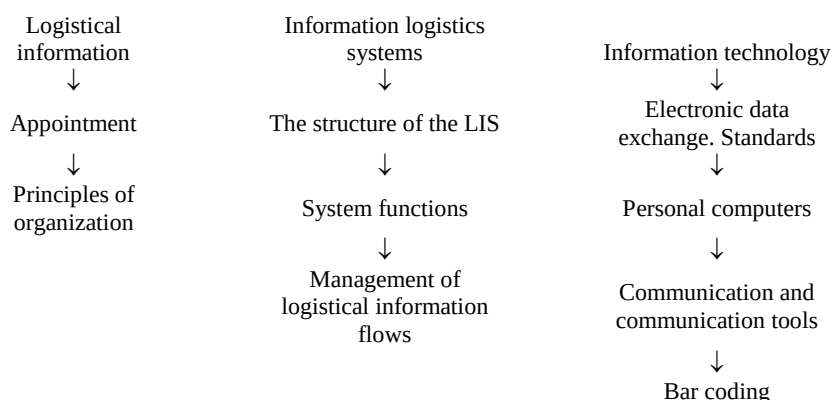


Figure 3 – Integrated logistical information resources

It is recommended to implement modern telematics solutions for managing both individual vehicles and transport parks as an information base in order to improve logistical approach of managing a transport enterprise.

So, the transport location and the status of its key parameters is determined by NASA's Global Positioning System (GPS). The information is transmitted to the dispatcher via various GSM digital communication channels – via the Internet or via SMS and displayed on an electronic map in real time.

The main possibilities of implementation of telematics solutions for the management of transport enterprises are shown in Figure 4 [17].

Dispatching. The dispatch service is a department that provides information services and acts as a coordinator of the passenger and carrier actions.

The main task of the dispatcher is to inform the carriers about the status of the route and the need to change it at different points in the service area. The greater the flow of information transmitted by the dispatcher is, the more convenient it is for the carrier to work with him, as the probability of timely adjustment of the route and the timetable is increased. This is especially evident in the dilution of extensive multi-stream transport processes and systems within the city. There is an optimization of the

carrier's working time by reducing the vehicle's "empty" mileage. The complexity of the work of the dispatcher is the necessity to meet the needs

of passengers in the fast, safe and accurate submission of transport and driver in the maximum occupancy.

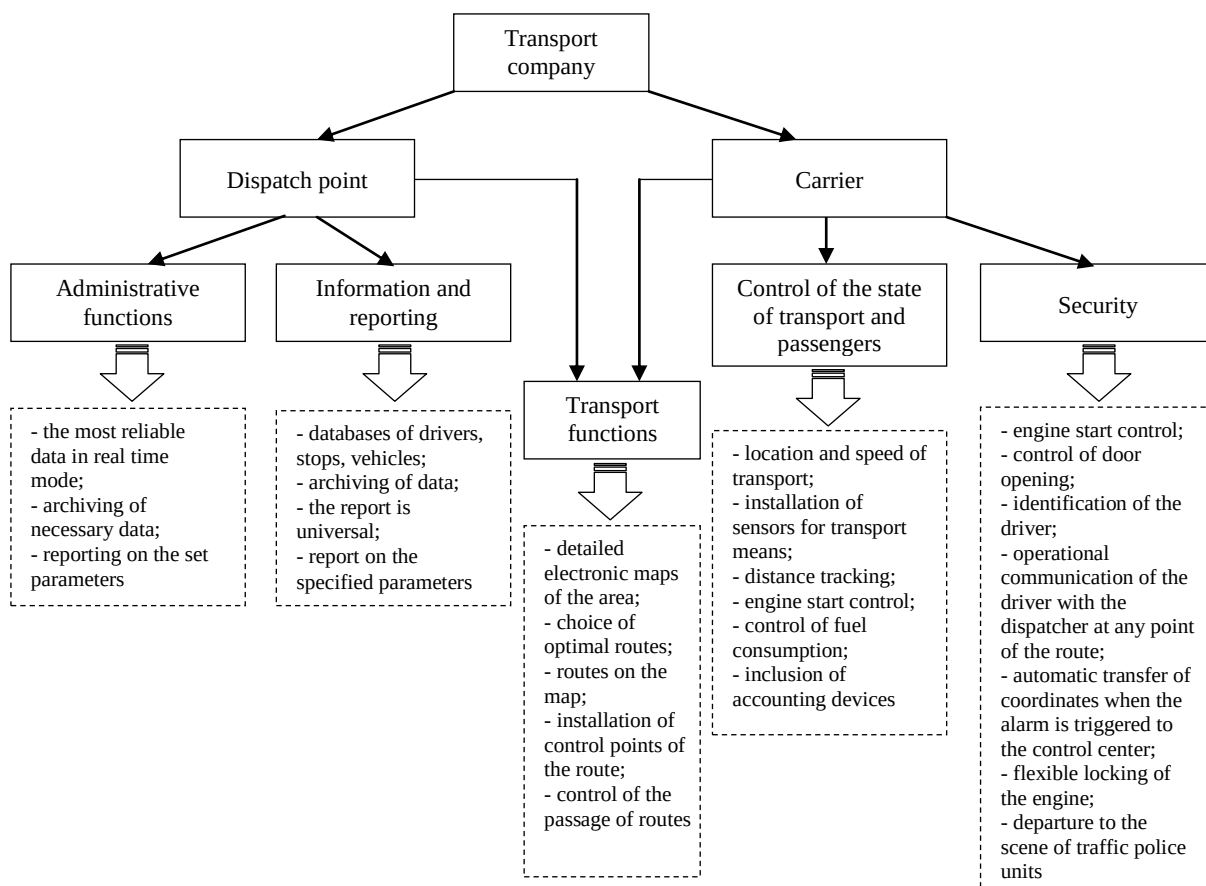


Figure 4 – Logistic scheme of the basic possibilities of application of telematics solutions for the management of transport enterprises

The automated system of dispatching management of passenger transportation by application of modern information and computer technologies allows to receive the following advantages [18]:

- control and implementation of transport companies plan of transport release on the line;
- automated distribution of transport on high demand routes;
- compilation of reports on the performance of drivers, dispatchers and transport companies.

Research of logistics management system. The construction of a transport service model is based on rational transportation routes and timetables, i.e. transportation routing. Routing is the most sophisticated way of organizing a flow that has a significant impact on the efficient use of passenger transport.

As a rule, there is no separate, dedicated logistics service for most municipal transport companies. Creating your own logistics service requires the enterprise and its management a whole complex of solutions in parallel related tasks. Thus, it is possible to distinguish the following general recommendations in the framework of creating a logistics service and its effective functioning in the transport enterprise.

There are following ways of improving the logistics system for managing municipal passenger transportation as strategic measures:

- further improvement of the dispatching management of the transport system;
- release of rolling stock of different capacity and class;
- change in the number of rolling stock depending on the forecast demand;
- operative change of the duration and interval of movement on the basis of constant

monitoring of the state of passenger transportation.

The optimal timing of vehicles is determined on the example of municipal bus

route No. 25 at the section of the Second Microdistrict stop – the Trade House stop, Cherkasy.

For this purpose, a network graph is drawn up, showing the technological connection and the sequence of works (Figure 5).

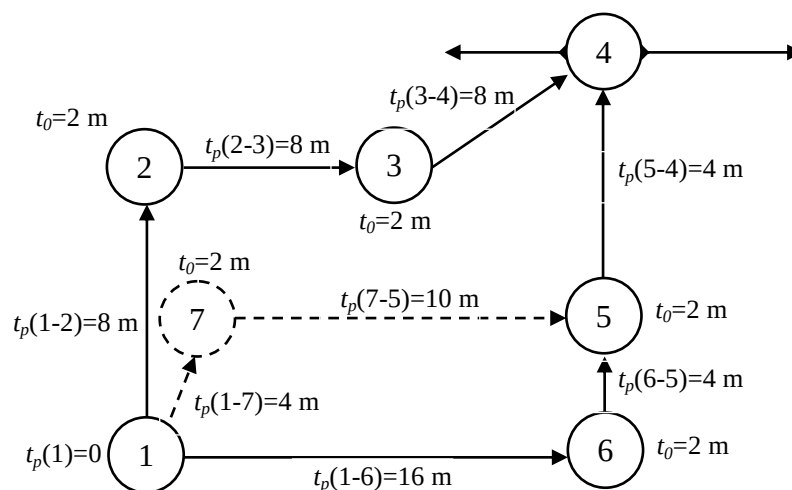


Figure 5 – Network schedule of the logistics system of municipal transport management on route No. 25 at the section of the Second Microdistrict stop – the Trade House stop, Cherkasy

Each node corresponds to a specific event, which is the completion of each stage of work. Each "edge" corresponds to a certain action, understood as a process, not the end result.

For example, the edge 0-1 defines the base route and its area of operation, this action ends at node 1. For each area of action, the duration is indicated, which is indicated on the "edges" of the graph in minutes.

The meaning of the schedule is to display all transport links along the route of transportation. In the case of finding an alternative route (which does not exist at the time of calculation) we use the "dummy route" (in Figure 5 they are indicated by a dotted line).

Let us calculate for our example the duration of possible and alternative municipal passenger routes at the section of the Second Microdistrict stop – the Trade House stop, that is, of the entire cycle of the agreed passenger transportation schedule.

To do this, enter the following notation: i, j are event numbers (event i is preceded by event j); $t(i-j)$ – duration of action; $t_p(i)$, $t_p(j)$ is the earliest term of event completion i or j ; $t_n(i)$, $t_n(j)$ is the latest term of event i or j .

The term of completion of any j event can be determined by the maximum value of the earliest amount of completion of the previous event and its duration:

$$t_p(j) = \max \{t_p(i) + t(i-j)\}. \quad (1)$$

Two directions will be obvious: 1-2-3-4 and 1-6-5-4. Both routes converge at point 4.

In calculations in the direction 1-2-3-4 assume that the earliest completion date of the initial event is zero, i.e. $t_p(1) = 0$. Then:

$$t_p(1-2) = t_p(1) + t(1-2) = 0 + 8 = 8 \text{ min.}$$

For the second event, the previous event is event $t_p(1-2)$. Its completion date is defined as follows:

$$t_p(1-3) = \max(t_p(1) + t(1-2) + t_0 + t(2-3)) = 0 + 8 + 2 + 8 = 18 \text{ min.}$$

Similarly, for the third event:

$$t_p(1-4) = \max(t_p(1) + t(1-2) + t_0 + t(2-3) + t_0 + t(3-4)) = 8 + 2 + 8 + 2 + 8 = 28 \text{ min.}$$

Here, t_0 is the idle time of the vehicle at intermediate stops.

The calculation for the direction 1-6-5-4 is carried out in the same way:

$$t'_p(1-4) = \max(t_p(1) + t(1-6) + t_0 + t(6-5) + t_0 + t(5-4)) = 16 + 2 + 4 + 2 + 4 = 28 \text{ min.}$$

As you can see from the previous calculations, the time spent in both directions (1-2-3-4 and 1-6-5-4) is the same – 28 minutes.

Considering the time spent on the alternative route 1-7-5-4, we get the most rational route equal to:

$$t''_p(1-4) = \max(t_p(1) + t(1-7) + t_0 + t(7-5) + t_0 + t(5-4)) = 4 + 2 + 10 + 2 + 4 = 22 \text{ min.}$$

The implementation of all the measures described earlier requires a large financial investment from the transport company, which

requires an assessment of their effectiveness and return. Therefore, let us further determine economic effectiveness of these measures.

Cost effectiveness of the proposed measures. Let's consider changes in technical and operational performance of enterprises under the implementation of measures, i.e. the use of alternative route 1-7-5-4 (Table 1).

Table 1 – Changes in technical and operational indicators as an example of the use of an alternative route in the direction 1-7-5-4

Characteristics	Normative value	Route in the direction of the Second Microdistrict stop – the Trade House stop	
		Prior to implementation (direction 1-2-3-4)	After implementation (direction 1-7-5-4)
Number of passenger transport in municipal transport per 1000 inhabitants	1,28 – 1,52	3,7	2,24
Stop density for 1 km	0,87	0,45	0,48
Flight time, min	27 – 34	53	27,6
Route range, km	6,7 – 8,0	12,06	7,3
Coefficient of passenger service culture	0,75 – 0,85	0,04	0,20

When evaluating cost-effectiveness, a culture of passenger service is a must:

$$K = I/Pg, \quad (2)$$

where Pg is the number of complaints received from passengers.

The value of this indicator according to 2018 assessment is 0.04. The indicator for 2019 at the initial stage of implementation of measures – 0.20.

To further evaluate the proposed measures, we will estimate the costs of their implementation and their effectiveness using the project profitability index.

Finding the Profitability Index – PI. The profitability index of a route characterizes the efficiency of investments – the more its value is, the higher is the return of each invested hryvnia.

PI is calculated as follows:

$$PI = \frac{PV}{I_0}; \quad PI = \sum_t \frac{CF_t}{(1+r)^t} / IC. \quad (3)$$

There are three possible values for this metric:

- $PI > 1$ – the rate of return exceeds the investment: the route should be taken;

- $PI < 1$ – route does not provide the proper level of profitability: route should be discarded;

- $PI = 1$ – investments are not profitable: the route is neither profitable nor unprofitable.

In this case:

$$PI = P \cdot C H a k / 1,25 c I = 7,91,$$

where P is the annual passenger flow, $P = 2\,150\,000$ people; H – average occupancy, $H = 0,75$; $C = 5$ UAH – fare; $k = 15$ hours – working shift; a – number of passenger seats per 1000 inhabitants (see Table 1, $a = 2,24$); C – time spent on the flight, (see Table 1, $c = 27,6$ min); I – the amount of investment invested (the cost of a new Bogdan A069 bus), $I = 1\,588\,000$ UAH [19].

Since the $PI = 7.91 > 1$, so the 1-7-5-4 route is cost effective. Moreover, even if the size of the investment is multiple of the cost of the seven new buses ($PI = 1,13 > 1$) – the project will still remain cost-effective.

Conclusions. Thus, the involvement of the theory of transport logistics in the process of passenger transportation can eliminate the contradictions between passengers, transport companies and society.

Increasing the number of carriers requires motor transport companies to use a variety of methods to further improve the quality of transport, reduce their cost and more. In general, the principles of logistics that are put into the organization of the organization's activities give it sig-

nificant advantages over its competitors. Therefore, the use of logistical approaches in the activities of a municipal transport enterprise gives the latter significant advantages in the fight for the market and passengers, and also reduces costs and cost of services, improves the quality of service, etc.

The logistics system of municipal transport management in Cherkasy, which is characterized by the ability to characterize the extensive multithreaded transport processes and systems within the city, has been improved and is based on modern information and computer technologies. The network schedule of the logistics system was developed at the site of the Second Microdistrict stop – the Trade House stop, which calculated the duration of traffic on two main and one alternative routes. It also calculates a profitability index that demonstrates the feasibility of using an improved municipal logistics management system to find alternative routes that are more efficient than actual ones.

References

- [1] O. V. Torlo, and V. V. Boiko, "Automobile control system of motor transport enterprise. Progressive information technology development and implementation", in: *Proc. Int. Sci.-Pract. Conf. Promising innovations in science, education, production and transport '2010. Vol. 4. Engineering*, Chernomore, Odesa, June 21-30, 2010 [in Ukrainian].
- [2] Ye. V. Krykavskiy, and N. V. Chornopyska, *Logistics systems*. Lviv, Ukraine: Lvivska politehnika, 2009 [in Ukrainian].
- [3] A. A. Tymchenko, V. V. Boiko, and V. V. Skorobreshchuk, "Analytical review of problems and methods of constructing models of complex systems", *Inductive Modeling of Complex Systems*: coll. of sci. works, iss. 2, pp. 247-256, Kyiv: Mizhnar. nauk.-navch. tsentr inform. tekhnolohii ta system NAN ta MON Ukrainy, 2010 [in Ukrainian].
- [4] I. A. Kabanets, "Identification of the main logistic approaches to the management of innovation processes". [Online]. Available: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=2539>. Accessed on: Jan. 18, 2019.
- [5] O. V. Torlo, A. V. Burlai, and V. V. Boiko, "Motor transport company as an object of system design", in *Proc. Int. Sci.-Pract. Conf. Current directions of theoretical and applied research '2009. Vol. 1. Transport*. Chernomore, Odesa, March 16–27, 2009 [in Ukrainian].
- [6] A. A. Tymchenko, M. V. Pidgorniy, G. O. Zaspas, and V. V. Boiko, "Car power supply system unloading control tasks solution", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tekhnolohichnogo universytetu*, special iss., pp. 33-35, 2009.
- [7] S. I. Hrytsenko, "Sustainable development of the regional economy based on transport and logistics systems". [Online]. Available: <http://eir.pstu.edu/bitstream/handle/123456789/9361/%D0%93%D1%80%D0%B8%D1%86%D0%B5%D0%BD%D0%BA%D0%BE%20111-114.pdf?sequence=1>. Accessed on: May 12, 2019.
- [8] V. P. Ilchuk, O. I. Panchenko, O. V. Shyshkina et al., *Comprehensive analysis of the city's transport network: a system-analytical approach*. Chernigiv, Ukraine: CNTI, 2014 [in Ukrainian].
- [9] A. A. Smehov, *The basics of transport logistics*. Moscow, Russia: Transport, 1995. [in Russian].
- [10] K. E. Bilovskyi, "Become promising to develop the market for logical services in Ukraine", *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*, vol. 2, no. 4, pp. 25-29, 2016 [in Ukrainian].
- [11] V. K. Gubenko, and I. V. Nikolaenko, *City logistics: implementation of a creative supply chain paradigm*. Mariupol, Ukraine: Priazovskiy gos. tekhn. un-t, 2015 [in Russian].
- [12] V. V. Boiko, M. V. Pidgorniy, and A. A. Tymchenko, "Computer engineering and problems of active car safety", in *Proc. Fourth Int. Conf. Young Scientists Computer Science and Engineering. CSE-2010*, Lviv, Ukraine: Lvivska politehnika, Nov. 25-27, 2010 [in Ukrainian].
- [13] G. Ghiani, G. Laporte, and R. Musmannom *Introduction to logistics systems planning and control*. Chichester, UK: John Wiley and Sons Ltd, 2004.
- [14] Ye. V. Krykavskiy, *Logistics management*. Lviv, Ukraine: Lvivska politehnika, 2005. [in Ukrainian]
- [15] V. I. Sergeev, A. A. Kizim, and P. A. Elyashevich, *Global logistics systems*.

- St. Petersburg, Russia: Biznes-prensa, 2001 [in Russian]
- [16] A. Langevin, and D. Riopel, *Logistics systems: design and optimization*. Montreal, Canada: Springer, 2005.
- [17] V. V. Boiko, "Structural synthesis of a system for automatic control of a carless fork in a car", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tekhnolohichnogo universytetu*, no. 1, pp. 105-109, 2011 [in Ukrainian].
- [18] A. A. Tymchenko, and V. V. Boiko, "Information technology of system design folding folding systems", in *Proc. Fourth Int. Sci.-Pract. Conf. Integrated Intelligent Robotic Technical Complexes (IIRTC-2011)*, NAU, Kyiv, May 23-25, 2011 [in Ukrainian]
- [19] *Cost of new Bogdan buses*. [Online]. Available: <https://auto.ria.com/uk/newauto/marka-bogdan/>. Accessed on: Dec. 18, 2019.

[0000-0002-5657-3727] **В. В. Бойко**

e-mail: volvolboyko@gmail.com

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18000, Україна

УДОСКОНАЛЕННЯ ЛОГІСТИЧНОЇ СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ МУНІЦИПАЛЬНИМ ТРАНСПОРТОМ

Встановлено, що застосування теорії транспортної логістики в пасажирських перевезеннях дає можливість усунути складні протиріччя, які виникають, з одного боку, між пасажирськими і транспортними підприємствами, а з другого – між транспортними підприємствами і суспільством. Збільшення кількості перевізників вимагає від автотранспортних компаній використовувати різноманітні методи для подальшого поліпшення якості транспорту, зниження його собівартості тощо. Теоретично доведено, що застосування логістичних підходів в організації муніципальних пасажирських перевезень дає транспортному підприємству переваги в боротьбі за ринок і пасажирів, веде до зниження витрат і вартості послуг, поліпшує якість обслуговування.

Метою дослідження є удосконалення логістичної транспортної системи, яка, на відміну від існуючих, характеризує розгалужені багатопотокові міські транспортні системи та побудована на базі сучасних інформаційно-комп'ютерних технологій.

На основі аналізу логістичних підходів в управлінні муніципальним транспортом проведено удосконалення такої логістичної транспортної системи. Так, удосконалено логістичну систему управління муніципальним транспортом на прикладі м. Черкаси, яка відрізняється можливістю характеризувати розгалужені багатопотокові транспортні процеси і системи в межах міста та побудована на базі сучасних інформаційно-комп'ютерних технологій. Проведено розробку мережевого графіка логістичної системи на ділянці зупинка «Другий мікрорайон» – зупинка «Будинок торгівлі», за яким розраховано тривалість руху за двома основними та одним альтернативним маршрутами.

Також розраховано індекс рентабельності, за яким доведено доцільність використання удосконаленої логістичної системи управління муніципальним транспортом для пошуку альтернативних маршрутів, що є більш ефективними порівняно з дійсними.

Ключові слова: логістична система, інформаційно-комп'ютерні технології, муніципальний транспорт, пасажирські перевезення.

[0000-0002-4937-747X]

В. В. Павлов, судовий експерт

відділу комп'ютерно-технічних та телекомунікаційних досліджень Черкаського НДЕКЦ МВС
Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України
вул. Пастерівська, 104, м. Черкаси, 18001, Україна

ПРАКТИКА ЗАВАНТАЖЕННЯ ОПЕРАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ, ЩО МІСТИТЬСЯ НА ЦИФРОВОМУ НОСІЇ ІНФОРМАЦІЇ В СЕРЕДОВИЩІ ВІРТУАЛЬНОЇ МАШИНИ

Правильність висновку проведеного дослідження найкраще перевіряється повторним дослідженням та порівнянням отриманих результатів. У криміналістичних видах експертиз дуже великий відсоток видів досліджень, в яких застосування руйнуючих методів є необхідним. Комп'ютерно-технічна експертиза відрізняється від багатьох інших видів досліджень наявністю мінімальної кількості методів, що призводять до руйнування або зміни інформаційного вмісту речового доказу після проведеного дослідження. При дослідженні носіїв інформації виконавцю (експерту) надається унікальна можливість скопіювати увесь інформаційний вміст накопичувача інформації на свою робочу станцію для подальшого дослідження. Тим самим відкривається можливість проведення самоконтролю – копіювання інформаційного вмісту та застосування до нього програмних засобів можна провести декілька разів, чим можливо підтвердити правильність зробленого висновку.

Судові експерти в практиці виконання комп'ютерно-технічної експертизи фізично не стикаються з власником наданого на дослідження носія, але в ході дослідження інформаційного вмісту мимоволі складається деяке уявлення про людину (психологічний портрет), що займалася наповненням цього інформаційного вмісту, особливо, коли на носії інформації міститься операційна система. В операційній системі та в прикладному програмному забезпеченні, що може в ній міститися, зберігається дуже багато інформації про свого користувача. Прикладне програмне забезпечення може зберігати в собі особисті налаштування користувача, і при його дослідженні «ззовні», тобто з іншої операційної системи, ці особисті налаштування найчастіше не видно або досліджуване програмне забезпечення взагалі не зможе завантажитись в середовищі іншої операційної системи.

Ключові слова: віртуальна машина, Virtual Box, накопичувач інформації, операційна система, комп'ютерно-технічна експертиза.

Вступ. 3 практики виконання комп'ютерно-технічних експертиз варто зауважити, що сам по собі цифровий носій інформації – доволі крихка річ, а особливо, якщо він є речовим доказом. На цифровий носій, що був вилучений як речовий доказ [1], ще до проведення безпосередніх процесуальних процедур можуть вплинути різні фактори руйнівного характеру. Тому при проведенні процесуальної дії (огляді або комп'ютерно-технічній експертизі) цифровий носій інформації як речовий доказ буде підключено до робочої станції експерта, виконавцю слід дотримуватись обережності при проводженні всіх маніпуляцій та процедур.

Сучасні цифрові носії інформації хоча фізично й невеликі за розмірами, але можуть містити дуже цінну інформацію для подаль-

шого розслідування [2], яка може невинно вплинути на долю людини, будь то обвинувачений чи потерпілий.

Зазвичай програмні засоби, що використовуються в комп'ютерно-технічній експертизі, передбачають проведення дослідження без завантаження самої операційної системи, тобто ззовні. Для розуміння причин цього процесу треба знати, що на професійному рівні дослідження в комп'ютерній криміналістиці використовуються пристрої апаратного блокування запису (пристрої, що забезпечують читання, у той же час перешкоджають внесенню жодних змін в інформаційний вміст носія інформації). В експертних установах МВС України в розпорядженні експерта є набір пристроїв апаратного блокування запису (рисунк 1).



Рисунок 1 – Експертна валіза з набором пристроїв апаратного блокування запису

Необхідність використання пристроїв апаратного блокування запису обумовлена тим, що після підключення до робочої станції експерта носія інформації, який підлягає дослідженню, операційна система робочої станції при першій ініціалізації нового пристрою автоматично вносить деякі зміни (статистичного характеру) в інформаційний вміст підключеного носія інформації [3].

Повертаючись до питання крихкості носіїв інформації, для забезпечення повного та всебічного дослідження, на яке витрачається чимало годин, а також з метою збереження об'єкта і забезпечення можливості, за необхідності, повторного дослідження використовується не безпосередньо пристрій накопичувача інформації, а його виготовлена цифрова побітова копія (Raw (dd) (далі –файл-образ). RAW (англ. raw – сирий, необроблений) – вид даних, який містить необроблені (або оброблені мінімальною мірою) дані, що дає змогу уникнути втрат інформації, і не має чіткої специфікації. У таких файлах міститься інформація, що не інтерпретована під жодний формат, тобто у «первозданному» вигляді. У випадку з носіями інформації створений Raw образ – це повна побітова копія його інформаційного вмісту. Поширеними в комп'ютерній криміналістиці програмними засобами для створення файл-образу накопичувача інформації

та його подальшого дослідження є Access Data FTK Imager [4], X-Ways Forensic. В операційних системах сімейства Linux для побітного копіювання використовується утиліта «dd» [5]. У процесі дослідження виготовлений файл-образ носія інформації зберігається на дисковому просторі робочої станції експерта.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Науково-теоретичним підґрунтям написання статті стали праці науковців: Н. Н. Федотова, О. К. Гульятєва, Андре Лейбовича, Роберта Коллінса, Тоні Робертсона та інших, які в своїх працях торкалися проблем віртуалізації з подальшим дослідженням носіїв інформації та операційних систем.

Метою статті є вирішення питання підготовки та завантаження операційної системи, що міститься на носії інформації, за допомогою програмного забезпечення Virtual Box.

Наукова новизна роботи полягає в розширенні області використання віртуальної машини при проведенні криміналістичних досліджень.

На практиці проведення криміналістичного дослідження комп'ютерної техніки експерту для наочності та розуміння напрямку, в якому проводити подальше дослідження, які програмні засоби використовувати, якими методами користуватися, необхідно побачити, як операційна система досліджуваного носія інформації виглядає «зсередини», тобто виникає необхідність у завантаженні її у віртуальному середовищі – віртуальній машині.

Виклад основного матеріалу. Віртуальна машина – модель обчислювальної машини, створеної шляхом віртуалізації обчислювальних ресурсів: процесора, оперативної пам'яті, пристроїв зберігання та вводу і виводу інформації [6].

Віртуальні машини використовуються, насамперед, для тестування операційних систем та інших програмних продуктів. В криміналістиці запуск операційної системи досліджуваного носія інформації в середовищі операційної системи дає можливість детальніше дослідити операційну систему і дати якісний висновок з поставлених питань. На практиці найпопулярніші програмні засоби – віртуальні машини: Oracle Virtual Box; VMware Workstation; Microsoft Virtual PC тощо.

У статті мова піде саме про Oracle Virtual Box (далі – Virtual Box).

Virtual Box – це програма віртуалізації для операційних систем, розроблена німецькою фірмою Innotek, нині належить Oracle Corporation. Virtual Box встановлюється на наявну операційну систему, яка називається «хостовою», всередину цієї програми встановлюється інша операційна система, яку називають «гостьовою» операційною системою.

Перевагою програмного забезпечення Virtual Box є кросплатформеність, підтримка різних форматів образів і вільне використання, тобто це програмне забезпечення є безкоштовним [7].

Базові налаштування та інсталяція нової операційної системи у віртуальне середовище VirtualBox не вимагають від користувача спеціальної підготовки та спеціальних знань (рисунк 2).

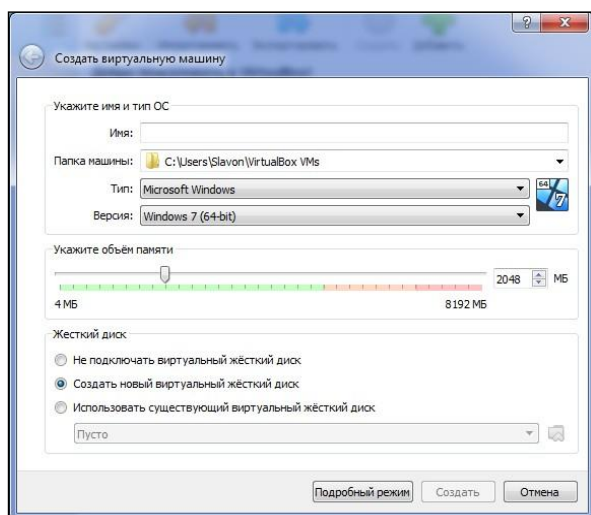


Рисунок 2 – Вікно створення нової віртуальної машини у Virtual Box

Проблеми виникають саме з процедурою запуску вже існуючої операційної системи, що інстальована на носій інформації. Все більше ускладнень виникає з завантаженням операційних систем останніх релізів. Основною причиною тому є деяка особливість сучасних операційних систем, особливо операційних систем сімейства Windows. У процесі завантаження сучасні операційні системи обов'язково потребують можливості внесення статистичних змін в інформаційний вміст накопичувача інформації, з якого відбувається

завантаження, що є неприйнятним у криміналістичному дослідженні. За відсутності цієї можливості операційна система виведе повідомлення про помилку, процес завантаження операційної системи буде перервано.

Як вже було зазначено, для подальшого дослідження оптимальним форматом для зберігання файлів-образів носіїв інформації є Raw [8]. За замовчуванням, віртуальні машини не розпізнають файлів-образів Raw, у тому числі й Virtual Box.

Програмне забезпечення Virtual Box розпізнає такі формати:

- **VMDK (*.vmdk)** Virtual Machine Disk – формат, спочатку розроблений для файлів-образів програмного забезпечення VMware. Специфікація була закритим вихідним кодом, але нині стала відкритим форматом, який повністю підтримується VirtualBox. VMDK дає можливість розбивати себе на кілька файлів по 2 Гб. Ця функція особливо корисна, коли необхідно зберегти віртуальну машину на комп'ютерах, які не підтримують дуже великі файли;
- **VDI (*.vdi)** Virtual Disk Image – формат, який є власним стандартом VirtualBox. Нові віртуальні машини, що створюються в програмному забезпеченні VirtualBox, зберігаються у форматі .vdi;
- **VHD (*.vhd)** Virtual Hard Disk – формат для файлів-образів програмного забезпечення Virtual PC;
- **Parallels (*.hdd)** Hard Disk File – формат для файлів-образів програмного забезпечення Parallels Desktop;
- **QED (*.qed)** QEMU enhanced disk – формат для файлів-образів програмного забезпечення QEMU;
- **QCOW (*.qcow *.qcow2)** QEMU Copy-On-Write – формат для файлів-образів програмного забезпечення QEMU;
- **VHDX (*.vhdx)** Virtual Hard Drive File – спеціально розроблений формат файлів-образів для операційних систем Windows [9].

Для прикладу, візьмемо файл-образ, який було створено з накопичувача інформації на жорстких магнітних дисках (Seagate ST380815AS) (рисунок 3).

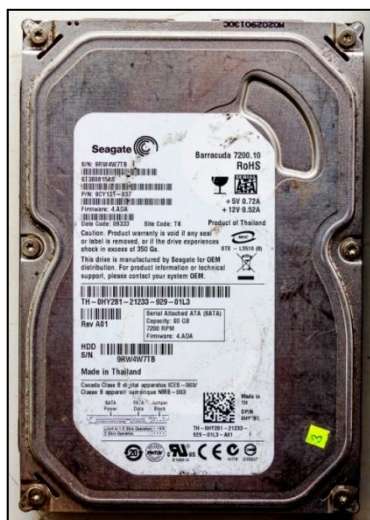


Рисунок 3 – Вигляд накопичувача інформації на жорстких магнітних дисках

Для створення файлу-образу було застосовано програмне забезпечення Access Data FTK Imager. Аналогічно до інформаційного вмісту накопичувача інформації, отриманий файл-образ має розмір 74,5 Гб (рисунк 4).

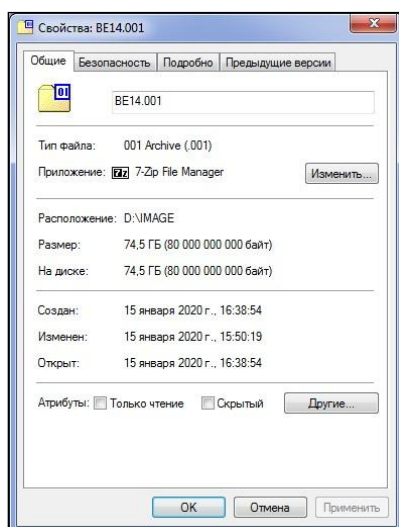


Рисунок 4 – Властивості створеного файлу-образу накопичувача інформації

Як показує власний досвід, конвертувати формат Raw у формат, що підходить VirtualBox, відомими засобами часто не вдається можливим та й імовірність отримання непрацездатного образу є надзвичайно великою.

Ця проблема вирішується за допомогою утиліти V Box Manage, що входить у програмний пакет Virtual Box. За допомогою V Box Manage можна створити додатковий файл конфігурації до образу носія Raw у форматах vdi або vmdk. Таким чином, Virtual Box через створений файл конфігурації може звертатися та читати необхідний файл-образ носія інформації. В графічному інтерфейсі програмного забезпечення Virtual Box викликати утиліту V Box Manage для створення цього файлу конфігурації неможливо. Звернутися до V Box Manage можливо лише через командний рядок операційної системи [10].

Першочергово в процесі створення файлу конфігурації потрібно в командному рядку за допомогою команди «cd» здійснити перехід до кореневого каталогу, в якому інстальований VirtualBox (за замовчуванням – cd c:\Program Files\Oracle\VirtualBox).

У кореновому каталозі звертаємось до файлу «VBoxManage.exe» командою для створення файлу формату vmdk та зазначенням місця знаходження файлу-образу носія (VBoxManage.exe internalcommands createrawvmdk -filename "шлях розташування\назва файлу.vmdk" -rawdisk "шлях розташування\назва файлу.001").

Відмінність цієї команди для виконання її в різних сімействах операційних систем (Windows, Linux, Mac OS X) полягає в принципі зазначення розташування шляхів до потрібних файлів.

Повідомлення про вдале виконання команди виглядає наступним чином: «RAW host disk access VMDK file шлях розташування\назва файлу .vmdk created successfully» (рисунк 5).

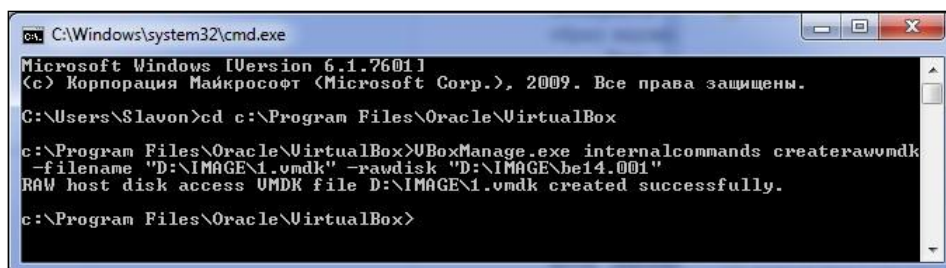


Рисунок 5 – Вигляд командного рядка після вдалого виконання команди

Після вдалого виконання команди за вказаним у команді шляхом буде створено файл конфігурації з розширенням vmdk (рисунки 6, 7).

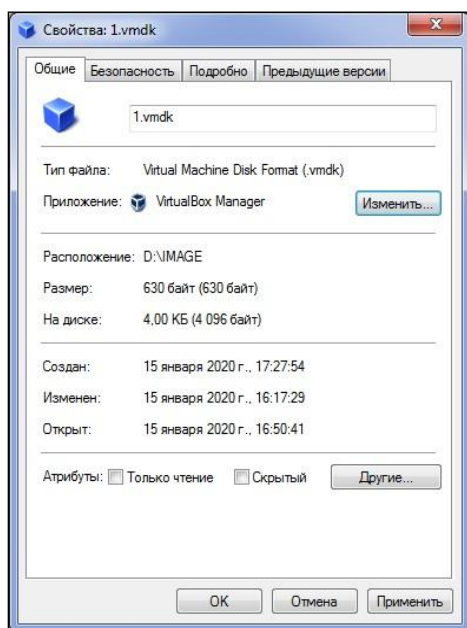


Рисунок 6 – Властивості файлу конфігурації 1.vmdk

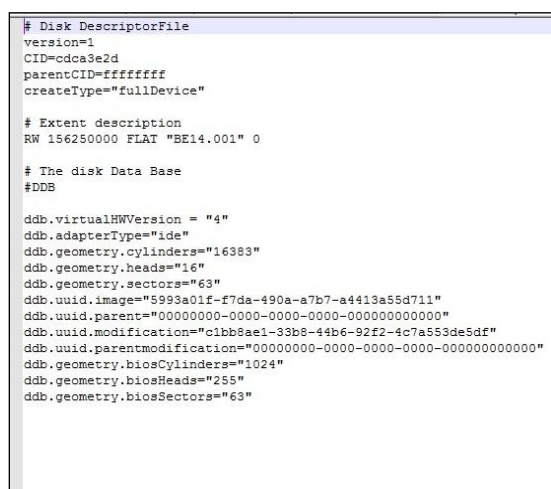


Рисунок 7 – Інформаційний вміст файлу 1.vmdk

Вказавши цей файл у VirtualBox як файл-образ носія інформації, отримуємо можливість підключати зроблений раніше файл-образ та завантажувати наявну на ньому операційну систему.

Звертаємо увагу, що сам файл конфігурації має розмір до 1 Кб, але після підключення його у Virtual Box фактичний розмір вказується файлу-образу (74,51 Гб) (рисунок 8).

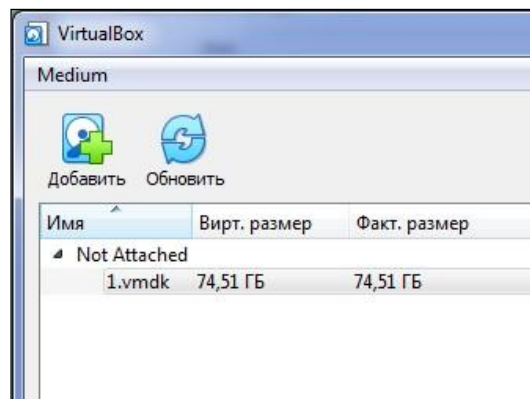


Рисунок 8 – Вигляд підключеного файлу-образу через файл конфігурації

Висновки. Розглянуто метод завантаження операційної системи, що міститься на цифровому носії інформації в середовищі віртуальної машини за допомогою програмного забезпечення Oracle VirtualBox.

Запропонований метод має такі переваги: по-перше, економія часу; після створення файлу-образу повторне створення файлу-образу безпосередньо під ту чи іншу віртуальну машину може займати кілька годин, тоді як процес створення файлу конфігурації vmdk займає лічені хвилини. По-друге, економія дискового простору, файл-конфігурації vmdk займає лише кілька Кб дискового простору, тоді як створення додаткового файлу-образу накопичувача інформації займає досить багато місця. По-третє, файл-образ можна створити майже стосовно кожного носія інформації, а відповідно вже до нього можна створити файл конфігурації та провести завантаження у віртуальному середовищі.

Список використаних джерел

- [1] Кримінально-процесуальний кодекс України. Речові докази, ст. 98. Редакція від 16.01.2020. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/4651-17>
- [2] Б. Б. Теплицький та ін., "Загальний аналіз та кримінально-правова характеристика складів злочинів у сфері використання електронно-обчислювальних машин (комп'ютерів), систем та комп'ютерних мереж електрозв'язку" – розділ 2, у *Злочини у сфері використання електронно-обчислювальних машин (комп'ютерів)*,

- систем та комп'ютерних мереж і мереж електрозв'язку. Київ, 2019, с. 26-28.
- [3] Б. Кэрриэ, "Снятие данных с жесткого диска" – глава 3, в *Криминалистический анализ файловых систем*. Санкт-Петербург, 2007, с. 68-71.
- [4] С. С. Барташук, Р. Н. Дерій, та М. О. Герасименко, "Програмне забезпечення для дослідження носіїв інформації" – розділ 4, у *Проведення комп'ютерно-технічних досліджень носіїв цифрової інформації*. Київ, 2010, с. 21-22.
- [5] dd (програма). Матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Dd>
- [6] Віртуальна машина. Матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D1%80%D1%82%D1%83%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BC%D0%B0%D1%88%D0%B8%D0%BD%D0%B0
- [7] VirtualBox. Матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ru.wikipedia.org/wiki/VirtualBox>
- [8] AccessData Academic Program Instructor Handbook. [Online]. Available: <https://ru.scribd.com/document/77940243/AccessData-Academic-Program-Instructor-Handbook>. Лондон, США, 2008.
- [9] ArchLinux. VirtualBox. [Online]. Available: [https://wiki.archlinux.org/index.php/VirtualBox_\(%D0%A0%D1%83%D1%81%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9\)#%D0%A4%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B0%D1%82%D1%8B,_%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%B5%D0%BC%D1%8B%D0%B5_VirtualBox](https://wiki.archlinux.org/index.php/VirtualBox_(%D0%A0%D1%83%D1%81%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9)#%D0%A4%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B0%D1%82%D1%8B,_%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%B5%D0%BC%D1%8B%D0%B5_VirtualBox)
- [10] Oracle Vm Virtualbox User Manual for Release 6.0. VBoxManage. [Online]. Available: https://docs.oracle.com/cd/E97728_01/E97727/html/vboxmanage-intro.html
- [Online]. Available: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/4651-17>
- [2] B. B. Teplicky et al., "General analysis and criminal characteristics of crimes in the use of electronic computers (computers), systems and computer telecommunication networks" – Section 2, in *Crimes in the use of electronic computers (computers), systems and computer networks and telecommunication networks*. Kyiv, 2019, pp. 26-28 [in Ukrainian].
- [3] B. Carrie, "Removing data from the hard drive" – Chapter 3, in *Forensic analysis of file systems*. St. Petersburg, 2007, pp. 68-71 [in Russian].
- [4] S. S. Bartashuk, R. N. Deriy, and M. O. Gerasimenko, "Software for researching media" – Section 4, in *Conducting computer studies of digital media*. Kyiv, 2010, pp. 21-22 [in Ukrainian].
- [5] dd (program). Material from Wikipedia – the free encyclopedia. [Online]. Available: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Dd>
- [6] Virtual machine. Material from Wikipedia – the free encyclopedia. [Online]. Available: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D1%80%D1%82%D1%83%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BC%D0%B0%D1%88%D0%B8%D0%BD%D0%B0
- [7] VirtualBox. Material from Wikipedia – the free encyclopedia. [Online]. Available: <https://ru.wikipedia.org/wiki/VirtualBox>
- [8] AccessData Academic Program Instructor Handbook. [Online]. Available: <https://ru.scribd.com/document/77940243/AccessData-Academic-Program-Instructor-Handbook>. Lyndon, USA, 2008.
- [9] ArchLinux. VirtualBox. [Online]. Available: [https://wiki.archlinux.org/index.php/VirtualBox_\(%D0%A0%D1%83%D1%81%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9\)#%D0%A4%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B0%D1%82%D1%8B,_%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%B5%D0%BC%D1%8B%D0%B5_VirtualBox](https://wiki.archlinux.org/index.php/VirtualBox_(%D0%A0%D1%83%D1%81%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9)#%D0%A4%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B0%D1%82%D1%8B,_%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%B5%D0%BC%D1%8B%D0%B5_VirtualBox)
- [10] Oracle Vm Virtualbox User Manual for Release 6.0. VBoxManage. [Online]. Available: https://docs.oracle.com/cd/E97728_01/E97727/html/vboxmanage-intro.html

References

- [1] Code of Criminal Procedure of Ukraine. Evidence, Art. 98. Ed, on 16.01.2020

V. V. Pavlov, forensic expert
of the department of computer-technical and telecommunication researches
of Cherkasy scientific-expert forensic center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine
Cherkasy scientific-expert forensic center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine
Pasterivska str., 104, Cherkasy, 18001, Ukraine

PRACTICE OF DOWNLOADING THE OPERATING SYSTEM ON DIGITAL MEDIA IN VIRTUAL MACHINE ENVIRONMENT

The correctness of the conclusion of the conducted research is best verified by repeated research and comparison of the obtained results. In forensic research, there is a very large percentage of research types in which the use of destructive research methods is necessary. Computer-based expertise differs from many other types of research by having a minimal number of methods that lead to the destruction or alteration of the information content of the material evidence after the study. When researching information carriers, the performer (expert) is given a unique opportunity to copy all information content of the information storage to his workstation for further research. This opens up the possibility of self-control – copying information content and applying software to it can be done several times, which can confirm the correctness of the conclusion.

Forensic experts do not physically encounter the owner of the media provided for the research in the practice of computer-technical expertise, but in the course of the research of the information content, unintentionally they get some idea about the person (psychological portrait) who has been engaged in filling this information content, especially when a storage medium contains an operating system. A lot of information about its user is stored in the operating system and in the application software that may be contained therein. The application software can store the personal settings of the user, and when examined from the outside, that is, from another operating system, these personal settings are often not visible or the software under study will not be able to download at all in another operating system environment.

Keywords: virtual machine, VirtualBox, information storage, operating system, computer technical expertise.

[0000-0001-8427-3978]

В. А. Гаген, аспірант,

[0000-0002-5395-5092]

О. А. Палагіна, к.т.н., доцент,

[0000-0002-6716-1939]

О. В. Івченко, к.т.н., доцент,

[0000-0003-1903-6022]

В. В. Палагін, д.т.н., професор

e-mail: palahin@ukr.net

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ЗАСТОСУВАННЯ БАЗИ СТАНДАРТІВ ДЛЯ РОЗРОБКИ СИСТЕМ ЦИФРОВИХ МЕДИЧНИХ ЗАПИСІВ

Наведено причини виникнення стандартизації інформаційних систем у галузі охорони здоров'я, сформульовано вимоги до стандартів та подано їх класифікацію. Сформовано перелік стандартів, необхідних для розробки інформаційної системи цифрових медичних записів. Розглянуто наступні стандарти для ЦМЗ/МІС: ISO 13606, HL7, ISO/TR 20514:2005, ISO 18308, ISO/TC 215, ISO/TS 17251:2016, ISO 16278:2016, ISO 12967, ANSI X12. Наведено огляд української системи цифрової медицини eHealth, перевірено її належність до інтегрованої архітектури. Зазначено причини стандартизації цифрових медичних записів та медичних інформаційних систем в умовах інтегрованості. Вказано на важливість сумісності медичних інформаційних систем і розглянуто питання синтаксичної та семантичної сумісності цифрових медичних записів.

Ключові слова: цифрові медичні записи, електронна медична картка, стандартизація, HL7, МІС, ISO 13606.

Вступ. Медична практика дедалі частіше вимагає від медичних працівників доступу до даних з медичних записів пацієнтів, що можуть знаходитися як у цифровому, так і в паперовому вигляді, а також складатися з різних типів інформації (текстової, мультимедійної та ін.), котра, в свою чергу, може бути представлена у різних форматах. Цифрові медичні записи (ЦМЗ) є частинним рішенням цієї проблеми [1], але нині у світі існує велика кількість провайдерів ЦМЗ – МІС (медичних інформаційних систем), а отже, виникає питання сумісності цих систем. Раніше медичні записи були повністю окремими та незалежними, і в багатьох випадках доступ до інформації та контроль за її оновленням та актуальністю належав різним спеціалістам [2]. В умовах існування цифрових інформаційних систем для охорони здоров'я всі записи знаходяться в єдиній системі. Оскільки вся медична інформація про пацієнта має співіснувати в рамках цієї системи, важливим є питання узгодженості та стандартизації медичних записів [3], що спростить процес ідентифікації необхідної документації, знизивши час роботи медичного працівника з системою. Сучасні інформаційні системи об-

межують можливість користувачів отримувати інформацію в такій формі від інших систем ЦМЗ, і навпаки, імпортувати інформацію в зовнішні системи. В роботі [4] було проведено трирічне дослідження 142 сімейних лікарів, що користувалися системами ЦМЗ, в результаті чого виявилось, що в середньому лікар витрачає 5,9 години з 11,4-годинного робочого дня на роботу з цифровими медичними записами. З другого боку, з дослідження [5] очевидно, що інформаційні системи в галузі охорони здоров'я, при розробці яких було приділено увагу питанню стандартизації, мають вищі показники ефективного використання повного спектра можливостей ЦМЗ. Отже, розробники програмного забезпечення повинні розглянути шляхи покращення стандартизації систем цифрових медичних записів.

Метою роботи є розробка рекомендацій та вимог щодо застосування стандартизованих підходів при провадженні ЦМЗ для створення ефективних інформаційних систем у галузі охорони здоров'я.

Система eHealth. В Україні проблеми з ЦМЗ мають інший контекст завдяки національній системі eHealth. Ідея вітчизняної системи полягає в тому, що вона слугує шлюзом

між лікарями, які надають свої послуги, та пацієнтами, які ці послуги отримують. Додатково система здатна розраховувати ефективність виділених Міністерством охорони здоров'я коштів. Конструктивно eHealth складається з декількох модулів. Під модулем розуміють функціонал, що потрібен користувачам програмного забезпечення. Така архітектура має безліч переваг, тому що як медичний заклад, так і лікарі отримують можливість користуватися різними МІС, якщо вони інтегровані в систему eHealth.

Пропонуємо розглянути модулі системи eHealth, що детально описані в [6]:

- *«Адміністративний модуль надавача медичних послуг первинної медичної допомоги»*. Цей модуль потрібен для того, щоб медичні заклади могли укласти договори з Національною службою здоров'я України (НСЗУ) та отримувати фінансування;

- *«Робоче місце лікаря ПМД» (первинної медичної допомоги)*. Цей модуль охоплює роботу лікарів первинної медичної допомоги. В ньому знаходяться декларації про вибір лікаря, що надає первинну медичну допомогу, ЦМЗ, виписуються цифрові рецепти за програмою реімбурсації «Доступні ліки»;

- *«Адміністративний модуль аптечного закладу»* охоплює весь спектр необхідного для реєстрації аптек, їх підрозділів та фармацевтів функціоналу. Також у цьому модулі укладаються договори з НСЗУ за програмою «Доступні ліки»;

- *«Робоче місце фармацевта»*. Цей модуль необхідний для того, щоб фармацевти могли ефективно працювати з виданими лікарями рецептами;

- *«Адміністративний модуль надавача медичних послуг спеціалізованої медичної допомоги»*. В цьому модулі зосереджено весь необхідний функціонал для того, щоб зареєструвати заклад спеціалізованої медичної допомоги, його підрозділи та користувачів.

Отже, eHealth є своєрідним шлюзом, який з'єднує різні МІС в одну глобальну систему. В свою чергу, eZdorovua адмініструє центральну базу даних та контролює розробку національної системи eHealth в Україні, а НСЗУ аналізує та використовує дані для прогнозування потреб населення в медичних послугах, розробки програми медичних гарантій та здійснення оплати закладам за медичні послуги. З другого боку, цей підхід корисний

для галузі охорони здоров'я тим, що медичні заклади та установи можуть не прив'язуватися до однієї конкретної МІС, а мають можливість вибору серед систем, підключених до eHealth. Схему функціонування eHealth зображено на рисунку 1.

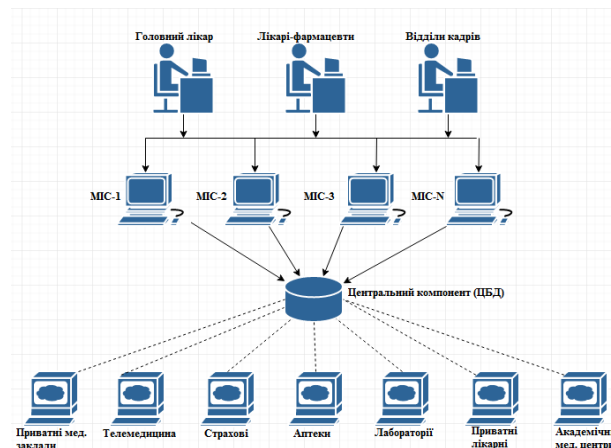


Рисунок 1 – «Схема функціонування системи електронної медицини eHealth» [7]

З цього очевидно, що за своєю архітектурою українська система цифрової медицини близька до інтероперабельної архітектури PHR (англ. – personal health records), яка детально описана в [8].

Інтероперабельна PHR – це система ЦМЗ, яка збирає та автоматично заповнює дані пацієнтів із різних систем та програм у галузі охорони здоров'я, включаючи ЦМЗ незалежних МІС, лабораторій та аптечних систем. Рисунок 2 ілюструє спрощену модель такої архітектури. Переваги цієї системи включають можливість пацієнта контролювати доступ до особистої інформації. Ця архітектура дає змогу швидко взаємодіяти та передавати великий об'єм даних. Система дає можливість пацієнтам надавати доступ до особистої інформації іншим користувачам/установам, що дає лікарям інформацію для прийняття рішень. Інші переваги цього типу PHR включають зручність комунікації, портативність та можливість координації догляду за пацієнтом. На жаль, нині ця архітектура ще не була повністю реалізована на практиці, і eHealth є піонером у цій галузі.

Ознайомившись з роботами [9], [10], [11], присвяченими ЦМЗ, стає зрозумілим, що інтероперабельну архітектуру прийнято вважати ідеальною. Під інтероперабельністю програмного забезпечення прийнято розуміти

здатність програмного продукту виконувати набір функцій, які відповідають потребам користувачів, що вказані в описі продукту. Також цей термін означає функціональну сумісність та спільне функціонування мереж (як у випадку з eHealth, де одна система дає змогу користуватися різними МІС). Ключовою характеристикою таких систем є можливість спільного використання даних програмами на різних пристроях.

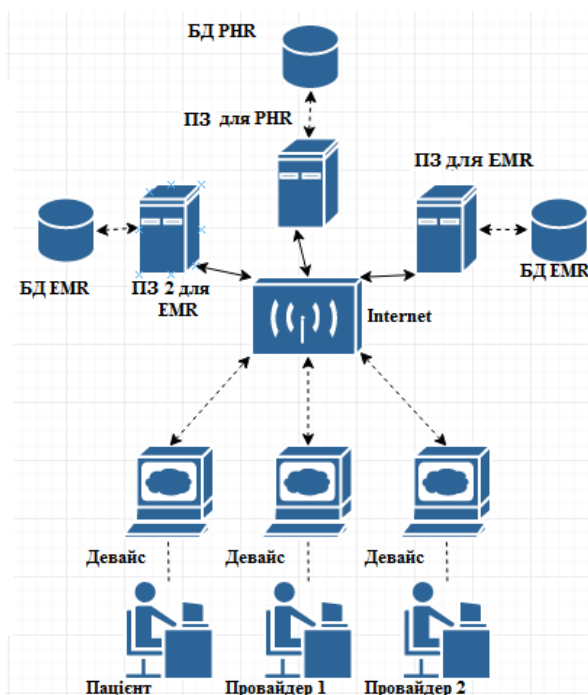


Рисунок 2 – «Інтероперабельна архітектура ЦМЗ»

Пропонуємо порівняти такі статистичні дані: кількість громадян України, що перебували за кордоном у 2017 р. (згідно з даними Держстату, цей показник становив 26,2 млн. громадян), та показник госпіталізації на 100 жителів (19,7 %). На момент аналізу покриття системи eHealth становило 61,9 %. Отже, для максимальної об'єктивності будемо враховувати лише тих громадян, що користуються вітчизняною системою ЦМЗ (15,97 млн.). Нехай середній час перебування за кордоном знаходиться в межах від 1 до 90 діб. Таким чином, видно, що кількість осіб, які наражаються на небезпеку бути госпіталізованими за межами нашої країни, варіюється від 14,33 тис. до 1,289 млн. щорічно.

При розробці систем ЦМЗ виникає ряд проблем, пов'язаних з необхідністю стандартизації цієї галузі охорони здоров'я, що дасть

можливість комп'ютерним системам обмінюватися даними між собою та сприятиме зменшенню часу, необхідного для обробки даних. Тому в роботі наведено аналіз існуючих стандартів у галузі охорони здоров'я та сформульовано вимоги до уніфікації інформаційних систем, спрямованих на розробку програмного забезпечення для систем ЦМЗ.

Процес стандартизації в галузі охорони здоров'я. Під стандартизацією розуміють діяльність, спрямовану на досягнення впорядкування в певній сфері за допомогою встановлення положень для загального і багатократного застосування відносно реально існуючих і потенційних завдань. Ця діяльність полягає в розробці, публікації та поширенні стандартів. Для збору та використання медичної інформації необхідно дотримуватися певних стандартів задля забезпечення ефективної передачі даних та взаємодії зацікавлених осіб. У галузі інформаційних технологій стандарт визначає загальноприйнятий спосіб збору, збереження та передачі інформації. Через складний характер навколишнього середовища, яке впливає на процеси обробки інформації, стандарти в галузі охорони здоров'я є життєво важливими. Зазвичай постачальники медичних послуг обирають різні інформаційні системи для задоволення своїх потреб. Замість того, щоб обрати єдину систему, постачальники обирають найкращі вузьконаправлені системи (наприклад окрему систему для кардіологічного відділення та окрему систему для хірургічного). В секторі охорони здоров'я інформація супроводжує пацієнтів у різних медичних установах, а в деяких випадках – у різних медичних установах різних країн світу. Отже, системи ЦМЗ повинні мати можливість обмінюватися інформацією між собою. Взаємодія систем, що можуть бути побудовані на різних платформах, використовуючи різні формати даних та їх представлення, форми записів – досить трудомісткий і дорогий процес, пов'язаний як з розробкою таких систем, так і з їх супроводом.

Сумісність систем ЦМЗ (МІС). Будь-яка інформаційна система в галузі охорони здоров'я повинна обробляти дані про пацієнтів, незважаючи на кількість медичних закладів, в які звертається пацієнт, різних методів лікування протягом тривалих або коротких періодів часу. Тому основною перевагою МІС є *сумісність системи*, яка надає медичним

працівникам та іншим користувачам медичної інформації можливість за потреби обмінюватися даними. Спираючись на роботи [12], [13], [14] та [15], очевидним є те, що для поставачальників медичних послуг функціональна сумісність системи є критично важливою. Якщо інформаційна система не зможе передавати, оновлювати та обмінюватися інформацією, це означає високий ризик для пацієнтів та витрати для організацій. Наприклад, ризик для пацієнтів може бути смертельним, якщо до їхньої інформації не буде доступу під час надання невідкладної допомоги.

Синтаксична сумісність – це здатність системи цифрових медичних записів обмінюватися інформацією про здоров'я пацієнтів через взаємодію з системою та обмін повідомленнями. Синтаксична сумісність забезпечує обмін медичною інформацією за допомогою відображення інформації між відповідними частинами інформаційної системи. Перший рівень може підтримувати клінічний підхід спільного користування, де необхідна читабельність документів, організованих за датою. Часткова синтаксична сумісність може бути досягнута завдяки використанню більш глибокого рівня структури даних (крім простих документів та заголовків). Процес планування необхідний для того, щоб система отримувала дані та правильно відповідала імпортованим даним відповідними еквівалентами в локальному сховищі (рівень 2a). Рівень 2b досягається узгодженням та обміном даних між відправником та одержувачем. Повна сумісність передбачає використання цифрової довідкової моделі охорони здоров'я поряд з базою даних та клінічною термінологією.

Семантичною сумісністю прийнято називати здатність систем обмінюватися даними та інтерпретувати інформацію, одночасно дозволяючи використовувати інформацію в системах без втручання користувача та без додаткових домовленостей між різними зацікавленими сторонами. Цілями семантичної сумісності є рівномірне розпізнавання та обробка семантично-еквівалентної інформації, навіть якщо йдеться про велику кількість інформації або неоднорідні дані. Тому спочатку потрібно дотриматися правил синтаксичної сумісності. Семантична сумісність потребує загальної еталонної моделі для представлення медичних даних в МІС, узгодженої структури

клінічних даних (однакового розуміння термінології) та спільної системи клінічної термінології. Семантична сумісність є важливою для покращення якості та безпеки в галузі охорони здоров'я, підвищення ефективності та зниження медичних помилок. Для управління цією сумісністю оцифрування електронної системи обліку здоров'я потребує моделі з архітектурою, яка базується на двох рівнях моделювання: інформація та знання. Інформаційний рівень забезпечується еталонною моделлю, а рівень знань – архетиповою.

Архетипи виражають правила, за допомогою яких можна послідовно та сумісно побудувати медичні шаблони з еталонної моделі. Архетип може використовуватися в системах ЦМЗ для управління медичними даними, що зберігаються в базі даних. Однак архетипи можуть бути використані як засіб забезпечення послідовного відображення між МІС, які не використовують архетипи внутрішньо. З технічної точки зору, архетипи – це формальні специфікації клінічного змісту. З клінічної точки зору, архетипи служать інтуїтивним засобом для визначення, обговорення та подання медичної інформації. В основному архетипи визначають клінічні поняття. Вони є інструментом для послідовної побудови клінічного консенсусу і вважаються базовими для створення повністю сумісних інформаційних систем в галузі охорони здоров'я.

Типи стандартів. Перед тим як сформулювати вимоги до стандартів для розробки системи ЦМЗ, необхідно приділити увагу їх видам і типам. Щоб зрозуміти, які стандарти є ключовими для відповіді на складні вимоги сектора охорони здоров'я до обміну інформацією, стандарти прийнято розділяти на такі категорії відповідно до їх призначення: структурні, лексичні, комунікаційні та безпекові.

Структурні стандарти необхідні для чіткого опису елементів даних, які будуть включені в ЦМЗ (наприклад артеріальний тиск і температура), а також для стандартизації типів даних та їх змісту.

Лексичні стандарти свідчать про необхідність загальних визначень медичних термінів. Якщо для позначення однакових умов або процедур використовують різні терміни, це ускладнить збір даних і суттєво знизить їх надійність. Отже, в галузі охорони здоров'я використовують коди – скорочення медичних термінів, які зазвичай є числовими або бук-

вено-цифровими. Однак, через складність медичної термінології, розробка лексичних стандартів є складним завданням. Галузь ще не має узгодженого набору кодів, і багато різних кодів використовуються різними представниками галузі охорони здоров'я.

Комунікаційні стандарти забезпечують електронний обмін даними між двома або більше комп'ютерними системами шляхом встановлення формату та послідовності даних під час передачі. Використання стандартизованих повідомлень дає можливість різним комп'ютерним системам зв'язуватися та обмінюватися інформацією між собою.

Безпечкові стандарти. В галузі охорони здоров'я важливо зберегти конфіденційність інформації. Тому стандарти безпеки необхідні для того, щоб інформація про стан здоров'я пацієнтів залишалася конфіденційною та була захищена від несанкціонованого або помилкового розкриття, зміни чи знищення. Ці стандарти особливо важливі, оскільки електронні медичні записи свідомо роблять інформацію доступною для багатьох користувачів у багатьох місцях. Комп'ютерні системи також дають змогу швидко та легко копіювати, друкувати або видаляти велику кількість даних, тому одне порушення безпеки може вплинути на тисячі пацієнтів. Доступ до інформації про охорону здоров'я є чутливим питанням, тому необхідні стандарти, щоб співвідносити право пацієнта на приватне життя з законними потребами представників системи охорони здоров'я.

Визначившись з питанням класифікації, варто приділити увагу самим стандартам. Спираючись на інформацію про ISO стандарти, виділимо основні стандарти для розробки програмного забезпечення в галузі охорони здоров'я.

В ISO/TC 215 надається стандартизація цифрових аспектів охорони здоров'я. В ISO 18308 наводиться опис архітектури EHR (англ. – electronic health records).

Health Level Seven International (HL7) створена в 1987 р. і являє собою міжнародну організацію по розробці стандартів, яка підвищила якість обміну даними в усій галузі охорони здоров'я шляхом розробки і підтримки технічних стандартів та відповідних рекомендацій по впровадженню МІС. Стандарти Health Level 7 (поширені в Сполучених Штатах) забезпечують основу для обміну,

інтеграції та пошуку електронної медичної інформації. HL7 включає стандарти, що формують загальну інформацію, яка використовується в усіх протоколах HL7, тоді як інші стандарти визначають детальну структуру та описують медичні записи в контексті моделювання основних медичних процедур. HL7 охоплюють повний життєвий цикл специфікації стандартів. Варто звернути увагу на наступні розділи HL7: *Розділ 1*: стандарти первинної медичної допомоги. До них можна віднести найбільш часто використовувані і затребувані стандарти HL7. *1A*: архітектура клінічних документів. *1B*: ЦМЗ (цифрові медичні записи) – в цих стандартах надаються функціональні моделі, які дають змогу створювати програмне забезпечення для управління електронними медичними записами. *1C*: ресурси швидкої взаємодії зі здоров'ям. *1E*: HL7 версія 3 (V3) – набір специфікацій, що базуються на довідковій інформаційній моделі HL7. *1F*: синтаксис Arden. Він є формалізацією процедури для подання клінічної інформації для того, щоб полегшити процедуру обміну інформацією в галузі охорони здоров'я між персоналом, інформаційними системами та установами. *1H*: стандарти крос-парадигмального/логічного рівня, наприклад моделі аналізу предметної області. *Розділ 2*: клінічні та адміністративні стандарти обміну повідомленнями і документообігу для клінічних спеціальностей та груп. Ці стандарти, як правило, реалізуються після визначення основних стандартів для організації (лікарні). *Розділ 3*: цей розділ являє собою керівництво по впровадженню стандартів HL7 і допоміжних документів, створених для використання в поєднанні з існуючим стандартом. Всі документи в цьому розділі служать додатковим матеріалом для основного стандарту. *Розділ 4*: правила і посилання – технічні специфікації, охоплює основні принципи розробки програмного забезпечення і стандартів.

Загальна мета стандарту ISO 13606 полягає у визначенні точної та стабільної інформаційної архітектури для передачі ЦМЗ одного суб'єкта медичної допомоги (пацієнта) між МІС або між МІС і централізованим сховищем даних (прикладом може слугувати інтероперабельна архітектура, описана вище) повністю або частково. Ці стандарти також можна використати для обміну даними ЦМЗ між МІС та компонентами проміжного програмного забезпечення (такими як компонен-

ти підтримки прийняття рішень), які потребують доступу до даних ЦМЗ. ISO 13606 визначає засоби передачі EHR одного або декількох ідентифікованих суб'єктів між системами ЦМЗ або між системами ЦМЗ та централізованою базою даних.

ISO/TR 20514:2005 «Цифрова медична карта – визначення, обсяг та контекст» надає класифікацію електронних медичних записів, дає прості визначення для основних категорій ЦМЗ і надає допоміжні описи характеристик електронних медичних записів і МІС. У стандарті ISO 18308 «Вимоги до цифрових медичних записів» наводиться набір вимог до архітектури системи, яка обробляє, управляє і передає інформацію про ЦМЗ. Ці вимоги сформульовані таким чином, щоб гарантувати, що ці ЦМЗ відповідають потребам надання медичної допомоги, є клінічно обґрунтованими і надійними, етично обґрунтованими, відповідають необхідним правовим нормам і полегшують аналіз даних для різних цілей. ISO/TS 17251:2016 описує вимоги до синтаксису для обміну інформацією про медичні продукти. DICOM (digital imaging and communications in medicine) – міжнародний стандарт комунікації та управління інформацією медичної візуалізації та суміжними даними. Стандарт DICOM стосується мережевих комунікацій – надає набір протоколів керування пристроями, що відповідають стандарту; синтаксису, семантики команд та пов'язаної з ними інформації, якою можна обмінюватися за допомогою цих протоколів; зберігання медіаінформації. ISO 16278:2016 визначає характеристики, необхідні для синтетичного опису анатомії людини в термінологічній системі. Стандарт призначений для роботи з комп'ютерними додатками, такими як EHR. ISO 12967 – стандарт послуг для міжсистемної комунікації в медичному інформаційному середовищі. ANSI X12 (EDI) розроблений для регулювання використання EDI (Electronic Data Interchange) для електронного обміну інформацією. Стандарт EDI ANSI X12 є найбільш поширеним у Сполучених Штатах і має аналоги, що застосовуються в інших частинах світу, наприклад стандарт UN/EDIFACT, що є еквівалентом EDI ANSI X12 за межами США.

Висновки. Стандарти та стандартизація відіграють важливу роль як у галузі охорони здоров'я, так і в галузі інформаційних техно-

логій, зокрема при розробці систем ЦМЗ. Завдяки стандартизації ЦМЗ можна встановити взаємозв'язок між медичними інформаційними системами для комунікації та обміну медичними даними між собою. Для зручності стандарти поділено на чотири категорії: структурні, лексичні, комунікаційні та безпекові. Найбільшу увагу рекомендується приділити стандартам HL7, ISO 13606. Враховуючи факт наявності в Україні інтероперабельної системи ЦМЗ на національному рівні, всі провайдери МІС повинні відповідати вимогам і технічним специфікаціям системи eHealth. При розробці МІС слід враховувати питання сумісності ЦМЗ/МІС, а також синтаксичну та семантичну сумісність. Синтаксична сумісність забезпечує обмін медичною інформацією за допомогою відображення інформації між відповідними частинами інформаційної системи. Семантична сумісність є важливою для покращення якості та безпеки в галузі охорони здоров'я, підвищення ефективності, та зниження медичних помилок.

На основі запропонованих рекомендацій по впровадженню і реалізації стандартів при розробці систем ЦМЗ пропонується розробити систему взаємодії медичних записів, що підпорядковуються різним інтероперабельним системам.

Список використаних джерел

- [1] Z. M. Samaan, M. D. Klein, M. E. Mansour et al., "The impact of the electronic health record on an academic pediatric primary care center", *J. Ambul. Care Manage.*, 32, pp. 180-187, 2009.
- [2] J. S. Ancker, L. M. Kern, A. Edwards et al., "How is the electronic health record being used? Use of EHR data to assess physician-level variability in technology use", *J. Am. Med. Inform. Assoc.*, 21, pp. 1001-1008, 2014.
- [3] G. D. Schiff, and D. W. Bates, "Can electronic clinical documentation help prevent diagnostic errors?", *N. Engl. J. Med.*, 362, pp. 1066-1069, 2010.
- [4] Brian G. Arndt, John W. Beasley, Michelle D. Watkinson, Jonathan L. Temte, Wen-Jan Tuan, Christine A. Sinsky, and Valerie J. Gilchrist, "Tethered to the EHR: Primary care physician workload assessment using EHR event log data and time-motion

- observations", *Annals of Family Medicine*, 2017. [Online]. Available: <http://www.annfammed.org/content/15/5/419.long>. Accessed on: 20.11.2019.
- [5] P. Norton, H. Rodriguez, S. Shortell, and V. Levis, "Organizational influences on healthcare system adoption and use of advanced health information technology capabilities", *The American Journal of Managed Care*, 2019. [Online]. Available: <https://www.ajmc.com/journals/issue/2019/2019-vol25-n1/organizational-influences-on-healthcare-system-adoption-and-use-of-advanced-health-information-technology-capabilities>. Accessed on: 20.11.2019.
- [6] Підключені до eHealth MIC. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ehealth.gov.ua/pidklyuchenni-do-ehealth-mis/>. Дата звернення: 22.11.2019.
- [7] Система eHealth. [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.ehealth.gov.ua. Дата звернення: 21.11.2019.
- [8] D. K. Allen, S. Karanasios, and A. Norman, "Information sharing and interoperability: the case of major incident management", *European Journal of Information Systems*, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1057/ejis.2013.8>.
- [9] A. Bhattacharjee, N. Hikmet, N. Menachemi et al. "The differential performance effects of healthcare information technology adoption", *Information Systems Management*, 24 (1), pp. 5-14, 2007.
- [10] E. Diamond, K. French, C. Gronkiewicz, and M. Borkgren, "Electronic medical records: a practitioner's perspective on evaluation and implementation", *Chest*, 138 (3), pp. 716-723, 2010.
- [11] D. B. McCarthy, K. Propp, A. Cohen, R. Sabharwal, A. A. Schachter, and A. L. Rein, "Learning from health information exchange technical architecture and implementation in seven beacon communities", *EGEMS*, 2 (1), 2014.
- [12] A. Porter, H. Potts, S. Mason et al., "The digital ambulance: Electronic patient clinical records in prehospital emergency care", *BMJ Open*, 8 (Suppl. 1): A26-7, 2018.
- [13] L. M. Camarinha-Matos, and A. Abreu, "Performance indicators for collaborative networks based on collaboration benefits", *Production Planning & Control*, 18, pp. 592-609, 2007.
- doi: 10.1080/09537280701546880.
- [14] C. Castellanos, and D. Correal, "A framework for alignment of data and processes architectures applied in a government institution", *Journal on Data Semantics*, 2, pp. 61-74, 2013. doi: 10.1007/s13740-013-0021-5.
- [15] C. M. DesRoches, E. G. Campbell, C. Vogeli et al., "Electronic health records' limited successes suggest more targeted uses", *Health Aff. (Millwood)*, 29 (4), pp. 639-646, 2010.

References

- [1] Z. M. Samaan, M. D. Klein, M. E. Mansour et al., "The impact of the electronic health record on an academic pediatric primary care center", *J. Ambul. Care Manage.*, 32, pp. 180-187, 2009.
- [2] J. S. Ancker, L. M. Kern, A. Edwards et al., "How is the electronic health record being used? Use of EHR data to assess physician-level variability in technology use", *J. Am. Med. Inform. Assoc.*, 21, pp. 1001-1008, 2014.
- [3] G. D. Schiff, and D. W. Bates, "Can electronic clinical documentation help prevent diagnostic errors?", *N. Engl. J. Med.*, 362, pp. 1066-1069, 2010.
- [4] Brian G. Arndt, John W. Beasley, Michelle D. Watkinson, Jonathan L. Temte, Wen-Jan Tuan, Christine A. Sinsky, and Valerie J. Gilchrist, "Tethered to the EHR: Primary care physician workload assessment using EHR event log data and time-motion observations", *Annals of Family Medicine*, 2017. [Online]. Available: <http://www.annfammed.org/content/15/5/419.long>. Accessed on: 20.11.2019.
- [5] P. Norton, H. Rodriguez, S. Shortell, and V. Levis, "Organizational influences on healthcare system adoption and use of advanced health information technology capabilities", *The American Journal of Managed Care*, 2019. [Online]. Available: <https://www.ajmc.com/journals/issue/2019/2019-vol25-n1/organizational-influences-on-healthcare-system-adoption-and-use-of-advanced-health-information-technology-capabilities>. Accessed on: 20.11.2019.

- [6] Connected to eHealth MS. [Online]. Available: <https://ehealth.gov.ua/pidklyuchenni-do-ehealth-mis/>. Accessed on: 22.11.2019.
- [7] The eHealth system. [Online]. Available: www.ehealth.gov.ua. Accessed on: 21.11.2019.
- [8] D. K. Allen, S. Karanasios, and A. Norman, "Information sharing and interoperability: the case of major incident management", *European Journal of Information Systems*, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1057/ejis.2013.8>.
- [9] A. Bhattacharjee, N. Hikmet, N. Menachemi et al. "The differential performance effects of healthcare information technology adoption", *Information Systems Management*, 24 (1), pp. 5-14, 2007.
- [10] E. Diamond, K. French, C. Gronkiewicz, and M. Borkgren, "Electronic medical records: a practitioner's perspective on evaluation and implementation", *Chest*, 138 (3), pp. 716-723, 2010.
- [11] D. B. McCarthy, K. Propp, A. Cohen, R. Sabharwal, A. A. Schachter, and A. L. Rein, "Learning from health information exchange technical architecture and implementation in seven beacon communities", *EGEMS*, 2 (1), 2014.
- [12] A. Porter, H. Potts, S. Mason et al., "The digital ambulance: Electronic patient clinical records in prehospital emergency care", *BMJ Open*, 8 (Suppl. 1): A26-7, 2018.
- [13] L. M. Camarinha-Matos, and A. Abreu, "Performance indicators for collaborative networks based on collaboration benefits", *Production Planning & Control*, 18, pp. 592-609, 2007. doi: 10.1080/09537280701546880.
- [14] C. Castellanos, and D. Correal, "A framework for alignment of data and processes architectures applied in a government institution", *Journal on Data Semantics*, 2, pp. 61-74, 2013. doi: 10.1007/s13740-013-0021-5.
- [15] C. M. DesRoches, E. G. Campbell, C. Vogeli et al., "Electronic health records' limited successes suggest more targeted uses", *Health Aff. (Millwood)*, 29 (4), pp. 639-646, 2010.

V. A. Hahen, Ph. D. student,
O. A. Palahina, Ph. D., associate professor,
O. V. Ivchenko, Ph. D., associate professor,
V. V. Palahin, D. Tech. Sc., professor
e-mail: palahin@ukr.net
Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

APPLICATION OF STANDARDS BASE FOR DEVELOPMENT OF DIGITAL MEDICAL RECORDS SYSTEMS

Standardization refers to activities aimed at achieving streamlining in a particular field by establishing provisions for common and multiple application concerning existing and potential tasks. This activity is evident in the development and publication of standards. For the collection and use of medical information, certain standards have to be followed to ensure the effective transfer, use, and interaction of such information. To understand, which standards need to be developed to meet the complex demands of the healthcare sector for sharing information, we have divided the standards into four categories: structural, lexical, communication and security.

Standards and standardization play an important role in both healthcare and information technology spheres, particularly in the development of digital medical record systems. With EHR (electronic health records) standardization, the interconnection between medical information systems

(MIS) can be established to communicate and exchange medical information with one another. The highest attention should be paid to HL7 and ISO 13606 standards. Given the fact that Ukraine has an interoperable EHR system at the national level, all MIS providers must meet the requirements and technical specifications of eHealth. EHR/MIS compatibility issues, as well as syntactic and semantic compatibility, should be taken into account when developing MIS. Syntactic compatibility ensures the exchange of medical information by displaying the information between relevant parts of the information system. Semantic compatibility is important for improving the quality and safety of healthcare, improving efficiency, and reducing medical errors.

Health Level 7 (HL7) standards provide the basis for sharing, integrating, and retrieving electronic health information. HL7 includes standards that formulate the general information used in all HL7 protocols, while other standards define a detailed structure and describe medical records in the context of modeling basic medical procedures.

Keywords: digital medical records, electronic medical card, standardization, HL7, EHR, ISO 13606.

[0000-0003-2007-9943] **І. В. Миронець**, к.т.н., доцент,

e-mail: irenmir30@gmail.com

В. М. Пономаренко, магістр

e-mail: vladponomarenko8@gmail.com

Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18000, Україна

АВТОМАТИЗОВАНА СИСТЕМА ЗАХИСТУ ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ОПЕРАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ ANDROID

Захист даних є необхідним атрибутом кожної людини, а захист персональних даних на смартфоні є найголовнішим, оскільки саме в них ми найбільше зберігаємо персональну інформацію. В роботі наведено реалізацію та обґрунтування актуальності використання блокування Android-додатків, що являє собою удосконалену версію звичайного використання паролей, організовуючи зміну способу деталей введення. Тобто замість того, щоб користувач щоразу бачив звичне для нього поле введення, йому буде надано можливість ввести комбінацію зі спеціально створеної таблиці, порядок елементів якої буде щоразу змінюватися, тим самим не даючи можливості легкого відтворення паролю. Надійність використання нового методу аутентифікації користувача підтверджено експериментальними дослідженнями.

Ключові слова: пароль, Android, аутентифікація, графічний пароль, смартфон, блокування.

Вступ. Використання смартфонів стало одним із найважливіших атрибутів сучасності, без якого неможливо уявити життя кожної людини. Нині найбільш поширеною операційною системою для мобільних гаджетів є ОС Android. Кожного дня – вдома, на роботі тощо – ми використовуємо мобільні додатки різного призначення та сфери обслуговування, і, як правило, більшість із них використовує для своєї авторизації та роботи персональну, конфіденційну інформацію. Не всі програмні продукти мають вбудовану функцію аутентифікації користувача, і тоді на допомогу приходять програми-помічники, які здатні її забезпечити. Однак надійність паролів, які відповідають за безпеку, інколи є досить низькою, тобто вони не завжди можуть забезпечити належну конфіденційність вашої персональної інформації [1, 2].

Як захист найчастіше використовуються вбудовані механізми аутентифікації користувача, такі як розблокування за допомогою PIN-коду, пароля, відбитка пальця або нової технології Face ID.

Face ID – це результат об'єднання найбільш передових апаратних і програмних компонентів Apple. Камера TrueDepth захоплює дані особи, проектує на неї і аналізує більше 30 000 невидимих точок. Таким чином пристрій визначає детальну структурну карту особи, а також її зображення в інфрачервоному

спектрі. Фрагмент нейронного ядра мікропроцесорів A11, A12 Bionic, A12X Bionic і A13 Bionic, захищений модулем Secure Enclave, перетворює карту глибини та інфрачервоне зображення в математичне уявлення, яке порівнюється із зареєстрованими даними особи [1].

Проте аналіз літературних джерел [3-6] показав, що на сьогоднішній день дані більше захищені від несанкціонованого доступу за допомогою використання комп'ютера, аніж від користувачів.

Метою роботи є розробити програмний додаток захисту конфіденційної інформації користувачів для операційної системи Android та реалізувати метод двофакторної аутентифікації для захисту конфіденційної інформації від несанкціонованого доступу.

Опис об'єкта і методу дослідження. Об'єктом дослідження є процес захисту користувача від так званого the shoulder surfing (підглядання через плече). Мається на увазі, що у момент аутентифікації за користувачем може знаходитися людина, яка може підглянути пароль і запам'ятати його.

Предметом дослідження є програмна розробка, яка реалізує метод двофакторної аутентифікації, що не потребує підключення до мобільної мережі або Інтернету, і є складною для миттєвого запам'ятовування.

Найчастіше користувачі смартфонів, і не тільки, використовують один і той же пароль для доступу до різних сайтів, аутентифікації користувача на пристрої, рідше використовують два різні паролі, і дуже рідко використовують різні паролі для різних систем аутентифікації [2]. Крім цього, користувач може добровільно, не задумуючись про свої персональні дані, розблокувати телефон і віддати, наприклад, своїй дитині, другу, який попросив перевірити свою пошту, тому що його телефон розрядився, або навіть перехожому, який попросив зателефонувати. Після цього найчастіше у людини є повний доступ до даних, і, якщо є злі наміри, вона може використати у своїх цілях дані власника смартфона [3]. Навіть, якщо просто дати погратися дитині, вона може випадково видалити фотографії, копії яких знаходяться на вашому девайсі.

Є багато різноманітних програм для вирішення цього питання, вони блокують доступ до вибраних додатків і просять щоразу при вході в ту чи іншу завчасно вибрану програму аутентифікувати користувача.

Програми для блокування додатків можуть з легкістю заблокувати всі програми для ОС Android, такі як:

- соціальні додатки: Facebook, Messenger, Vine, Twitter, Instagram тощо;
- системні програми: контакти, SMS, галерею, електронну пошту, відео тощо;
- програми електронних гаманців: Android Pay, Samsung Pay, PayPal тощо;
- будь-які інші сторонні додатки, незалежно від їх призначення.

Однак у перелічених вище додатках спосіб аутентифікації добре захищений від комп'ютерного перехоплення або перебору, але не від людини, оскільки в таких додатках найуразливішою частиною є пароль.

Так, можна встановити аутентифікацію за допомогою технологій Touch ID або Face ID, але, крім цього, все ж встановлюється звичайний текстовий пароль або графічний пароль, або пін-код, які користувач смартфона найчастіше використовує для блокування самого телефону, тим самим ці паролі є ідентичними і технології Touch ID та Face ID втрачають свій сенс.

До створення нового методу аутентифікації спонукав реальний життєвий випадок – перебуваючи у громадському транспорті, троє студентів помітили, що на смартфоні їхнього

друга встановлена Face ID аутентифікація. Вони вирішили перевірити, як вона працює з різними варіантами розблокування: з заплющеними очима, з прижмуреними та з різних ракурсів. Так вони випробовували секунд 25, в результаті чого, коли власнику девайса набридло тестувати, він захотів його просто останній раз розблокувати і вимкнути, але на цей раз Face ID не спрацював. Не роздумуючи ні секунди, він вибрав ручний ввід графічного пароля та намалював його. Пароль був дуже легким для запам'ятовування, тим самим це доводить той факт, що неважливо, яку передову технологію використовувати, – вразливість буде наявною.

Тому було прийнято рішення створити таку аутентифікацію, яка буде складною для миттєвого запам'ятовування, при цьому вона буде заплутувати користувача, який захотів отримати несанкціонований доступ до персональних даних.

Проблема підглядання через плече (the shoulder surfing problem), як впливає з назви, – це спостереження за тим, як людина вводить на гаджет певну інформацію, зазвичай з метою заволодіти персональними даними. Приклади включають спостереження за клавіатурою, коли людина вводить свій пароль, PIN-код або переглядає особисту інформацію.

Через свій графічний характер майже всі графічні схеми паролів дуже вразливі для підглядання через плече. Більшість існуючих схем просто обходять проблему, стверджуючи, що графічні паролі повинні використовуватися тільки з кишеньковими пристроями або робочими станціями, налаштованими таким чином, щоб тільки одна людина могла бачити екран під час входу в систему.

Однак зазвичай можна гарантувати, що під час входу в систему значення графічних паролів як альтернативи буквено-цифрових паролів дещо зменшується, якщо їх можна використовувати тільки в середовищах, налаштованих для запобігання підгляданню через плече [4].

У процесі дослідження було проведено аналіз існуючих систем аутентифікації користувача.

Ще до появи смартфонів користувачі персональних комп'ютерів винайшли методи створення псевдовипадкового пароля. Найпростіший із них створюється наступним чином: потрібно взяти слово і виконати з ним

певні дії. Розглянемо, наприклад, слово «Smartphone». Користувачі можуть за допомогою цього слова створити такі паролі: «enohptramS» (змінити напрямок написання, використавши зворотний варіант), «SmArTpHoNe» (верхні і нижні регістри, що чергуються), «phoneSmart» (перетасувати склади), «S1a2t4h8n16» (поєднати цифри і літери) тощо.

Проте надмірне ускладнення пароля призводить до проблем із його запам'ятовуванням самим користувачем.

Користувачі, які мають на своєму смартфоні клавіатуру з кириличним чи латинським шрифтом, можуть використовувати паролі рідною мовою з посимвольною заміною на латинські символи. Наприклад, пароль «Веселка» латинським шрифтом буде «Dtctkrf».

Цей спосіб дещо збільшує захищеність пароля, але він фактично безпорадний проти атаки з використанням розширеного словника, який має спеціальні правила транслітерації. Адже пари букв «кирилиця/лати́нь» на клавіатурах однотипні: «й/q», «я/z» тощо. Отже, цей метод створення пароля не становитиме великих проблем для злому у процесі підбору слова із словника зі зміною алфавіту.

Практика застосування складних паролів користувачами свідчить про те, що останні, як правило, або просто забувають такі паролі, або прагнуть їх зберегти «в пам'ять» записника, настільного календаря, мобільного телефону, інших предметів, які користувач найчастіше використовує. Зрозуміло, що захищеність паролів після таких записів зводиться нанівець [5].

Аналіз текстових паролів можна спростити, якщо передбачити, що паролі – це послідовність знаків, яка складається з рядкових літер (їх 26), прописних літер (ще 26), латинського алфавіту, цифр (10) і символів (10).

У простому випадку, коли пароль складається лише з n строкових літер, можливі 26 n перестановок. Якщо пароль може мати довжину від 1 до n знаків, кількість перестановок буде наступною: пароль, що складається з восьми літер, має 208 млрд. можливих комбінацій, що для більшості користувачів здається достатньою кількістю [6].

Одним із найпростіших способів аутентифікації є PIN-код. Зазвичай він складається лише з чотирьох розрядів (із десятьма незалежними можливими значеннями в кожному з них), тому аналіз кількості унікальних комбі-

націй PIN-коду є дуже простим. Такий PIN-код може мати 10 000 унікальних комбінацій.

Крім цього, потрібно обрати найоптимальніше мінімальне число, яке б людина не змогла запам'ятати відразу.

У статті американського психолога Джорджа Міллера «Магічне число сім, плюс або мінус два: деякі обмеження нашої можливості для обробки інформації» написано, що людина може запам'ятати в середньому 7 (± 2) символів [7].

Нельсон Коуан у своїй статті «Магічне число 4 у короткостроковій пам'яті: перегляд розумових здібностей до пам'яті» відзначив ряд інших меж пізнання, які вказують на «магічне число чотири» і які відрізняються від дослідження Джорджа Міллера.

Нельсон відзначав ще один процес, який, здається, обмежений приблизно чотирма елементами, – це субітизація (subitizing) – можливість ментально визначати невелику кількість об'єктів, які потрапляють в поле зору людини. Коли за короткий час проводиться огляд кількості об'єктів, їх кількість можна визначити дуже швидко, з першого погляду, коли число не перевищує межі субітизації, що становить приблизно чотири об'єкти [8].

Після аналізу праць Джорджа Міллера та Нельсона Коуана було прийнято рішення при виконанні власного дослідження використовувати мінімум 10 символів для встановлення коду.

Чому саме 10 символів, а не 11 чи 12? Оскільки людина може запам'ятовувати в середньому 7 (± 2) символів, а у режимі субітизації – 4 символи, було вирішено використовувати найменше найбільше число, яке буде складним для миттєвого запам'ятовування. Це може видатися трохи незручним на перших етапах, але, якщо користувач, потренувавшись, запам'ятає свою комбінацію чисел, в подальшому введення пароля буде нескладним.

На першому й останньому етапах аутентифікації ідею використання таблиці було вибрано неспроста. Справа в тому, що в таблиці представлені цифри різних розмірів, а на звичайній клавіатурі для OS Android усі цифри однакового розміру. Тобто, навіть просто обравши як пароль послідовність із цифр меншого розміру, користувач збільшує надійність від випадкового запам'ятовування.

На рисунку 1 зображено звичайну таблицю з цифрами різних розмірів.

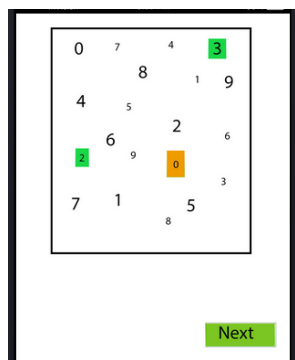


Рисунок 1 – Перша таблиця для аутентифікації

Можна поставити питання: а де ж складність у запам'ятовуванні? Крім того, що кожного разу цифри змінюють своє місцезонаження, при використанні більше одного разу вони щоразу змінюють свій колір, тим самим ускладнюючи запам'ятовування, тому що не всі люди мають хороший спектральний діапазон кольорів, а це говорить про те, що звичайна зміна кольору уже може збити з пантелику. Додайте до цього ще постійну зміну елементів у таблиці. Цей метод було названо «Подвійна плутанина».

На рисунку 2 можна побачити звичайний повзунок (slider), який усі бачили в різноманітних відеоплеєрах та музичних плеєрах, коли користувач може пересувати повзунок пальцем на екрані. Повзунок також можна рухати за допомогою клавіш-стрілок, якщо вони є на клавіатурі. Повзунки можуть бути багатьох видів: круглі, наполовину круглі, горизонтальні, вертикальні, і навіть із емодзі-знаками.

На другому етапі аутентифікації використовується вертикальний повзунок. Іноді, навіть знаючи значення, яке необхідно ввести, це буває надзвичайно важко зробити.

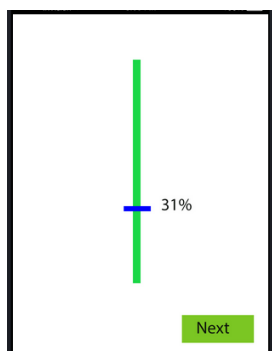


Рисунок 2 – Другий етап аутентифікації

Зазвичай це пов'язано з тим, що екран користувача чимось забруднений або, як буває у деяких випадках, просто великі пальці. Погодьтеся, такого способу аутентифікації ви не зустрічали в жодній програмі, принаймні за весь час користування смартфоном жодного разу не було знайдено.

Діапазон значень можна вибрати довільно, але цей діапазон не повинен бути меншим за 50 % від усього повзунка. Це значення вибрано з міркувань безпеки.

Нову революцію в безпеці паролів зробив Грег Блондер (Greg Blonder), розробивши графічні схеми паролів [9].

Графічний пароль є однією із систем аутентифікації користувача. Він відрізняється від інших систем тим, що потрібно з'єднати послідовно набір точок на довільному зображенні або ж на певно обраному наборі точок, такі, які зазвичай використовують за замовчуванням для аутентифікації, наприклад на Android системах.

Існує два типи графічних паролів: техніка: на основі розпізнавання та на основі відгуку. У режимі розпізнавання користувачу надані різні зображення, і користувач повинен розпізнати потрібні зображення в правильній послідовності. На основі відгуку користувач повинен відтворити те, що було вибрано під час авторизації.

Одними з технік на основі розпізнавання є техніка Draw-a-Secret (DAS) і техніка підпису.

Техніка Draw-a-Secret – користувач може намалювати картинку на двовимірній сітці розміром $n \times n$. Кожний елемент позначений дискретними прямокутними координатами (x, y) .

Значення сенсорних сіток зберігаються в порядку малювання. Для аутентифікації користувач повинен перемалювати ту ж картинку, торкаючись тих же координат сітки. При цьому користувачі можуть малювати пароль стільки, скільки побажають.

Простір пароля набагато кращий, ніж текстовий пароль [10]. Обмеження – користувачі можуть забути свій порядок штрихів, тому іноді легше запам'ятати текстовий пароль, ніж пароль DAS. Також користувачі іноді вибирають слабкий пароль, який є вразливим для атаки з використанням графічного словника і повторної атаки.

Техніка підпису – користувач аутентифікується шляхом малювання підпису за до-

помогою миші. Немає необхідності запам'ятовувати підпис, а також його важко підробити, однак важко намалювати підпис в тому ж периметрі, що і під час реєстрації.

Одним із рішень цієї проблеми є використання ручки введення, а з появою планшетів – можна підписуватись за допомогою пальця [11].

Найчастіше ця техніка використовується у банках, наприклад, коли відкриваєте кредитний рахунок і вам пропонують зробити підпис на планшеті.

При спробі виконання аутентифікації за допомогою графічного пароля введені на екрані маніпуляції порівнюються з еталонним зразком, збереженим при налаштуванні графічного пароля. При цьому аналізується різниця між кожним рухом і автоматично приймається рішення про успішність перевірки достовірності на основі сумісності з еталоном або виявленої кількості помилок. Якщо маніпуляція неправильна (наприклад, має бути лінія, а замість неї вводиться коло), перевірка достовірності ключа буде заблокована. Якщо ж види таких рухів, їх порядок введення і напрями збігаються, то система аналізує, наскільки вони відповідають еталонним, і надає доступ користувачу до системи.

На рисунку 3 зображено останній етап аутентифікації – введення ключа-слова, яке також може зайняти певний час, що дасть змогу власнику девайса вчасно звернути на це увагу та забрати його, аби не трапилося незворотних дій.

Здебільшого ця аутентифікація схожа на введення графічного ключа. Але відмінність полягає в тому, що тут потрібно вибрати слово. Недолік звичайного графічного ключа – в тому, що це просто набір точок, зв'язаних між собою.



Рисунок 3 – Введення ключа-слова

Опис результатів. В експериментальному тестуванні взяли участь 17 добровольців. Це були особи віком від 14 до 28 років. За даними дослідження було виявлено, що при використанні 8-числового пароля та слова 95 % учасників було складно відразу запам'ятати та відтворити паролі і лише 5 % змогли відразу запам'ятати введені паролі.

Для того щоб випадкова людина змогла запам'ятати паролі, 6 % знадобилося від 5 до 8 спроб, іншим учасникам навіть після 10 повторювань було важко відтворити аутентифікацію.

Висновки. В статті наведено реалізацію блокування Android-додатків, яка являє собою удосконалену версію звичного використання паролей, використовуючи зміну способу деталей введення. Тобто, замість того, щоб користувач щоразу бачив звичайне для нього поле введення, йому буде надано можливість ввести комбінацію зі спеціально створеної таблиці, порядок елементів якої буде щоразу змінюватися, тим самим не даючи можливості легкого відтворення пароля.

За допомогою реалізації цього методу блокування додатків можна бути впевненим у тому, що будь-хто з вашого оточення або просто випадкові люди, які забажали дізнатися вашу конфіденційну інформацію, доки ви ненадовго відійшли від вашого смартфона, не зможуть відразу отримати доступ простим вводом легкого пароля. Крім цього, проведене тестування надало обґрунтовані результати щодо надійності розробленого методу аутентифікації.

Список використаних джерел

- [1] Сведения о передовой технологии Face ID. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://support.apple.com/ru-ru/HT208108>.
- [2] Моделі системи безпеки ОС ANDROID. 2018. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/328775065_MODELI_SISTEMI_BEZPEKI_OS_ANDROID.
- [3] Искусство защиты и взлома информации. 2004. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.e-reading.club/bookreader.php/133669/Sklyarov_-_Iskusstvo_zashchity_i_vzloma_informacii.pdf
- [4] L. Sobrado, and J. Birget, "Graphical passwords", Department of Computer Science,

- Rutgers University, 2003. [Online]. Available: <https://rutgersscholar.libraries.rutgers.edu/volume04/sobrbirg/sobrbirg.htm>.
- [5] Є. Завальнюк, "Простота і захищеність графічного пароля для користувача", *Вісник Національного банку України*, № 6, с. 37-41, 2013. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vnbu_2013_6_23.
- [6] В. Безмалый, и Д. Нефедов, "Применение графического пароля в Windows 8", *Windows IT Pro/RE*, № 10, с. 45-47, 2012.
- [7] G. A. Miller, "The magical number seven, plus or minus two some limits on our capacity for processing information", *Psychological Review*, 1956. [Online]. Available: <http://www2.psych.utoronto.ca/users/peterson/psy430s2001/Miller%20GA%20Magical%20Seven%20Psych%20Review%201955.pdf>.
- [8] N. Cowan, "The magical number 4 in short-term memory: a reconsideration of mental storage capacity", *Behavioral and Brain Sciences*, 2001. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/11830840_The_Magical_Number_4_in_Short-Term_Memory_A_Reconsideration_of_Mental_Storage_Capacity.
- [9] G. E. Blonder, "Graphical password", *U.S. Patent 5 559 961*, Sept. 24, 1996.
- [10] Ian Jermyn, A. Mayer, F. Monrose, M. K. Reiter, and A. D. Rubin, "The design and analysis of graphical passwords", in *Proc. Eighth USENIX Security Symposium*. Aug. 23-26, 1999. USENIX Association 1-14, 1999.
- [11] A. F. Syukri, E. Okamoto, and M. Mambo, "A user identification system using signature written with mouse", in *Third Australasian Conf. on Information Security and Privacy (ACISP)*: Springer-Verlag lecture notes in comp. science, (1438), 1998, pp. 403-441.
- 8775065_MODELI_SISTEMI_BEZPEKI_OS_ANDROID.
- [3] The art of protecting and hacking information. 2004. [Online]. Available: https://www.e-reading.club/bookreader.php/133669/Sklyarov_-_Iskusstvo_zashchity_i_vzloma_informacii.pdf.
- [4] L. Sobrado, and J. Birget, "Graphical passwords", Department of Computer Science, Rutgers University, 2003. [Online]. Available: <https://rutgersscholar.libraries.rutgers.edu/volume04/sobrbirg/sobrbirg.htm>.
- [5] E. Zavalnyuk, "Simplicity and security of the graphic password for the user", *Visnyk Natsionalnoho banku Ukrayiny*, no. 6, pp. 37-41, 2013. [Online]. Available: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vnbu_2013_6_23.
- [6] V. Bezmalyy, and D. Nefedov, "Application of graphic password in Windows 8", *Windows IT Pro/RE*, no. 10, pp. 45-47, 2012 [in Russian].
- [7] G. A. Miller, "The magical number seven, plus or minus two some limits on our capacity for processing information", *Psychological Review*, 1956. [Online]. Available: <http://www2.psych.utoronto.ca/users/peterson/psy430s2001/Miller%20GA%20Magical%20Seven%20Psych%20Review%201955.pdf>.
- [8] N. Cowan, "The magical number 4 in short-term memory: a reconsideration of mental storage capacity", *Behavioral and Brain Sciences*, 2001. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/11830840_The_Magical_Number_4_in_Short-Term_Memory_A_Reconsideration_of_Mental_Storage_Capacity.
- [9] G. E. Blonder, "Graphical password", *U.S. Patent 5 559 961*, Sept. 24, 1996.
- [10] Ian Jermyn, A. Mayer, F. Monrose, M. K. Reiter and A. D. Rubin, "The design and analysis of graphical passwords", in *Proc. Eighth USENIX Security Symposium*. Aug. 23-26, 1999. USENIX Association 1-14, 1999.
- [11] A. F. Syukri, E. Okamoto, and M. Mambo, "A user identification system using signature written with mouse," in *Third Australasian Conf. on Information Security and Privacy (ACISP)*: Springer-Verlag lecture notes in comp. science, (1438), 1998, pp. 403-441.

References

- [1] Information on the advanced technology Face ID. [Online]. Available: <https://support.apple.com/ru-ru/HT208108>.
- [2] The models of ANDROID security system. 2018. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/32>

I. V. Myronets, *Ph. D., associate professor*,
e-mail: irenmir30@gmail.com

V. M. Ponomarenko, *master*
e-mail: vladponomarenko8@gmail.com
Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

AUTOMATED SYSTEM OF SOFTWARE PROTECTION FOR ANDROID OPERATION SYSTEM

The article pays the attention to the authentication of data on mobile devices running the Android operation system. We use smartphones and applications which are installed on them, every day. We can use personal information in some applications, that we do not wish to disclose. Such built-in user authentication mechanisms as unlocking with a PIN code, password, fingerprint, or with the new Face ID technology are most commonly used.

Most often, smartphone users, and not only use the same password to access different sites, authenticate a user to the device, rarely they use two different passwords, and very rarely use different passwords for different authentication systems. These systems are well protected from computer hacking, but not from humans. What does it mean? At the time of authentication, another person may be present, and he can look at the password (it's called the shoulder surfing) and remember it after that. That's why it has been decided to create an authentication that would be difficult to remember and would confuse the user who wanted to gain unauthorized access to personal data.

The article introduces the implementation of Android application lock, which is an improved version of the usual use of passwords, using a change in the way details are introduced. That is, instead of the user seeing the usual input field every time, the user will be able to enter a combination from a specially created table, whose order of elements will be changed every time, thus not allowing easy password reproduction.

Using this method of blocking apps, you can be sure that nobody in your environment, or just random people who wanted to know your sensitive information when you have just left your smartphone, would be able to access by simple typing of easy password right away. In addition, the testing has provided valid results regarding the reliability of the developed authentication method.

Keywords: password, Android, authentication, graphic password, smartphone, lock.

[0000-0002-5937-167X]

T. V. Solodovnik, associate professor
of the department of chemical technology and water treatment,

V. S. Kulenko, M. Sc.,

[0000-0002-3432-4250]

A. A. Slis, Ph. D. student of the department of chemical technology and water treatment

Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

RESEARCH ON THE EFFICIENCY OF USE OF NATURAL POLYMER FLOCCULANTS IN THE PROCESS OF WATER SOLUTION PURIFICATION

Natural flocculants are studied in the processes of water solution purification using the method of Jar-test. Experimental part of the work involves the research of different flocculants for the purification of colored water. The aim of this study is to determine the efficacy and optimal doses of flocculants in combination with aluminum sulfate. The flocculants such as chitosan, sodium alginate, starch and polyacrylamide are used for researching. As a coagulant, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ with a concentration of 10 % is used. It has been established that chitosan is the most effective flocculation reagent. It is explored that such factors as the dosage of reagents, chemical nature of links and the composition of polymer macromolecules, physical and chemical parameters of the process and the concentration of reagents influence the flocculation process. The optimal conditions for carrying out the process of flocculation are established.

Keywords: flocculants, polymers, chitosan, coagulation, Jar-test.

Introduction. Water purification efficiency has a significant place in the national economy of the country, so great importance is given to substances that purify water. Color is one of the most important parameters of drinking water quality control. A combination of chemical and physical processes consisting of coagulation and flocculation followed by precipitation and filtration is used to purify the water. Recently using natural biopolymers as flocculants in water purification is growing in popularity [1-3]. Polymers are water soluble macromolecular compounds, which, when introduced into disperse systems, are adsorbed or chemically bind to the surface of particles of the dispersed phase and combine particles into agglomerates (flocs), facilitating their rapid precipitation. The using of metal coagulants with flocculants makes it possible to expand the optimal coagulation zones (pH and temperature), reduce the consumption of coagulants, increase the reliability and performance of wastewater treatment facilities. Organic polymers have the ability to destabilize the disperse system, that is why some flocculants may be used without adding of metal coagulants [4]. Natural polymers are activated silica, starches, seeds from the *Moringa Oleifera* trees, chitosan, guar gums, tannins and sodium alginate. Biopolymers are virtually non-toxic and more environmentally friendly compared to synthetic polymers [6-12].

Therefore, it is quite important to research physical and chemical properties of natural flocculants and identify ways of their prospective using.

Methods and materials. In the experiment, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ was used as coagulant and potato starch, sodium alginate (production of "Aldrich"), acrylamide cationic AK-636r (brand KP-555), chitosan (manufactured by ZAO Bio-progress with a degree of deacetylation of 82%) were used as flocculants. To prepare solution of coagulant, 10 g of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ was dissolved in 100 ml of distilled water, thus obtaining a concentration of 10 % coagulant solution. Solution of chitosan was prepared by dissolving 1 g of chitosan in 1 ml of acetic acid and diluted in 100 ml of distilled water. The resulting solution was stirred with a magnetic stirrer until chitosan dissolves completely. A solution of sodium alginate and polyacrylamide were prepared by diluting 1 g of sodium alginate and polyacrylamide in 100 ml of distilled water. The resulting solutions were stirred on a magnetic stirrer to completely dissolve sodium alginate and polyacrylamide. The starch solution was prepared by diluting 1 g of starch in 5 ml of distilled water. The prepared mixture was poured into boiling distilled water (100 ml) and boiled for 2 minutes. The concentration of flocculants in the solution was 1 %.

For the preparation of water samples, a dye was used – active blue 3SWT and distilled water.

To prepare color solutions, 0.1 g of dye was dissolved in 1 l of distilled water and mixed on a magnetic stirrer at a rate of 20 rpm. This solution was used as a starting material for preparation of model solutions with a dye concentration of 0.02 g/l. In order to create solutions, close to the industrial effluent, hardness salts: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were added.

For experimental research, a laboratory unit for Jar test was used, the scheme of which is shown in Figure 1. Jar test unit consists of

6 laboratory glasses of 1 l, 6 mechanical stirrers with adjustable rotation speed and mixing time. These parameters are regulated by using Flocculator 2000. The rotation speed is from 10 to 140 revolutions per minute. The maximum mixing time is 60 minutes. The device is additionally equipped with a pH electrode to control the pH in water samples. The pH of water sample was adjusted using HCl and NaOH solutions with concentration 0.1 M.



Figure 1 – Laboratory equipment for Jar tests

Experiment was conducted at 140 rpm of mixing rate for 3 min after adding coagulant or flocculant then the speed was reduced to 50 rpm for 10 min and 20 min of settling time.

The color of the solutions was investigated using a spectrophotometer UV-5800 (Shanghai, China).

The removal efficiency of the dye (RE) was calculated using the following equation:

$$RE(\%) = \left[1 - \frac{D_F}{D_I} \right] \cdot 100\%$$

where D_I is the initial optical density and D_F is the final optical density of colored solutions.

Results and discussion. Since chitosan is a cationic polymer, it has the property of neutralizing the charge due to its personal charge. Chitosan has a high charge density. In addition, the charge density of the polymer rises when the

adsorption polymer is increased [5]. In this way, this means the rapid destabilization of particles and therefore, chitosan may be used without adding of metal coagulants.

The objective of the first stage of the research was to determine the optimal dose of chitosan. The results are presented in Figure 2. The effect of the dosage was analyzed at pH 7.5 and temperature 20 C. The experiment was carried out by changing the concentration of chitosan from 5 mg/l to 35 mg/l. It can be observed from the Figure 2 that at the dose of chitosan 30 mg/l the removal efficiency of the dye is equal to 80 %, this is the best result among other doses. The velocity of sedimentation of the flakes was 0.025 mm/s. This is due to the fact that at such concentration there is a rapid destabilization of particles. Thus, an optimal dose of chitosan was determined, which was 30 mg/l.

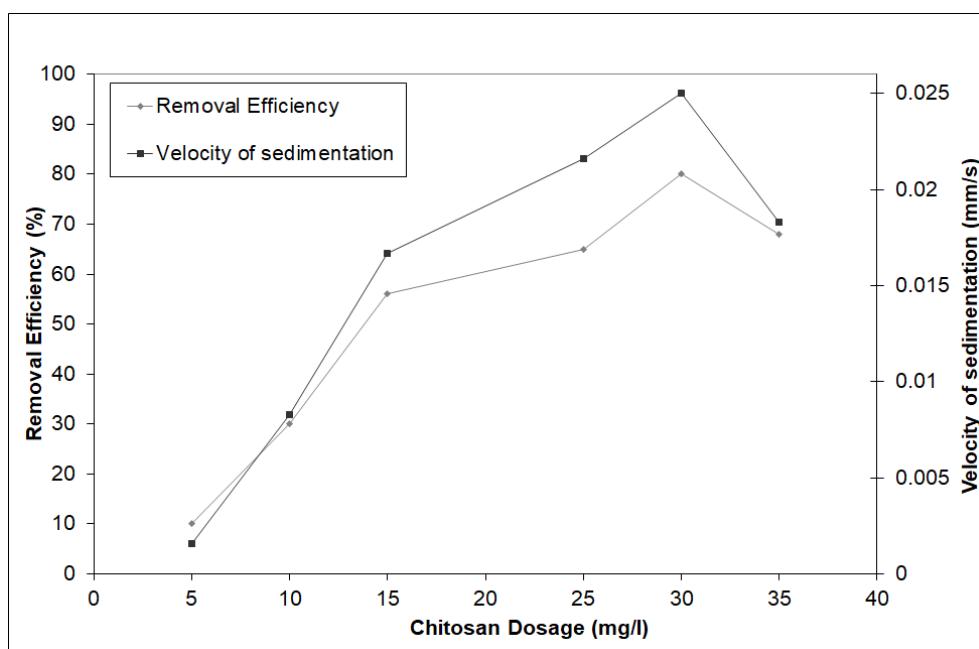


Figure 2 – Effects of chitosan dosage on removal efficiency and velocity of sedimentation without coagulant

The next stage of the experiment served to determine the optimal dose of chitosan in combination with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ coagulant at pH 7.5 and 20 °C. The experimental results are shown in Figure 3. The dose of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 40 mg/l was used. Dosage of chitosan varied from 5 to 35 mg/l.

The using of chitosan in combination with aluminum sulfate leads to an increase in the efficiency of the flocculation process, to the forma-

tion of denser flakes and their rapid sedimentation at a lower chitosan dose. When using aluminum sulfate as a coagulant, the optimal dose of chitosan decreased to 15 mg/l. In addition, using of chitosan as a flocculant helps in the processes of coagulation and flocculation to reduce the residual Al^{3+} in purified water [2]. The optimal ratio of chitosan to aluminum coagulant was set to 1:2.6.

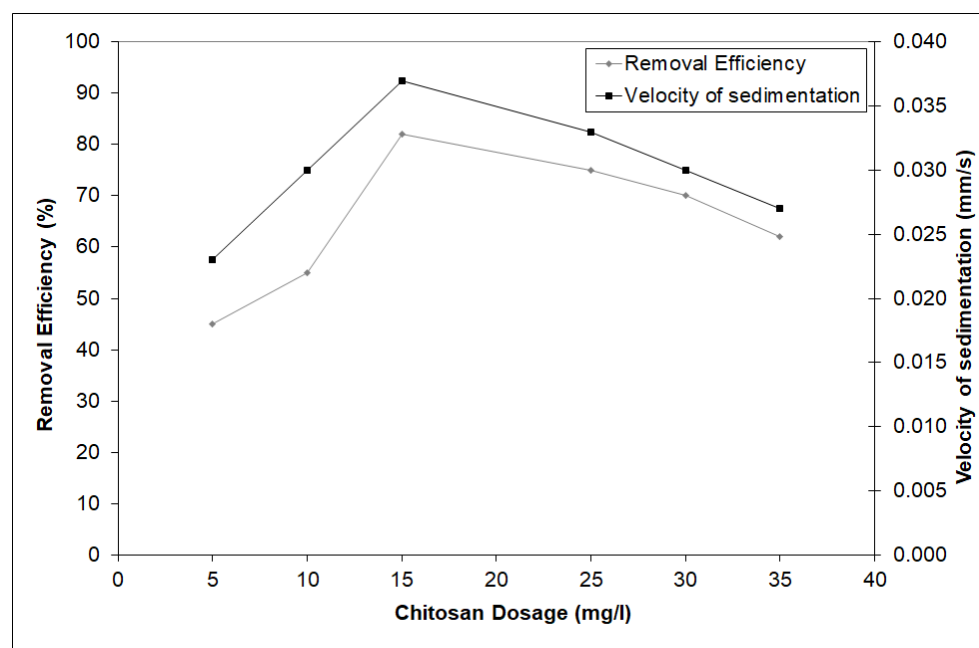


Figure 3 – Effects of chitosan dosage on removal efficiency and velocity of sedimentation with coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

The pH value not only affects the surface charge of flocculants, but also affects the stabilization of the suspension. In addition, the solubility of chitosan in aqueous solution depends on pH. Thus, the study of pH is important for determining the optimal conditions for the treatment model solutions. The effect of pH was analyzed at previously determined optimum dosage of chitosan 30 mg/l, for pH range varied from pH 2 to pH 10. Experimental results are shown in Figure 4. By analyzing the removal efficiency of dye at different pH values, it can be stated that pH has an effect on coagulation and flocculation processes using chitosan. In addition, it was determined that increase in dye removal efficiency

up to 82 % occurs at pH 8. Chitosan maintains the sorption ability and interacts electrostatically with anionic suspended particles in the model solution at pH 8 [6].

Even in the study of pH influence on the complex aluminum sulfate-chitosan, the best result was observed at pH 8. There is a complete hydrolysis of aluminum sulfate to form difficult soluble aluminum hydroxides that contribute to the adhesion of colloidal particles, and therefore better sedimentation of flakes at pH 8. In a higher pH range, the coagulant-flocculant system does not work efficiently, because when pH is higher than the optimal, there is a decrease in the ionization of chitosan and its solubility in water.

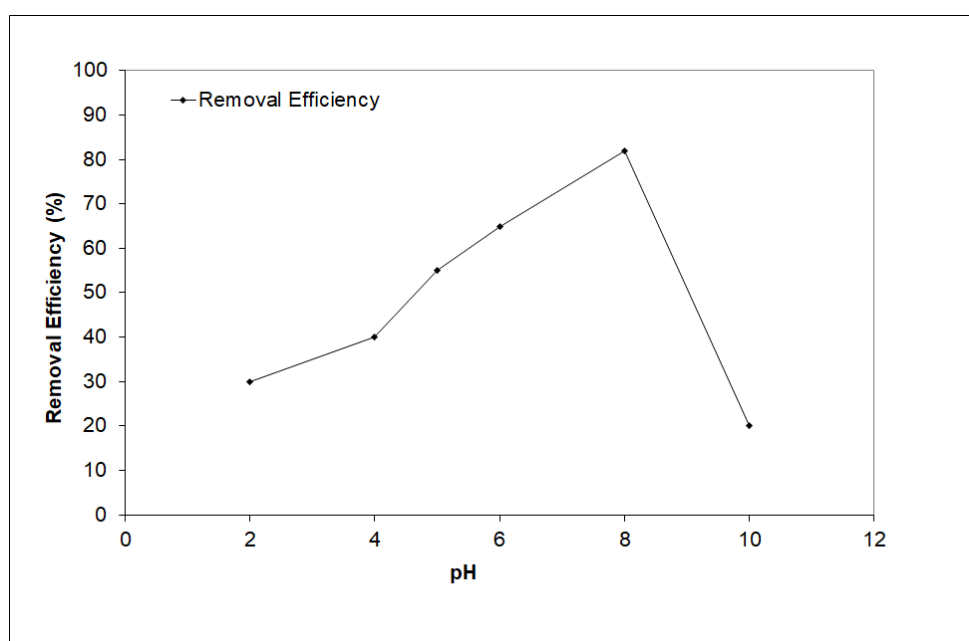


Figure 4 – Effect of pH on removal efficiency, using dose of chitosan 30 mg/l without coagulant

The next flocculant, which was studied, was sodium alginate. Since sodium alginate is anionic flocculant, it does not exhibit coagulating properties in water purification processes, such as chitosan. Therefore, in the study of the effectiveness of sodium alginate as a flocculant, an additional coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ was used. The process of coagulation and flocculation was carried out at pH 7,5 and temperature 20 °C. The concentration of sodium alginate was varied from 10 mg/l to 50 mg/l. The dose of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 40 mg/l was used. The results are shown in Figure 5. From the data, it was determined that the optimum dose of sodium alginate was 40 mg/l, because at such dosage the

better discoloration of solution was and removal efficiency of dye occurred 74 %, and the fastest sedimentation of particles was 0.033 mm/c. The ratio of sodium alginate to aluminum coagulant was set to 1:1.

The finally flocculant, which was studied, was starch. The starch does not exhibit high flocculating properties, therefore, in order to improve its properties, copolymerization with acrylamide is used. Copolymerization is successfully used to make significant changes to the properties of solutions of many flocculants, such as starch, cellulose, synthetic polysaccharides, etc. [7]. This allows them to be more effective in the process of flocculation.

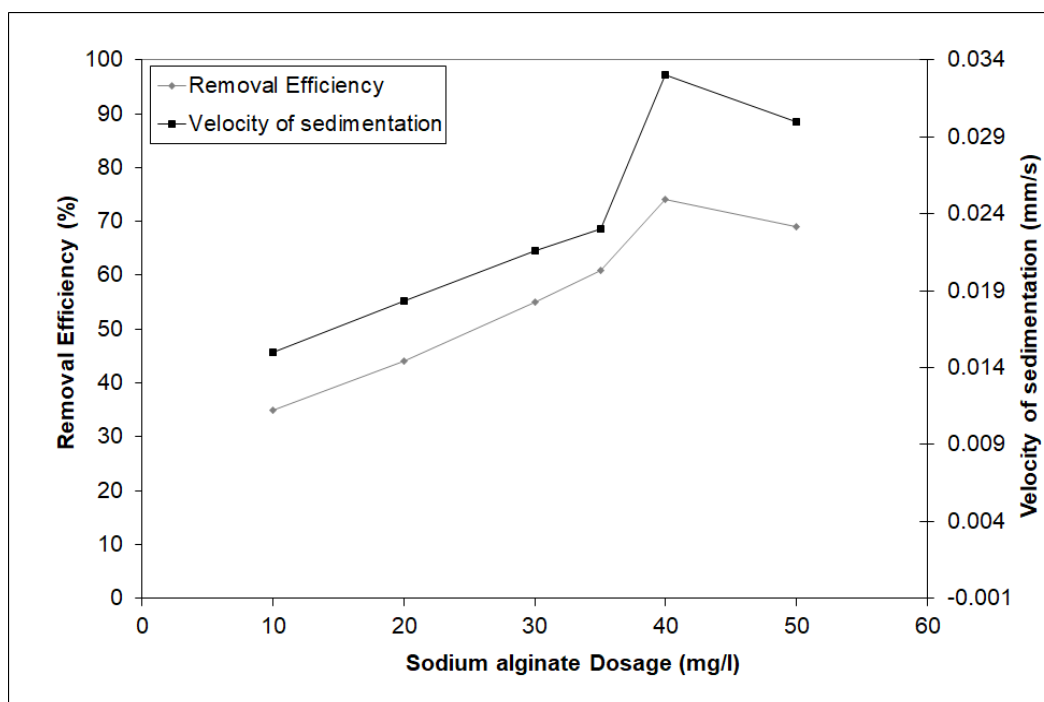


Figure 5 – Effects of sodium alginate dosage on removal efficiency and velocity of sedimentation with coagulant

As flocculants for research, starch and cationic acrylamide were used and as coagulant, 40 mg/l solution of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ was used. The process of coagulation and flocculation was

carried out at pH 7.5 and temperature 20 °C. The dose of acrylamide 10 mg/l was used. The concentration of starch was varied from 5 mg/l to 30 mg/l. The results are presented in Figure 6.

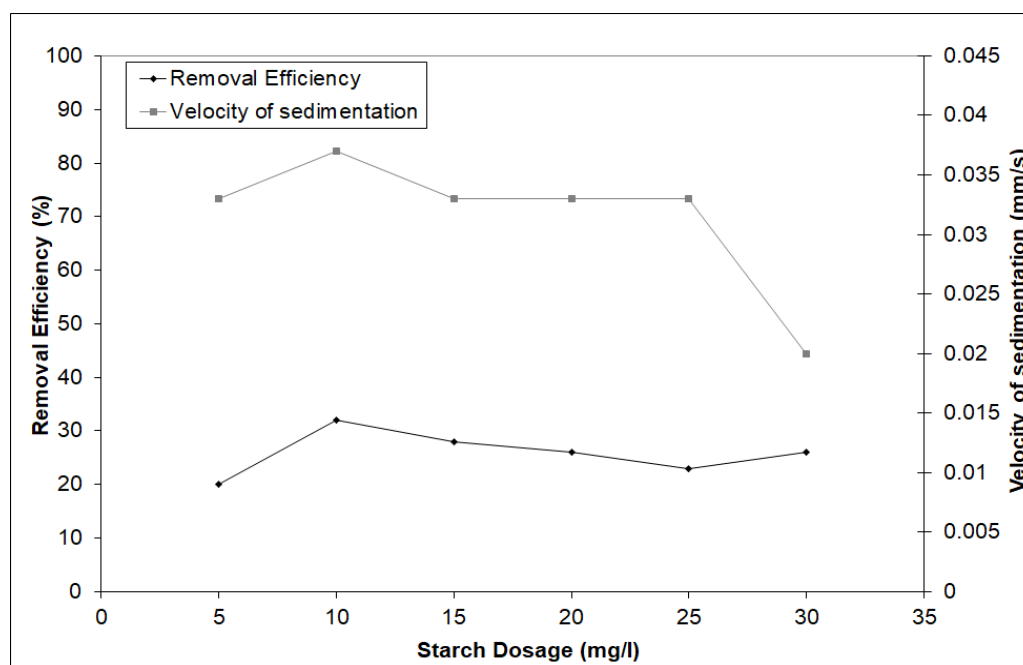


Figure 6 – Effects of starch dosage on removal efficiency and velocity of sedimentation, using acrylamide and coagulant

The results at different concentrations of starch are almost identical, but according to the data, the optimum dose of starch was 10 mg/l. At a dose of 10 mg/l the color level was 2 units, the velocity of sedimentation flakes was 0.037 mm/s. The optimal ratio of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ to starch and acrylamide was determined as 4:1:1. The starch is as an auxiliary reagent for increasing the efficiency of the flocculation process. It can be used in flocculation and coagulation processes in order to reduce the concentration of the main flocculant and accelerate the sedimentation of the flakes. Using starch with a coagulant is not appropriate, because it has poor flocculating properties. The starch works efficiently in the process of water treatment only when it is in combination with other flocculants in the role of copolymer.

Conclusions. The results of this study prove that in the research of natural flocculants, chitosan is the most effective flocculant in the process of purification of color solutions. It was shown that chitosan has a high charge density, successfully flocculates anionic suspended particles and is environmentally friendly. The use of complex aluminum sulfate-chitosan increases the formation of flakes and their sedimentation, reduces costs of coagulants and flocculant, reduces the residual Al^{3+} in purified water and increases the level of purification of color solutions.

References

- [1] R. Fabris, C. W. K. Chow, and M. Drikas, "Evaluation of chitosan as a natural coagulant for drinking water treatment", *Water Science and Technology*, vol. 61, no. 8, pp. 2119-2128, 2010.
- [2] B. Bina, M. H. Mehdinejad, M. Nikaeen, and H. A. Movahedian, "Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in treating turbid waters", *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 247-252, 2009.
- [3] F. Renault, B. Sancey, P. M. Badot, and G. Crini, "Chitosan for coagulation/flocculation processes – an eco-friendly approach", *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 5, pp. 1337-1348, 2009.
- [4] I. M. Astrelin, and H. Ratnaweera, *Physical-chemical methods of water treatment. Water resource management*. Kiev: Project "Water harmony", 2015.
- [5] A. L. Ahmad, S. Sumathi, and B. H. Hameed, "Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC", *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, no. 1-2, pp. 99-105, 2006.
- [6] J. Guzman, I. Saucedo, J. Revilla, R. Navarro, and E. Guibal, "Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 33, no. 1-3, pp. 57-65, 2003.
- [7] M. J. Zohuriaan-Mehr, "New polysaccharide-g-polyacrylonitrile copolymers: synthesis and thermal characterization", *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 14, no. 7, pp. 508-516, 2003.
- [8] J. Li, S. Jiao, L. Zhong, J. Pan, and Q. Ma, "Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 428, pp. 100-110, 2013.
- [9] Z. Yang et al., "Cationic content effects of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants on the flocculation properties", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, no. 8, pp. 1378-1385, 2012.
- [10] Z. Yang et al., "Evaluation of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 276, pp. 480-488, 2014.
- [11] K. A. S. Meraz, S. M. P. Vargas, J. T. L. Maldonado, J. M. C. Bravo, M. T. O. Guzman, and E. A. L. Maldonado, "Eco-friendly innovation for nejayote coagulation-flocculation process using chitosan: Evaluation through Zeta (ζ) potential measurements", *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 536-542, 2016.
- [12] S. A. Fast, B. Kokabian, and V. G. Gude, "Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters – comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods", *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 403-410, 2014.

Т. В. Солодовнік, к.х.н., доцент кафедри хімічних технологій та водоочищення,
В. С. Культенко, магістр кафедри хімічних технологій та водоочищення,
А. А. Слісь, аспірант кафедри хімічних технологій та водоочищення
Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ФЛОКУЛЯНТІВ У ПРОЦЕСІ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

У роботі природні флокулянти досліджувалися в процесах очищення водних розчинів методом Джар-тесту. Експериментальна частина роботи включала дослідження флокулянтів для очищення кольорових вод. Мета роботи – визначити ефективність і оптимальні дози флокулянтів у комплексі з сульфатом алюмінію. Для дослідження використано флокулянти, такі як хітозан, альгінат натрію, крохмаль та поліакриламід. Як коагулянт використовували $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ з концентрацією 10 %. Для визначення оптимальної дози флокулянта використовувався Джар-тест, який дає можливість з великою точністю імітувати процеси утворення пластівців, що йдуть на промислових установках фізико-хімічного очищення води. Досліджено, що такі фактори, як дозування реагентів, хімічна природа зв'язків і склад полімерних макромолекул, фізичні й хімічні параметри процесу та концентрація реагентів впливають на процес флокуляції. Встановлено, що хітозан є найбільш ефективним реагентом для флокуляції – як самостійно, так і у поєднанні з сульфатом алюмінію. Визначено оптимальні умови для проведення процесу флокуляції. Після проведення багаторазових досліджень встановлено, що максимальне поліпшення якості очищуваної води досягається при значеннях $pH=8$, $t=20$ С та використанні хітозану в комбінації з сульфатом алюмінію у співвідношенні 1:2,6 відповідно. Найбільша ефективність очищення забарвлених розчинів (близько 80 %) досягалася при дозі хітозану 30 мг/дм^3 , а в комбінації з $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 15 мг/дм^3 . Встановлено, що при використанні комплексного хітозан-сульфат алюмінію флокулянта збільшується швидкість утворення пластівців та їх осідання, зменшуються витрати коагулянтів та флокулянтів, зменшується залишковий Al^{3+} в очищеній воді та підвищується рівень очищення кольорових розчинів.

Ключові слова: флокулянти, полімери, хітозан, коагуляція, Джар-тест.

УДК 512.1+544.4+547.315+621.43+628.52

[0000-0001-5287-3733] **Г. С. Столяренко, д.т.н., професор**
e-mail: radikal@ukr.net

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ПЕРЕРОБКА ВУГЛЕКИСЛОТИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

У роботі описується метод переробки вуглекислоти відпрацьованих газів електростанцій. Метою роботи є зниження енергії активації процесу горіння в присутності каталізатора. Висвітлено теретичні основи процесу електрокаталізу, інтенсифікації горіння газоподібного і твердого палива. Основна проблема, що перешкоджає використанню димових газів як сировини для отримання чистого вуглекислого газу, – це утворення при спалюванні палива таких токсичних сполук, як оксид вуглецю (II), оксиди азоту та бенз(а)пірен, формальдегід, пари соляної та фтористоводневої кислот, токсичні метали. Друга стадія процесу – це зниження токсичності газового потоку за допомогою гетерофазного озono-радикального методу. Пригнічення утворення CO, NOx та інших шкідливих домішок у димових газах можна досягти на стадії горіння за допомогою нової технології: електронного каталізу полум'я в зоні розряду. Метод гетерофазного озонування мінімізує вміст CO, NOx та інших токсичних домішок у димових газах. Фотосинтез синьо-зелених водоростей дає можливість раціонально перетворювати вуглекислий газ в паливо. Фотосинтез – шляхом перетворення чистого CO₂ у вуглеводні з використанням сонячної енергії – дає змогу отримувати в комерційних масштабах генетично модифіковані ціанобактерії (синьо-зелені водорості). Оливи, отримані з них, газоподібне та дизельне паливо, при спалюванні приводять до зниження вмісту токсичних сполук у димових газах. Таким чином, досягається створення біокомплексу чистої енергії.

Ключові слова: горіння, електрокаталіз, озонне очищення газів, фотосинтез, синьо-зелені водорості, біодизель.

Вступ. Газоподібне і дизельне паливо отримують у промислових масштабах шляхом перетворення сонячної енергії генетично модифікованими ціанобактеріями (синьо-зеленими водоростями), які для розвитку використовують CO₂, що приводить до високого виходу при перетворенні вуглекислого газу у вуглеводні. Недоліком застосування вуглекислоти димових газів як джерела CO₂ є вміст у ній різних токсичних сполук, які пригнічують процес фотосинтезу і будуть забруднювати навколишнє середовище при спалюванні біодизеля. Вирішення проблем зниження викидів вуглекислоти в атмосферу і створення оптимальних умов для її переробки можливе лише при комплексному підході до розв'язання ряду конкретних технологічних задач.

Небезпечними компонентами димових газів є: тверді частинки (особливо розміром менше 10 мкм); діоксид сірки SO₂; оксиди азоту NO_x. Кислі сполуки накопичуються в рідкій фазі в процесі фотосинтезу, що призводить до різкого зниження швидкості росту синьо-зелених водоростей. Крім того, в димо-

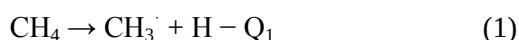
вих газах містяться ароматичні вуглеводні канцерогенної дії: бенз(а)пірен, формальдегід, пари соляної і плавикової кислот, токсичні метали (миш'як, кадмій, ртуть, свинець, талій, хром, натрій, нікель, ванадій, бор, мідь, залізо, марганець, молібден, селен, цинк, сурма, кобальт, берилій), довгоживучі радіонукліди (уран, торій, полоній). У димовому пилу (аерозолях) є багато оксидів алюмінію і кремнію. Ці сполуки також доцільно вилучити до фотосинтезу. Вловлена зола-винесення і шлак утворюють велику кількість відходів, які важко утилізувати. Їх небезпека полягає у достатній кількості хімічних сполук і радіоактивних елементів. Причому, кожна станція має свій склад золи залежно від марки вугілля.

Мета дослідження. Поставлено наукову проблему застосування електрокаталізу – методу зниження енергії активації процесу горіння в присутності каталізатора при внесенні останнього в зону тихого електричного розряду – для мінімізації кількості палива при отриманні необхідної кількості тепла і

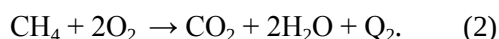
комплексного очищення димових газів від шкідливих для біосинтезу сполук.

Теоретичні основи процесу електрокаталізу. В процесах електрокаталізу подолання енергії активації здійснюється за рахунок наступних актів: синтезу і гасіння кисневмісних радикалів; отримання енергозбудження і реакційноздатних атомів і молекул за рахунок потоку вільних електронів; хвильового впливу розряду на систему в зоні каталізу; ультрафіолетового опромінення; термічного впливу тихого розряду [7, 8, 10].

Основним фактором подолання енергії активації першої ендотермічної стадії (наприклад, при горінні метану) [1]



є термічне розкладення молекули вуглеводню, яке здійснюється перед фронтом полум'я. Величина ендотермічного ефекту реакції (1) становить $Q_1 = -437,5$ кДж/моль. Сумарний ефект екзотермічної реакції (2) становить $Q_2 = 803,6$ кДж/моль:



Таким чином, понад 50 % енергії, яка виділяється в процесі горіння, витрачається на подолання ендотермічного ефекту реакції термодеструкції вуглеводню. Продовження ланцюга ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$; $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$ і т. д.) здійснюється з енергіями активації, близькими до нуля. Було поставлено і технічно вирішено задачу зниження величини енергетичного бар'єру термічної активації молекул і атомів за рахунок: а) застосування озону або електрокаталізу в зоні розряду; б) синтезу і використання кисневмісних радикалів.

Електрокаталітична інтенсифікація горіння газоподібного палива. При проведенні газової хімічної реакції на каталізаторі в зоні тихого розряду інтенсифікація процесу здійснюється за кількома напрямками: змінюється окиснювальна здатність системи через те, що як окиснювач використовуються кисень, молекули озону і кисневмісні радикали HO , HO_2 , RO , RO_2 ; молекули реагенту під дією високої напруги, потоку надлишкових електронів, ультрафіолетового опромінення і т. д. перетворюються в енергетично збуджені атоми-

іони або іон-радикали; окиснення таких реагентів киснем відбувається спонтанно або при мінімумі енергетичних затрат; компенсація енергетичних теплових витрат можлива за рахунок підвищення температури системи в зоні розряду, тобто без використання громіздких теплообмінників і котлів-утилізаторів [2]. При дослідженні процесу електрокаталізу було розроблено каталітичні апарати нового покоління, використано каталізатори та електроди з лазерною обробкою поверхні діелектрика [17–19], вивчено вплив частоти і шпаруватості розряду. Експерименти по оптимізації процесу горіння газоподібного палива проводилися на лабораторній і стендовій установках. Проводили експерименти як з чистим газоподібним паливом, так і з додаванням у газоподібне паливо різних присадок. Як паливо використовувалися метан і пропан-бутанова суміш.

Найбільша економія палива досягається при дозуванні в газовий потік кисневовмісних присадок при напрузі 6–11 кВ, які становлять приблизно 12 %. Споживана потужність при електрокаталізі становила в середньому 3–5 % від одержуваної потужності за рахунок економії палива. При використанні як палива природного газу електроініціювання процесу синтезу радикалів здійснювалося при напрузі 10 кВ і вище. Видима економія палива без додавання присадок становить до 8 %, з додаванням присадок – до 12 %. Зниження токсичності викидів – 56–62 %. Таким чином, часткова заміна термічної енергії активації на електрокаталітичну приводить до інтенсифікації процесу горіння, економії палива та суттєвого пригнічення утворення токсичних сполук [20].

Електрокаталіз при горінні твердого палива. Процес горіння твердого палива через складну будову і склад вугілля є вельми складним і неоднорідним. Фізичні та хімічні перетворення відбуваються з різною швидкістю, неодноразово. Першими згоряють багаті воднем органічні леткі речовини, які легко десорбуються, далі – високомолекулярні сполуки і лише потім загоряється розігріта полум'ям летких речовин тверда маса – кокс. Утворюється продукт неповного згорання – CO , який при дефіциті

кисню окиснюється до CO_2 . Горіння коксу і допалювання CO – найбільш тривалі фази процесу. Для повнішого згорання компонентів вугілля необхідно мінімізувати різницю швидкостей фізико-хімічних перетворень. Цього можна досягти тільки при використанні процесів електрокаталізу [3, 14, 15]. Проведення горіння в присутності радикального дуття знижує різницю енергій активації первинних ендотермічних процесів, розширює зону займання і нівелює швидкості горіння різних компонентів твердого палива. Крім збільшення ступеня і швидкості спалювання твердого палива, вирішуються ще дві важливі технічні задачі: досягається повніше згорання палива при мінімізації коефіцієнта надлишку повітря і на 60-70 % знижується токсичність відпрацьованих газів.

Експерименти по оптимізації горіння твердого палива (кам'яного вугілля) проводилися на установці, яка складається з: камери згорання з розрядним пристроєм; термостата; джерела живлення розрядного проміжку і компресора. Розрядний пристрій являє собою комплект сітчастих електродів з нанесеним на них каталізатором. Електроди поміщені в керамічну трубку камери згорання. Камера згорання поміщена в електротермостат, за допомогою якого запалюється вугілля. Повітря, яке перед зіткненням з вугіллям проходило через електроди, подавали знизу в камеру згорання.

Вихід тепла визначали за нагріванням постійної кількості води. Замір температури води робили через кожні 2 хв., час закінчення горіння вугілля визначали за $\Delta t = 0$. Сумарний час підйому температури води брали за час вигорання порції вугілля, максимальна температура, до якої проводили нагрівання, становила 90°C . При більш високих температурах починався процес локального кипіння, при якому можливі помилки у визначенні кількості тепла через перебіг процесу фазового переходу. Час вигорання вугілля масою 1 кг залежить від кількості повітря, що подається, і коливається від 40 до 50 хв.

Для порівняння результатів вугілля спалювали без включення розрядного пристрою (холостий дослід) і з включенням розрядного пристрою, до повного згорання вугілля. При цьому отримували залежності

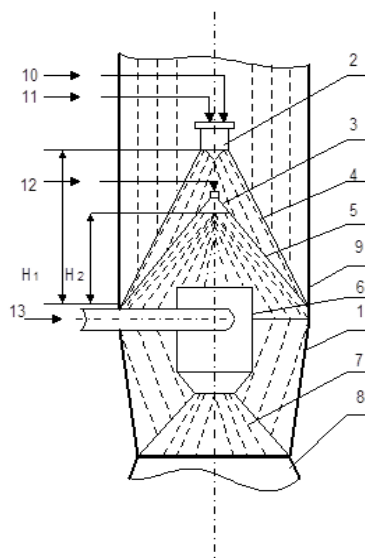
зміни температури води і часу вигорання вугілля. При спалюванні вугілля з розрядом на всіх режимах спостерігається прискорене нагрівання води, що свідчить про виділення більшої кількості тепла, ніж при холостих дослідах. Питома кількість тепла, яка виділялася при холостих дослідах, досягає в середньому $2251,3 \text{ Вт/хв}$, тоді як при використанні розряду становить $3076,84 \text{ Вт/хв}$, що більше на 26,8 %. При цьому різниця тепла витрачається на додаткове нагрівання теплоносія, що знижує витрату палива на ту ж величину. Споживана розрядом питома потужність не перевищувала 50,5 % від питомої кількості тепла. Визначено ступінь вигорання вугілля при проведенні обох серій експериментів. Для цього було визначено зольність вугілля і ступінь вигорання вугілля при горінні без розряду і з розрядом. Ступінь вигорання вугілля при холостому досліді становить приблизно 72 %; при використанні розряду – 89 %. Таким чином, ступінь збільшення вигорання становила в середньому 17,45 %.

При використанні методу електрокаталізу спостерігається зниження оксиду вуглецю (II) в димових газах на 60-80 %, оксидів азоту – 40 %, альдегідів і бенз(а)пірену – 40-55 %, сажі – 60 %. Спостерігається стійка робота при коефіцієнті надлишку повітря, меншому 1,2, що призводить до зниження обсягу газів, що відходять, на 5-15 %. Таким чином, запропонований спосіб інтенсифікації процесу горіння приводить до повнішого вигорання твердого палива і підвищення ККД котлоагрегатів.

Гетерофазний озono-радикальний метод зниження токсичності димових газів. Друга стадія зниження токсичності газового потоку полягає в хемосорбції переважної більшості шкідливих для фотосинтезу сполук. Вивчено можливість реалізації високоефективних окиснювальних властивостей конденсованих озоновмісних фаз [6]. Очищення димових газів від оксидів азоту і сірки попередньо озонованим потоком здійснювалося в струменевому газопромивачі, зображеному на рисунку 1.

Було встановлено, що при підвищеному тиску рідини у водному туманоподібному потоці $Rt = 1$ для $\leq 1 \text{ с}$; величина L^* в

осцилюючій краплі при дроселюванні становила $2,4 \cdot 10^{-3}$ м/с, що на порядок вище, ніж L при барботуванні; «час життя» радикалів варіювався від 10^{-2} до 10^{-4} с. Результати випробувань спільного процесу очищення електрокаталітичним методом і методом озono-радикального поглинання NO_x в газах привели до зниження їх практично до 0 %, вмісту токсичних металів і SO^{2-} – на 99 %, оксиду вуглецю (II) – на 95-98 %, вуглеводнів, альдегідів, бенз(а)пірену – на 96 % порівняно з вихідним вмістом. Досягнуте зниження вмісту токсичних домішок дає можливість використовувати потік очищених димових газів як сировину для ефективного синтезу синьо-зелених водоростей.



1 – конфузори труби Вентурі; 2 – пневматична форсунка; 3 – гідроакустична форсунка; 4 – струмінь озонованої рідини; 5 – факел коригування pH озонованого потоку; 6 – форсунка сульфід-гідросульфідного розчину; 7 – потік сульфід-гідросульфідного розчину; 8 – дифузори труби Вентурі; 9 – корпус СГ; 10 – подача ОВС; 11 – введення водного розчину; 12 – подача лужного розчину під високим тиском; 13 – подача сульфід-гідросульфідного розчину

Рисунок 1 – Гетерофазний процес абсорбції NO і SO_2 у струменевому газопромивачі, поєднаному з трубою Вентурі:

H_1 – зона інжектування ОВС водою; H_2 – зона коригування pH насиченою озоном рідкої фази; 7, 8 – зона очищення від SO_2

Фотосинтез синьо-зелених водоростей дає можливість раціонально перетворювати

вуглекислий газ в паливо з супутнім одержанням добрив для сільського господарства. В технології максимально використовується вуглекислий газ, який є продуктом спалювання того ж палива з проміжним очищенням димових газів.

При зростанні потреби в чистому паливі найбільш цікавим є виробництво «зеленого» біодизельного палива, одержуваного з органічних масел. Попит на нього обчислюється в мільярдах галонів, але синтез його з рослинних продуктів, таких як ріпак, соя і кукурудза, обмежений високою вартістю самих продуктів і лімітом площ під їх вирощування для переробки на біодизель. У цьому випадку отримання біодизеля з олійних водоростей є набагато вигіднішим процесом. Наприклад, 1 акр теплиць виробляє до 100 000 галонів палива, що в середньому в 74 рази більше, ніж при використанні кукурудзи; водорості для свого зростання вимагають вуглекислий газ, який можна брати з димових газів теплоелектростанцій; для зростання водоростей у процесі фотосинтезу доцільно використовувати тільки сонячну енергію.

Мікрowodорості визнані вченими всього світу новим, ефективним, альтернативним, поновлюваним джерелом енергії. Останнім часом взято ухил у бік виробництва біопалива з рослинної сировини, яку передбачається вирощувати спеціально для цієї мети. Серед біооб'єктів – рослин, носіїв жирних кислот і масел, придатних для переробки на біодизельне паливо – пропонувалося використовувати: ріпак, сою, кукурудзу, соняшник та інше. Однак нині абсолютну перевагу віддають виробництву рослинної олії з одноклітинних мікрowodоростей типу спіруліни, хлорели морської і прісноводної, ціанобактерій та інших синьо-зелених водоростей. Здобуте масло потім є сировиною для біопалива.

Використовуються процеси каталізу, біокаталізу, конверсії, крекінгу, ректифікації, пресування, віджимання, фільтрування, центрифугування, сепарування (сепаратора, циклону) та інше. Отримане масло переробляється у вуглеводні палива, розганяється на ректифікаційних колонах на газоподібне паливо, бензин, авіаційний гас, біодизельне паливо для реактивних

авіадвигунів та залишається кубовий залишок – важка фракція – мазут.

Водорості, на відміну від іншої рослинної сировини, харчуються не дорогими добривами, а CO_2 . Причому водорості посилено споживають очищений CO_2 , в 15 разів швидше збільшуючи своє зростання. Якщо їх вирощувати на забрудненій, фекальній стічній воді від харчових підприємств – олійно-жиркомбінатів, м'ясокомбінатів, цукрових і спиртових заводів, маргаринових підприємств і т. д., то досягається подвійний ефект: вода очиститься від забруднень і маса водоростей буде збільшуватися щодня вдвічі.

Очищення вуглекислого газу є обов'язковим з двох причин. По-перше, всі токсичні домішки, які без очищення потрапляють транзитом у оливу і біодизель, будуть при спалюванні в автотранспорті викидатися вже на рівні нашого дихання без розсіювання. Подруге, оксиди азоту в димових газах знаходяться у вигляді NO або NO_2 з низьким ступенем окиснення. З них буде синтезуватися на стадії фотосинтезу нітрит-іон, який пригнічує життєдіяльність мікроорганізмів, гальмуючи фотосинтез. Радіонукліди, бенз(а)пірен, формальдегід, пари соляної і плавикової кислоти, токсичні метали (миш'як, кадмій, ртуть, свинець, талій, хром, натрій, нікель, ванадій, бор, мідь, залізо, марганець, молібден, селен, цинк, сурма, кобальт, берилій) також не сприяють зростанню синьо-зелених мікроводоростей.

Технологія виробництва палива з біологічної сировини, яка існує нині, базується на використанні трьох основних компонентів: рослинної олії (ріпакової, соєвої, соняшникової та ін.), метилового спирту і каталізатора. Сировинна база першого компонента для виробництва біодизеля не є проблемою для країни в плані високоякісних видів насіння, розмірів посівних площ, отримання високих врожаїв, з урахуванням запланованого на перспективу покриття 10 % (до 2020 р.) потреб в енергоресурсах за рахунок біомаси.

Другий компонент – метиловий спирт – найбільш ефективний для процесів етерифікації. Однак виробництво метилового спирту повністю залежить від зарубіжного (Росія) рівня поставок сировини – природного

газу, а також від його собівартості. Нині спостерігається стійка тенденція до зростання вартості цього виду сировини. На початок 2020 р. ціна значно зросла і сягала 29000–35000 грн за тону. Отримувані метилові ефіри – біодизель – за своїми паливно-енергетичними показниками поступаються нафтовому дизельному паливу, що призводить до перевитрат біодизеля на 8-12 %. Однак за екологічними властивостями біодизель має незрівнянні переваги: на 30-60 % знижується викид оксидів азоту; на 95-98 % знижується викид оксиду сірки; на 50 % зменшується забруднення сажею, альдегідами, вуглеводнями. Застосування біодизеля приводить до збільшення ресурсу двигуна, який працює «м'якше» і тихіше, він дешевший за дизельне пальне.

Було вирішено проблему виробництва біодизеля з іншого виду сировини, зокрема етилового спирту. Це дало можливість розширити сировинну базу виробництва біодизеля, знизивши залежність країни від імпорту газу або метилового спирту.

Для зменшення залежності від імпортованих поставок метилового спирту і природного газу проведено комплексне дослідження по синтезу і використанню етилового спирту для процесів етерифікації. При використанні етилового спирту (з відновлюваної сировини, наприклад меляси) країні не загрожує зростання цін на метиловий спирт і залежність (у майбутньому) вартості біопалива від кон'юнктури міжнародного ринку. Крім того, така технологія дасть можливість на повну потужність завантажити спиртові заводи, багато з яких нині простоюють. З калькуляцій ряду підприємств випливає, що вартість спирту становить 20 грн/дал, що приблизно відповідає 2500 грн за 1 тону. З урахуванням скасування акцизного збору, переведення виробництва етилового спирту на дешеву сировину (мелясу), зростання вартості метанолу можливе зниження вартості біодизеля з етилових ефірів в 1,86-2,05 разу порівняно з метиловими ефірами. Синтез біодизеля здійснюється в стандартних реакторах з мішалкою і підігрівом.

Пропонується новий тип реактора, який прискорює в 5-6 разів стадію етерифікації.

При цьому енерговитрати синтезу біодизеля знижуються на 25 %. Впровадження нового типу реактора не призводить до зміни технологічної схеми [12, 13, 16].

Дослідження по виробництву біодизеля проводилося в двох напрямках: перший – дослідження синтезу нових типів каталізаторів, що дасть можливість отримувати біодизель з етилового спирту з таким же виходом, такої ж якості і при таких же умовах, як і для біодизеля з метилового спирту; другий – дослідження впливу явища кавітації на швидкість процесу синтезу біодизеля.

Синтез біодизеля відбувається в процесі реакції переестерифікації в присутності кислотного або лужного каталізатора. Як правило, використовують лужні каталізатори (KOH або NaOH), тому що вони споживають менше енергії. Під час синтезу біодизеля з використанням лужного каталізатора відбувається

побічна реакція омилення олії. При цьому кількість каталізатора зменшується. Досліджено процес синтезу біодизеля з використанням нового каталізатора, що дасть змогу провести процес переестерифікації олії з етиловим спиртом практично без реакції омилення і з високим ступенем перетворення. Ступінь перетворення олії в біодизель на новому каталізаторі становить 98 %, на каталізаторі KOH – 75-80 %.

Оптимальною кількістю етилового спирту є $21 \pm 1 \text{ дм}^3$ на 100 дм^3 олії. Порівняння аналізів зразків біодизеля, синтезованого з використанням метилового і етилового спиртів, подано в таблиці 1. Також під час досліджень визначено оптимальну кількість етилового спирту (таблиця 2) для проведення реакції переестерифікації з найбільшим виходом продукції і мінімальними витратами спирту.

Таблиця 1 – Порівняння результатів аналізів метилового і етилового ефірів

№ п/п	Назва показників	Норма згідно з DINE 51606	Представлені зразки Метиловий ефір	Етиловий ефір
1	Щільність при температурі 20 °C, г/см ³	0,875 – 0,9	0,885	0,8824
2	В'язкість: при температурі 40°C, мм ² /с при температурі 20°C, мм ² /с	3,5 – 5,0	5,5 9,01	6,9 10,36
3	Температура займання в закритому тиглі, °C	≥110	124	121
4	Цетанове число	≥49	49	49
5	Масовий вміст: метанолу, % етанолу, %	≤0,3	0,08	0,1
6	Масовий вміст ефірів: метилових ефірів, %; етилових ефірів, %	≥96,5 – –	97,6 –	– 96,3
7	Масовий вміст моногліцеридів, %	≤0,8	0,7	0,9
8	Масовий вміст дигліцеридів, %	≤0,4	0,1	0,12
9	Масовий вміст тригліцеридів, %	≤0,4	0,2	0,2
10	Масовий вміст вільного гліцерину, %	≤0,02	0,02	0,015
11	Масовий вміст загального гліцерину, %	≤0,25	0,24	0,26

Поставлено завдання вдосконалити технологію синтезу ефірів і альтернативних палив, інтенсифікувати процеси змішування, нагріву і синтезу їх вуглеводневих радикалів. Завдання вирішується за допомогою явища кавітації. В суміші двох рідин, рослинної олії та спирту, відбувається миттєве і ретельне перемішування з одночасним нагріванням і створенням вуглеводневих радикалів для при-

скорення реакції переестерифікації. Суть технології полягає в тому, що синтез ефірів здійснюється в кавітаційному пристрої, а установка для отримання біопалива включається в схему стандартної технологічної лінії: змішувач рослинної олії зі спиртами і каталізатором, реактор синтезу ефірів шляхом переестерифікації, нагрівач і розподільник продуктів етерифікації. Реактор виконаний у

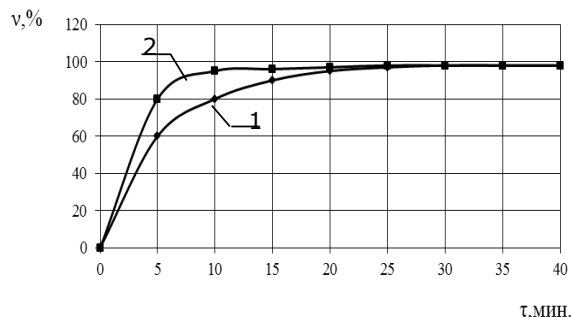
вигляді резервуара і труби, обладнаної на вході пришвидшувальним витком, що зумовило вихровий потік рідини, а на виході – завуженою ділянкою з вібраційною пластиною. Використання такого реактора спрощує технологію процесу естерифікації, інтенсифікує синтез ефіру, знижує капітальні витрати, а також енергетичні витрати на нагрівання і синтез.

Таблиця 2 – Результати визначення ступеня переестерифікації

№	Використовуваний спирт	Тип каталізатора	Надлишок спирту від стехіометричної кількості, %	Ступінь перетворення, %
1	етиловий	КОН	65	96,31
2	етиловий	новий каталізатор	65	99,30
3	метиловий	КОН	25	99,50

Наводяться результати процесу синтезу біодизеля з використанням кавітаційного реактора, які порівнюються з даними синтезу біодизеля без кавітації. Порівняльну характеристику зміни виходу продукту від часу зображе-

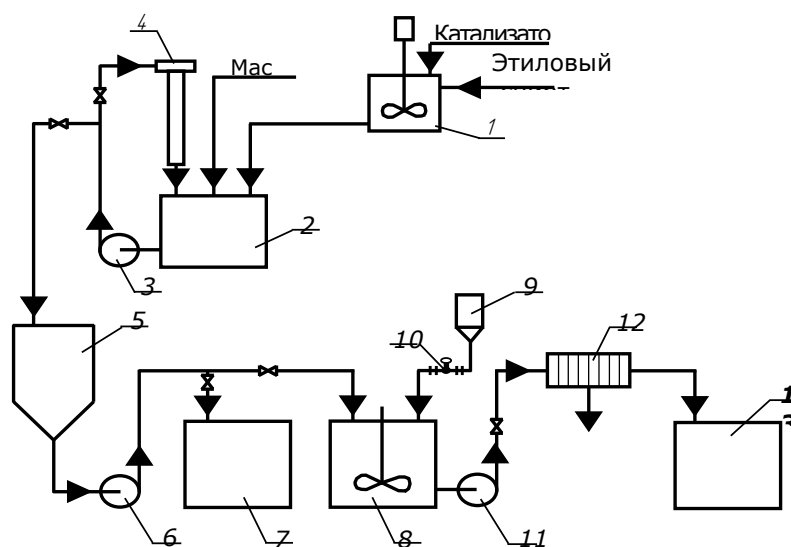
но на рисунку 2. Звідси випливає, що під дією кавітації ступінь перетворення олії в біодизель на 95 % досягається за 5-10 хв., а в звичайному реакторі – за 20-25 хв. (після досягнення робочої температури розчину в реакторі).



1 – без кавітації; 2 – з кавітаційним реактором

Рисунок 2 – Залежність ступеня перетворення олії в біодизель від часу реакції

Пропоновану технологічну схему виробництва біодизеля зображено на рисунку 3. Було спроектовано, розроблено і побудовано напівпромислову установку отримання і використання біоетанолу для синтезу біодизеля. Отриманий біодизель не поступається за своїми експлуатаційними характеристиками біодизелю з метилового спирту, а за вартістю не перевищує останній.



1 – реактор для отримання розчину каталізатора; 2 – реактор для синтезу біодизеля; 3, 6, 11 – насоси;
4 – кавітаційний реактор; 5 – відстійник для відділення гліцерової фракції; 7 – збірник для гліцерину;
8 – контактна ємність для змішування адсорбенту з біодизелем; 9 – бункер з адсорбентом;
10 – дозатор адсорбенту; 12 – фільтр; 13 – ємність для біодизеля

Рисунок 3 – Схема виробництва біодизеля за новою технологією

Висновки. Створення екологічно чистого енергетичного біокомплексу дає можливість раціонально перетворювати вуглекислий газ в паливо, економити паливо на стадії спалювання, знизити токсичність викидів стаціонарних енергетичних установок, знизити витрати при синтезі палива з супутнім одержанням добрив для сільського господарства, мінімізувати кількість спалюваного викопного палива.

Список використаних джерел

- [1] Ю. Варнатц, У. Маас, и Р. Диббл, *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ* / пер. с англ. Г. Л. Агафонова; под ред. П. А. Власова. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
- [2] Ю. Д. Марцінишин, Г. С. Столяренко, та В. М. Вязовик, "Спосіб інтенсифікації спалювання газоподібного палива", *Патент України UA №82036*, 2007.
- [3] Ю. Д. Марцінишин, Г. С. Столяренко, та В. М. Вязовик, "Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива", *Патент України UA 82036*, 2008.
- [4] Г. С. Столяренко, "Способ питания двигателя внутреннего сгорания", *А.с. 1240943 СССР, МКИ F 02 М 25/10, № 3710524/25-06*; заявл. 11.03.84; опубл. 30.06.86, Бюл. № 24, 1986.
- [5] Г. С. Столяренко, "Изучение влияния малых доз озона на работу карбюраторного двигателя внутреннего сгорания", Черкас. фил. КПИ. Черкасы, Рус. деп. в ОНИИТЭХИМ Черкасы, № 451, 1991.
- [6] Г. С. Столяренко, "Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах", *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*, № 2, с. 93-96, 1999.
- [7] Г. С. Столяренко, "Электрокаталитический ионно-радикальный метод кондиционирования дымовых газов", *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*, № 4, с. 116-119, 1999.
- [8] Г. С. Столяренко, "Интенсифікація процесу горіння газоподібного палива", *Вісник ДУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*, № 374, с. 26-30, 1999.
- [9] Г. С. Столяренко, "Озоно-радикальные и электрокаталитические методы интенсификации горения топлива", на *30-м Всерос. семинаре Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология*: сб. материалов, Москва: МГУ, 2008, с. 86-96.
- [10] Г. С. Столяренко, В. М. Вязовик, и А. В. Громыко, "Озоно-радикальный метод интенсификации процесса горения газообразного топлива", на *первой Всерос. конф. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология*, Москва: Книжный дом, МГУ, 2005, 165 с.
- [11] Г. С. Столяренко, "Механизм реакций озонной интенсификации процесса горения жидкого топлива", *Вопросы химии и химической технологии*, № 1, с. 223-225, 2000.
- [12] Г. С. Столяренко, Є. В. Мислюк, В. А. Кривоорот, О. М. Демченко, та О. М. Щуров, "Спосіб одержання біопалива для дизелів", *Патент України № 19494*, 2006.
- [13] Г. С. Столяренко, та Є. В. Мислюк, "Установка для одержання біопалива для дизелів", *Патент України № 19495*, 2006.
- [14] Г. С. Столяренко и др. "Высокотемпературные электрокаталитические процессы интенсификации горения твердого и газообразного топлива", на *Междунар. науч.-практ. конф. Энергоэффективность-2007*, Киев: Ин-т газа НАНУ, 2007, с. 78-79.
- [15] Г. С. Столяренко та ін., "Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива", *Патент України UA № 78474*, 2007.
- [16] Г. С. Столяренко, Є. В. Мислюк, С. Л. Ющенко, та Н. М. Фоміна, "Спосіб одержання спиртових ефірів (біодизеля)", *Патент України № 26814*, 2007.
- [17] А. Н. Шумский, В. М. Еськов-Сосковец, и Г. С. Столяренко (Украина), "Способ изготовления микрорельефа на диэлектрической поверхности", *Патент России № 1819250*, 1993.
- [18] А. Н. Шумский, В. М. Еськов-Сосковец, и Г. С. Столяренко (Украина), "Диэлектрик с микрорельефом на его поверхности преимущественно для озонаторов", *Патент России № 2016840*, 1994.
- [19] А. Н. Шумский, В. М. Еськов-Сосковец, и Г. С. Столяренко (Украина), "Устройство для электронно-лучевой обработки объектов", *Патент России № 2023746*, 1994.

- [20] H. Stolyarenko, U. Martsinyshyn, V. Viazovik, O. Vodianik, and S. Honchar, "The alternative burning of hydrocarbon", in *Contributed Papes Int. Workshop Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies*, 2008, pp. 84-88.
- [21] H. S. Stolyarenko, I. M. Astrelin, N. M. Fomina, and V. I. Demyanenko, "Heterophasious ozone method of smoke gases denitrification", *EKO-INFORMA 2001*, USA: Illinois, 2001, pp. 14-18.
- ### References
- [1] Yu. Varnatz, W. Meuse and R. Dibble, *Combustion. Physical and chemical aspects, modeling, experiments, formation of pollutants* / G. L. Agafonov, trans. from Engl.; P. A. Vlasov. ed. Moscow: FIZMATLIT, 2003 [in Russian]
- [2] Yu. D. Martsinyshyn, H. S. Stolyarenko, and V. M. Vyazovik, "Method of intensification of gaseous fuel combustion", *Patent of Ukraine no. 82036*, 2007 [in Ukrainian].
- [3] Yu. D. Martsinyshyn, H. S. Stolyarenko, V. M. Vyazovik, "Method of intensification of solid fuel combustion", *Patent of Ukraine no. 82036*, 2008 [in Ukrainian].
- [4] H. S. Stolyarenko, "The method of feeding the internal combustion engine", *A.C. 1240943 USSR, MKI F 02 M 25/10, no. 3710524/25-06*; appl. 11.03.84; publ. 06.30.86, *Bul. № 24*, 1986 [in Ukrainian].
- [5] H. S. Stolyarenko, "Study of the effect of low doses of ozone on the operation of a carburetor internal combustion engine", *Cherk. fil. KPI. Cherkasy, Rus dep. in ONIITEChIM Cherkasy*, no. 451, 1991 [in Ukrainian].
- [6] H. S. Stolyarenko, "Mechanism of ozone chemodestruction reaction in heterophase oxidation processes", *Visnyk Cherkaskogo inzhenerno-tehnologichnogo instytutu*, no. 2, pp. 93-96, 1999 [in Ukrainian].
- [7] H. S. Stolyarenko, "Electrocatalytic ion-radical method of flue gas conditioning", *Visnyk Cherkaskogo inzhenerno-tehnologichnogo instytutu*, no. 4, pp. 116-119, 1999 [in Ukrainian].
- [8] G. S. Stoliarenko, "Intensification of the combustion process of gaseous fuels", *Visnyk DU "Lvivska Politehnika", Himiya, tehnologiya rehovyn ta yih zastosuvannya*, no. 374, pp. 26-30, 1999 [in Russian].
- [9] G. S. Stoliarenko, "Ozone-radical and electrocatalytic methods of fuel combustion intensification", in *Proc. 30th All-Rus. Seminar Ozone and other environmentally friendly oxidizers. Science and Technology*, Moscow: MGU, 2008, pp. 86-96 [in Russian].
- [10] G. S. Stoliarenko, V. M. Vyazovik, and A. V. Gromyko, "Ozone-radical method of intensification of the combustion process of gaseous fuels", in *Proc. First All-Rus. Conf. Ozone and other environmentally friendly oxidizers. Science and Technology*, Moscow: Knizhnyy dom MGU, 2005, 165 p. [in Russian].
- [11] G. S. Stoliarenko, "Mechanism of ozone intensification reactions of liquid fuel combustion process", *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*, no. 1, pp. 223-225, 2000 [in Russian].
- [12] H. S. Stolyarenko, E. V. Myslyuk, V. A. Kryvorot, O. M. Demchenko, and O. M. Shchurov, "Method for biofuels production for diesel engines", *Patent of Ukraine no. 19494*, 2006 [in Ukrainian].
- [13] H. S. Stolyarenko, and E. B. Myslyuk, "Diesel biofuel plant", *Patent of Ukraine no. 19495*, 2006 [in Ukrainian].
- [14] G. S. Stoliarenko et al., "High-temperature electrocatalytic processes for the intensification of combustion of solid and gaseous fuels", in *Proc. Int. Sci.-Pract. Conf. Energy Efficiency-2007*, Kiev: In-t gaza NANU, 2007, pp. 78-79 [in Russian].
- [15] H. S. Stolyarenko et al., "Method of intensification of solid fuel combustion", *Patent of Ukraine no. 78474*, 2007 [in Ukrainian].
- [16] H. S. Stolyarenko, E. B. Myslyuk, S. L. Yushchenko, and N. M. Fomina, "Method for obtaining alcohol ethers (biodiesel)", *Patent of Ukraine no. 266814*, 2007 [in Ukrainian].
- [17] A. N. Shumsky, V. M. Eskov-Soskovets, and G. S. Stoliarenko (Ukraine), "A method of manufacturing a micro relief on a dielectric surface", *Patent of Russia no. 1819250*, 1993 [in Russian].
- [18] A. N. Shumsky, V. M. Eskov-Soskovets, and G. S. Stoliarenko (Ukraine), "Dielectric with microrelief on its surface mainly for ozonizers", *Patent of Russia no. 2016840*, 1994 [in Russian].
- [19] A. N. Shumsky, V. M. Eskov-Soskovets, and G. S. Stoliarenko (Ukraine), "Device for electron-beam processing of objects", *Patent of Russia no. 2023746*, 1994 [in Russian].

- [20] H. Stolyarenko, U. Martsynyshyn, V. Viazovik, O. Vodianik, and S. Honchar, "The alternative burning of hydrocarbon", in *Contributed Papes Int. Workshop Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies*, 2008, pp. 84-88.
- [21] H. S. Stolyarenko, I. M. Astrelin, N. M. Fomina, and V. I. Demyanenko, "Heterophasious ozone method of smoke gases denitrification", *EKO-INFORMA 2001*, USA: Illinois, 2001, pp. 14-18.

H. S. Stolyarenko, Dr. Tech. Sc., professor

e-mail: radikal@ukr.net

Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

COAL ACID PROCESSING OF WASTE GASES OF POWER PLANTS

Gaseous and diesel fuels are produced on an industrial scale by converting solar energy with genetically modified cyano-bacteria (blue-green algae), which use CO₂ for development, resulting in high yields when converting carbon dioxide into hydrocarbons. The disadvantage of using carbon dioxide as a source of CO₂ is the content of various toxic compounds that inhibit photosynthesis and will pollute the environment when burning biodiesel. The solution of the problems of reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere and creating optimal conditions for its processing is possible only with a comprehensive approach to solving a number of specific technological problems.

In this work a method of recycling of carbon dioxide exhaust gases of power plants is described. The purpose of the work is to reduce the activation energy of the combustion process in the presence of a catalyst. Theoretical foundations of the process of electrocatalysis, intensification of combustion of gaseous and solid fuels are elucidated. The main problem, impedimental to the use of smoke gases as raw material for the production of pure carbon dioxide, is the formation at incineration of fuel of such toxic compounds as carbon oxide (II), nitrogen oxides, and benzo(a)pyrene, formaldehyde, vapors of hydrochloric and hydrofluoric acids, toxic metals. Suppressions of formation CO, NO_x and other harmful admixtures in smoke gases is possible to attain on the stage of burning with the use of new technology: electronic catalysis of flame in the discharge zone. The method of heterophasic ozonation minimizes content CO, NO_x and other toxic admixtures in smoke gases. Photosynthesis – by converting pure CO₂ into hydrocarbons with the use of solar energy – enables to receive on a commercial scale genetically modified cyano-bacteria (blue-green algae). Oils, got from them, a gaseous and diesel fuel during incineration result in the decrease of maintenance of toxic compounds in smoke gases. Thus, the creation of clean energy biocomplex is achieved.

Keywords: combustion, electrocatalysis, ozone gas purification, photosynthesis, blue-green algae, biodiesel.

УДК 661.664.1:66.094.3.097:66.097.3

[0000-0002-5037-8576] С. І. Авіна,

А. А. Фандесва, студентка,

[0000-0001-9285-8191] Г. І. Гринь

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61000, Україна

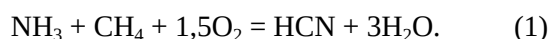
ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ МЕТАНУ

Представлено основні результати досліджень кінетики процесу окиснювального амонілізу метану. Промислове виробництво ціанистого водню є основою виробництва одного з важливих компонентів видобутку золота – ціаніду натрію. На сьогоднішній день основний спосіб виробництва ціанистого натрію базується на нейтралізації синильної кислоти, отриманої каталітичним синтезом метану, аміаку і кисню повітря на платиновому каталізаторі, розчином лугу. Проведено дослідження кінетичних параметрів процесу окиснювального амонілізу метану, а саме, визначення залежності часу контактування та швидкості реакції від технологічних параметрів процесу. Відомо, що найбільше впливає на процес окиснювального амонілізу метану вміст платинових металів у каталізаторі, а також кількість сіток у пакеті та розвиненість його поверхні. Встановлено, що при зниженому вмісті одного з реагентів у початковій газовій суміші, а саме NH_3 , після реактора синтезу ціанистого водню в контактному газі наявна значна кількість непрореагованих компонентів суміші. Проведено розрахунки часу контактування для платинових сіток різної розвиненої поверхні при різних тисках і сталій температурі 1193°K . Виявлено, що найбільший вплив на час контактування має кількість сіток у пакеті платинового каталізатора. Доведено, що при збільшенні лінійної швидкості газового потоку підвищується вихід ціанистого водню. На основі експериментальних даних визначено швидкість процесу реакції утворення HCN і перебігу дифузійного процесу за першим порядком. При об'ємній концентрації за аміаком 10,75 % об. швидкість реакції утворення ціанистого водню становить 0,75 с.

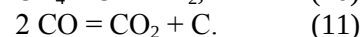
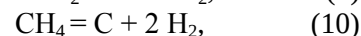
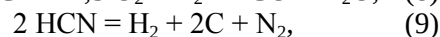
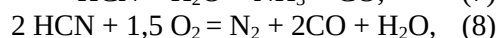
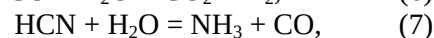
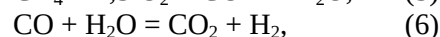
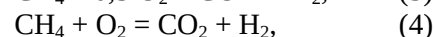
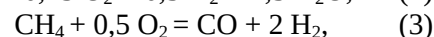
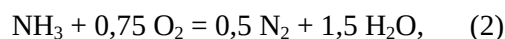
Ключові слова: ціанистий водень, синильна кислота, каталізатор, час контактування, швидкість реакції, платина.

Вступ. Виробництво синильної кислоти у промислових масштабах є основним процесом для отримання сполуки, що використовується в золотодобуванні – ціаніду натрію [1-4].

Основним способом виробництва ціанистого натрію є нейтралізація ціанистого водню (HCN), отриманого каталітичним окисненням суміші метану і аміаку киснем повітря на платиновому каталізаторі з використанням високих температур і вакууму, розчином лугу [1, 5-9]. Реакція отримання ціанистого водню проходить аутоtermічно без підведення теплоти ззовні і описується наступним сумарним рівнянням:



Ця реакція отримання ціанистого водню супроводжується низкою побічних реакцій, що ведуть до втрати вихідної сировини і забруднення реакційного газу:



Внаслідок перебігу цих реакцій збільшується потреба в аміаку і метані, що призводить до підвищення собівартості ціаніду водню і, як наслідок, зростання ціни ціанистого натрію.

Автори [6] представили основні результати досліджень щодо впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціанистого водню. Виявили, що ступінь перетворення реагентів у ціанистий водень залежить не

тільки від початкової концентрації, але й від їх співвідношення в початковій суміші. Максимальний ступінь перетворення аміаку та метану досягається при співвідношенні компонентів аміак/метан у реакційній суміші, що дорівнює 0,9–0,95. Максимальний вихід ціанистого водню окиснювальним амонілізом метану становить 62–72 % та досягається при співвідношенні компонентів у початковій реакційній суміші аміак/метан, що дорівнює 0,8–0,9. Досліджено вплив температури на процес утворення ціанистого водню методом Андрусова.

Автори [7] зазначили, що водень негативно впливає на синтез HCN. Це обумовлено тим, що водень взаємодіє з платиною, утворюючи легкосублімовані гідриди, випаровування яких призводить до втрат металів платинової групи і при цьому розпущує поверхню платиноїдного каталізатора, а також зменшується механічна міцність сіток внаслідок впливу гідродинамічних характеристик газового потоку.

Автори [8] розглянули декілька альтернативних носіїв каталізатора, що складаються з різних матеріалів, геометричних конфігурацій та навантажень каталізаторів (Pt і Pt/Rh), для синтезу HCN методом Андрусова. Зі збільшенням часу перебування реакція гідролізу HCN зменшує кількість ціанистого водню, що утворюється. Експерименти показують, що додавання Rh до підкладки з покриттям Pt знижує селективність синтезу HCN, а також встановлено, що каталітично активні носії можуть негативно впливати на селективність реакції. Синтез HCN – дифузійний, гарне перемішування потоку покращує вихід продукту. На основі цих випробувань подано головні принципи щодо розробки альтернативних каталізаторів з Pt, яка забезпечує конкурентоспроможну селективність та перетворення вихідних речовин у кінцевий продукт.

Автори [9] дослідили явище перерозподілу поверхні тканого каталізатора родій-платина, що призводить до утворення пористої маси добре огранених металевих кристалітів. Під час виробництва ціанистого водню методом Андрусова в цій роботі обговорюються деякі можливі механізми його формування.

У дослідженні автори [10] розглянули ряд каталітичних реакцій на деяких поверхнях перехідних металів, використовуючи теорію

функціональної щільності. Всі бар'єри реакції були визначені шляхом детального аналізу. Кожний бар'єр пов'язаний з поверхнею потенціальної енергії і кількістю реагентів на поверхні.

Аналіз світового ринку споживання ціаніду натрію показав, що попит на нього зростає з кожним роком через зростання видобутку золота та відкриття нових родовищ, а також афінаж золотовмісних шлаків [11–14], тому дослідження цієї технології є актуальним та економічно доцільним. У собівартості переробки 1 т руди або концентрату витрати на ціанід становлять від 20 до 40 %. Ще на початку 2000-х років 1 т товарного ціаніду натрію коштувала 1500 доларів, нині вартість ціаніду становить більше 2000 доларів, і є прогнози, що його вартість у майбутньому буде зростати. Це спонукає до визначення мінімальних витрат дороговартісної сировини, що використовується на отримання ціанистого водню, і встановлення оптимальних технологічних параметрів цього процесу.

Таким чином, аналіз літературних джерел показав, що процес отримання ціанистого водню окиснювальним амонілізом метану на платиноїдному каталізаторі, а саме кінетичні й термодинамічні показники цього процесу, на сьогодні вивчено недостатньо. Тому дослідження різноманітних факторів впливу на перебіг реакції (1) є важливою науково-технічною проблемою.

Мета статті полягала в дослідженні кінетичних параметрів процесу окиснювального амонілізу метану. Для цього необхідно визначити залежність часу контактування, швидкості реакції від технологічних параметрів процесу.

Виклад основного матеріалу. Основним показником ефективності будь-якого процесу є ступінь перетворення компонентів у цільовий продукт. Для попередньої оцінки можливостей максимального ступеня перетворення початкових компонентів газової суміші в ціанистий водень було розраховано кінетичні характеристики процесу окиснювального амонілізу метану.

Дослідження впливу основних технологічних параметрів на вміст ціанистого водню в реакційному газі проводились для комплексу платиноїдних сіток різного методу плетіння. Так, використовували сітки: плетені, типу MKS, MULTINIT. Склад платиноїдного сплаву, % мас.: Pt-90, Rh-10. Товщина дроту для плетіння платинових сіток

становила 0,076 мм. Кількість сіток для моделювання процесу коливалася від 4 до 8 штук у пакеті. Діаметр контактного апарату дорівнював 1 м.

Було проведено дослідження залежності швидкості газового потоку від температури для сіток типу MKS, 8 штук у пакеті, дані наведено на рисунку 1.

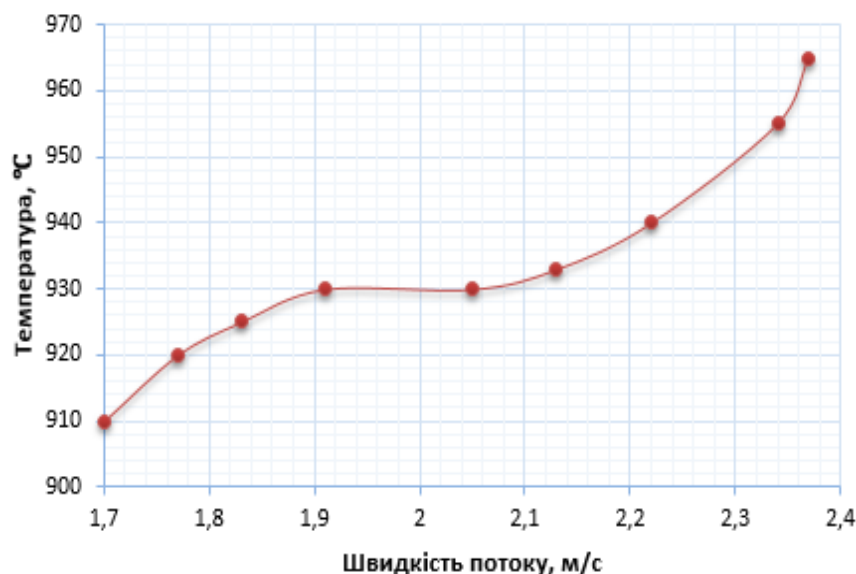


Рисунок 1 – Залежність швидкості потоку від температури

Дані свідчать, що при збільшенні лінійної швидкості газового потоку підвищується температура процесу окиснювального амонілізу метану. Так, при лінійній швидкості газового потоку 1,9 м/с температура процесу дорівнює 930° С, а з подальшим зростанням лінійної швидкості до 2,3 м/с температура досягає значення 950° С.

Перебіг реакції неповного окиснення NH_3 і CH_4 на платинородієвому каталізаторі суттєво залежить від дифузії газів з об'єму до

поверхні контакту. Тому оптимальні умови перебігу процесу значною мірою залежать від швидкості газового потоку. При малому значенні цього показника може бути зворотна дифузія газів, яка супроводжується непродуктивними витратами реагентів, частковим розкладанням утвореного HCN і відкладанням вуглецю на поверхні платиноїдного каталізатора.

Дослідження залежності вмісту ціанистого водню в контакт газі від швидкості потоку зображено на рисунку 2.

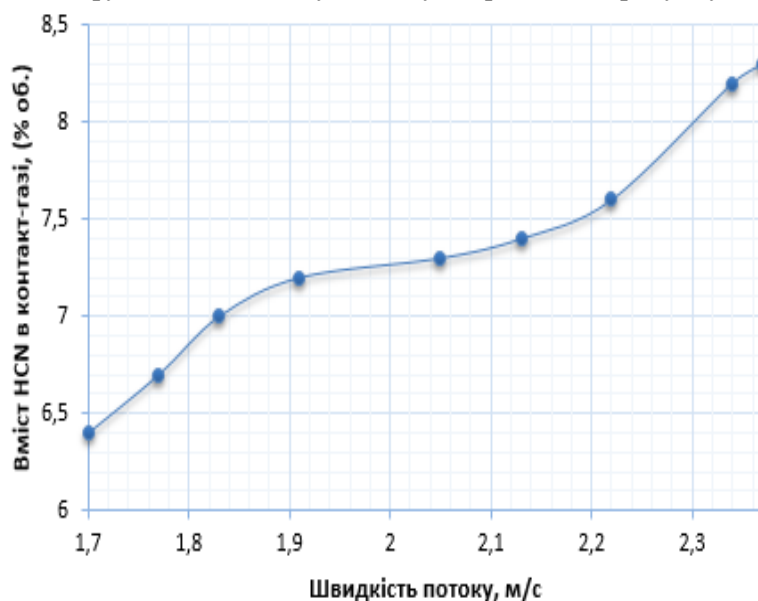


Рисунок 2 – Залежність вмісту ціанистого водню в контакт газі від швидкості потоку

Графічний аналіз даних показує, що при збільшенні лінійної швидкості газового потоку підвищується вихід ціанистого водню. Так, при лінійній швидкості газового потоку 1,8 м/с вихід становить 6,8 % об., а з подальшим зростанням лінійної швидкості до 2,3 м/с вихід становить близько 8 % об., що збігається з думкою авторів [1].

Надмірне збільшення швидкості газового потоку в контактному апараті може створити ситуацію, коли час контактування реагентів на поверхні може бути недостатнім для утворення ціанистого водню. На практиці лінійна швидкість газового потоку (в перерахунку на нормальні умови) дорівнює 0,8–1,4 м/с.

Базовим параметром для різноманітних каталітичних реакцій є час контактування. Від нього залежить швидкість перебігу реакції утворення будь-якої речовини, що впливає на вихід кінцевого продукту, і, як наслідок, на виробничу потужність підприємства. Розрахунок часу контактування аміаку, метану та повітря визначається за рівнянням (12):

$$\tau_k = \frac{1,1 \cdot S \cdot d \cdot n \cdot P_k \cdot (1 - 1,57d\sqrt{m}) \cdot 273}{100 \cdot V_0 \cdot 0,101 \cdot T_k}, \quad (12)$$

де S – площа перерізу реактора, м²;
 d – діаметр дроту, м;
 n – кількість сіток у комплекті, шт.;
 P_k – тиск конверсії, МПа;
 m – кількість плетін на 1 см² сітки;
 V_0 – об'єм газової суміші при 273°K і 0,101 МПа, м³/г;
 T_k – температура конверсії, К.

За допомогою математичного моделювання було розраховано кількість плетін на 1 см² платиноїдної сітки різноманітного плетіння. Ці дані наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристика платиноїдних каталізаторів для синтезу HCN

Тип сітки	Вага, г	Кількість активної Pt на верхньому шарі, моль	Кількість плетін, од./см ²
Ткана	805,88	4,13	1024
MKS	708,2	3,63	1170
MULTINIT	1497	7,67	560

Використовуючи рівняння (1), було проведено розрахунки часу контактування для платиноїдних сіток різноманітного плетіння і різної розвиненої поверхні в діапазоні тиску від 0,07 МПа до 0,14 МПа та сталої температури 1193°K. Ці дані зведено в таблицях 2–4.

Дані таблиці 2 свідчать про те, що для тканих сіток залежно від кількості їх у пакеті, що становить від 4 до 6, та при значенні тиску 0,07 МПа час контактування лежить у межах $\tau = 0,84 \cdot 10^{-5} - 1,27 \cdot 10^{-5}$, а при тиску 0,14 МПа час контактування лежить у межах $\tau = 1,6 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Таблиця 2 – Час контактування на тканих сітках, с · 10⁵

Кількість сіток, шт.	Час контактування на тканих сітках, $\tau \cdot 10^5$, с		
	0,07 МПа	0,101 МПа	0,14 МПа
4	0,8459	1,2085	1,6919
5	1,0574	1,5106	2,1148
6	1,2689	1,8127	2,5378
7	1,4804	2,1148	2,9608
8	1,6919	2,4169	3,3837

Наведені в таблиці 3 дані свідчать про те, що для сіток MKS залежно від їх кількісного складу в пакеті, що становить від 4 до 8, та за умови, що тиск дорівнює 0,07 МПа, час контактування лежить у межах $\tau = 0,85 \cdot 10^{-5} - 1,7 \cdot 10^{-5}$, а при тиску 0,14 МПа час контактування лежить у межах $\tau = 1,7 \cdot 10^{-5} - 3,4 \cdot 10^{-5}$.

Таблиця 3 – Час контактування на сітках типу MKS, с · 10⁵

Кількість сіток, шт.	Час контактування на сітках типу MKS, $\tau \cdot 10^5$, с		
	0,07 МПа	0,101 МПа	0,14 МПа
4	0,8454	1,2078	1,6909
5	1,0568	1,5098	2,1137
6	1,2682	1,8117	2,5364
7	1,4796	2,1137	2,9591
8	1,6909	2,4156	3,3819

Дані таблиці 4 свідчать про те, що для сіток типу MULTINIT залежно від їх кількості у пакеті, що становить від 4 до 6, та при значенні тиску 0,07 МПа час контактування лежить у межах $\tau = 0,84 \cdot 10^{-5} - 1,27 \cdot 10^{-5}$, а при тиску 0,14 МПа час контактування набуває значень $\tau = 1,7 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Таблиця 4 – Час контактування на сітках MULTINIT, $\text{с} \cdot 10^5$

Кількість сіток, шт.	Час контактування на сітках MULTINIT, $\tau \cdot 10^5$, с		
	0,07 МПа	0,101 МПа	0,14 МПа
4	0,8468	1,2097	1,6936
5	1,0585	1,5121	2,1169
6	1,2702	1,8145	2,5403
7	1,4819	2,1169	2,9637
8	1,6936	2,4194	3,3871

Аналізуючи дані таблиць 2–4, можна зробити висновок, що найбільший вплив на час контактування має кількість сіток у пакеті каталізатора, а також значення тиску в контактному апараті. Найкраще процес проходить при кількості сіток у пакеті, що дорівнює

8, і при надлишковому тиску, що має значення 0,14 МПа. На нашу думку, розрахований оптимальний час контактування становить $1,6 \cdot 10^{-5}$ с за температури 1193° К.

На основі експериментальних даних визначено швидкість процесу реакції утворення HCN і перебігу дифузійного процесу за першим порядком [15]:

$$\lg W = 5,632 + 1,078 \cdot \lg C_{\text{HCN}} \quad (13)$$

де W – швидкість утворення HCN;
 C – концентрація HCN, моль/м³.

Характерну графічну залежність, що відображає зміну швидкості процесу утворення ціанистого водню від концентрації його в реакційній суміші, представлено на рисунку 3.

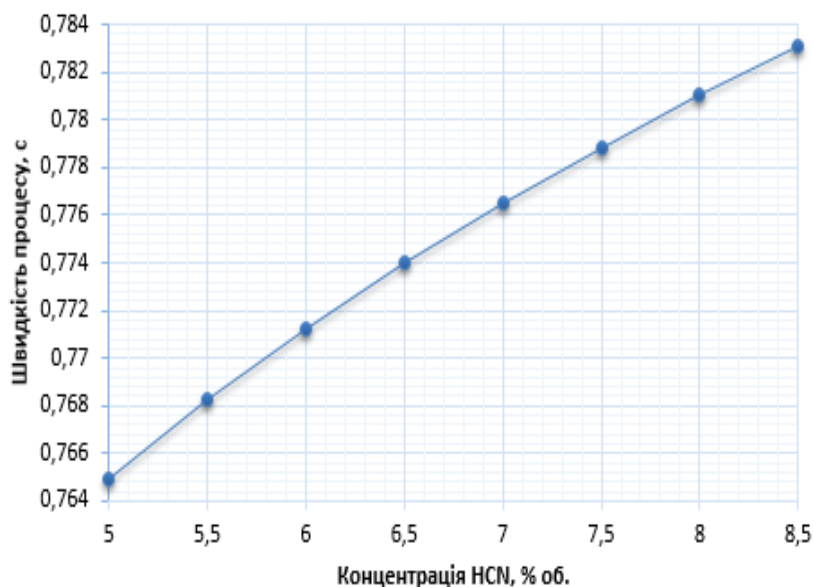


Рисунок 3 – Залежність вмісту ціанистого водню в контакт газі від швидкості потоку

Проведеними розрахунками встановлено, що концентрація ціанистого водню в реакційному газі прямо пропорційна швидкості процесу утворення HCN. Так, швидкість реакції утворення ціанистого водню на платиноїдному каталізаторі з 8 платинових сіток становить 0,75 с при об'ємній концентрації за ам'яком 10,75 % об. і температурі 920 °С.

Авторами [15] виведено залежність константи швидкості реакції окиснювального амонілізу метану від температури. На рисунку 4 наведено залежність величини константи швидкості процесу утворення ціанистого водню від температури.

Аналіз графічних даних показує пряму лінійну залежність константи швидкості процесу утворення ціанистого водню від тем-

ператури на платинових сітках у контактному апараті. Провівши розрахунки за температурою синтезу 920° С, було отримано значення константи швидкості, що становило 2,27 с⁻¹.

Висновки. Розраховано час контактування для платиноїдних сіток різноманітного плетіння в діапазоні тиску від 0,07 МПа до 0,14 МПа та сталої температури 1193° К.

Встановлено, що швидкість процесу утворення ціанистого водню на платиноїдному каталізаторі при виході HCN 7,2 % об. становить 0,77 с.

Математичними розрахунками визначено, що за температури процесу утворення ціанистого водню 880° С константа швидкості дорівнює 2,23 с⁻¹.

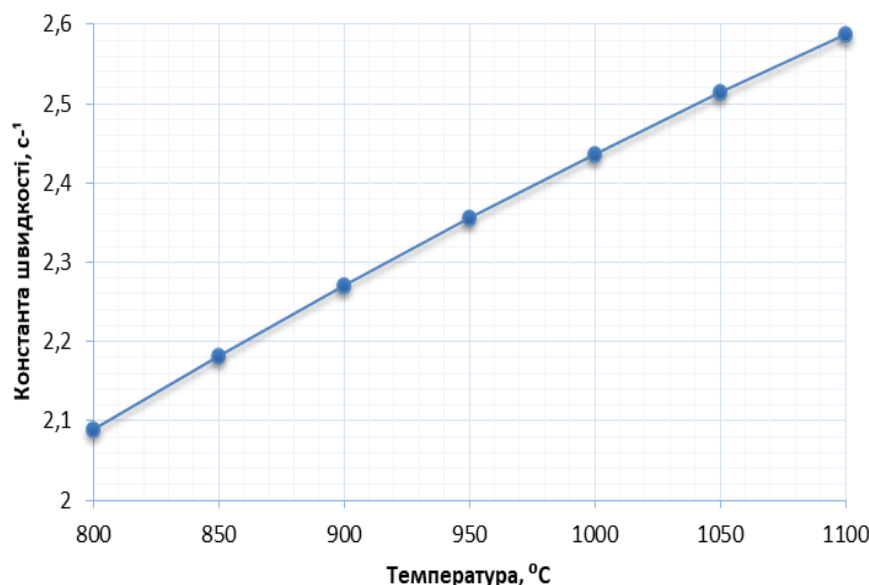


Рисунок 4 – Залежність величини константи швидкості від температури

Список використаних джерел

- [1] Л. Л. Товажнянський, О. Я. Лобойко, Г. І. Гринь, та ін., *Технологія зв'язаного азоту*. Харків: НТУ «ХП», 2007.
- [2] М. Е. Позин, *Технологія мінеральних солей*. Ленінград: Хімія, 1974.
- [3] С. І. Авина, "Пути повышения качества цианистого натрия", на *I Міжнар. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018)*: зб. тез доп., Вінниця, 2018, с. 232.
- [4] H. Dong, J. Zhao, J. Chen, Y. Wu, and B. Li, "Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 145, pp. 108-113, 2015. doi: 10.1016/j.minpro.2015.06.009
- [5] В. В. Барченков, *Технология гидрометаллургической переработки золотосодержащих флотоконцентратов с применением активных углей*. Чита: Поиск, 2004.
- [6] С. І. Авіна, Г. І. Гринь, та Т. В. Школьнікова, "Дослідження впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню", *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 39 (1315), с. 27-30, 2018. doi: 10.20998/2079-0821.2018.39.05
- [7] D. Hasenberg, and L. D. Schmidt, "HCN synthesis from CH₄, NH₃, and O₂ on clean Pt", *Journal of catalysis*, vol. 104, pp. 441-453, 1987.
- [8] Daniel A. Hickman, Marylin Huff, and Lanny D. Schmidt, "Alternative catalyst supports for HCN synthesis and NH₃ oxidation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 5, 1993.
- [9] A. G. Knapton, "The structure of catalyst gauzes J after hydrogen cyanide production", *Platinum Metals Rev.*, 22, (4), 1978.
- [10] Zhi-Pan Liu, and P. Hua, "General trends in the barriers of catalytic reactions on transition metal surfaces", *Journal of chemical physics*, vol. 115, no. 11, 2001. doi: 10.1063/1.1403006
- [11] G. Deschênes, "Project development and operation", in *Gold Ore Processing (Second Edition)*, 2016, pp. 429-445. doi: 10.1016/B978-0444-63658-4.00026-8
- [12] R. K. Asamoaha, W. Skinnera, and J. Addai-Mensah, "Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: the effect of process variables", *Hydrometallurgy*, vol. 179, pp. 79-93, 2018. doi: 10.1016/j.hydromet.2018.05.010
- [13] E. La Torre, S. Gámez, and E. Pazmiño, "Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs", in *Waste Electrical and Electronic Equip-*

- ment Recycling, 2018, pp. 115-137. doi: 10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6
- [14] С. С. Бобков, и С. К. Смирнов, *Синильная кислота*. Москва: Химия, 1970.
- [15] В. Ф. Березина, Н. А. Коскина, и Н. Т. Мешенко, "Методика расчета технологических показателей синтеза синильной кислоты", *Химическая технология*, № 6, с. 33-37, 1989.
- ### References
- [1] L. L. Tovazhnyanskiy, O. Ya. Loboyko, H. I. Grin, et al., *The technology of bound nitrogen*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2007 [in Ukrainian].
- [2] М. Е. Позин, *Mineral salt technology*. Leningrad: Khimiya, 1974 [in Russian].
- [3] S. I. Avina, "Ways to improve the quality of cyanide sodium", in *I Int. Sci. Conf. of students, postgraduates and young scientists. Chemical problems of the present (CPP-2018): abstracts coll.*, Vinnitsya, 2018, p. 232 [in Ukrainian].
- [4] H. Dong, J. Zhao, J. Chen, Y. Wu, and B. Li, "Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 145, pp. 108-113, 2015. doi: 10.1016/j.minpro.2015.06.009
- [5] V. V. Barchenkov, *Technology of hydrometallurgical processing of gold-containing flotation concentrates with the use of activated carbon*. Chita: Search, 2004 [in Russian].
- [6] S. I. Avina, H. I. Grin, and T. V. Shkolnikova, "Investigation of the effect of the composition of initial gas mixture on the formation of hydrogen cyanide", *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*, no. 39 (1315), pp. 27-30, 2018 [in Ukrainian]. doi: 10.20998 / 2079-0821.2018.39.05
- [7] D. Hasenberg, and L. D. Schmidt, "HCN synthesis from CH₄, NH₃, and O₂ on clean Pt", *J. of catalysis*, vol. 104, pp. 441-453, 1987.
- [8] Daniel A. Hickman, Marylin Huff, and Lanny D. Schmidt, "Alternative catalyst supports for HCN synthesis and NH₃ oxidation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 5, 1993.
- [9] A. G. Knapton, "The structure of catalyst gauzes J after hydrogen cyanide production", *Platinum Metals Rev.*, 22, (4), 1978.
- [10] Zhi-Pan Liu, and P. Hua, "General trends in the barriers of catalytic reactions on transition metal surfaces", *Journal of chemical physics*, vol. 115, no. 11, 2001. doi: 10.1063/1.1403006
- [11] G. Deschênes, "Project development and operation", in *Gold Ore Processing (Second Edition)*, 2016, pp. 429-445. doi:10.1016/B978-0-444-63658-4.00026-8
- [12] R. K. Asamoaha, W. Skinnera, and J. Addai-Mensah, "Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: the effect of process variables", *Hydrometallurgy*, vol. 179, pp. 79-93, 2018. doi: 10.1016/j.hydromet.2018.05.010
- [13] E. La Torre, S. Gámez, and E. Pazmiño, "Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs", in *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*, 2018, pp. 115-137. doi: 10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6
- [14] S. S. Bobkov, and S. K. Smirnov, *Hydrocyanic acid*. Moscow: Himiya, 1970 [in Russian].
- [15] V. F. Berezina, N. A. Koskina, and N. T. Meshenko, "Method for calculating technological indicators of hydrocyanic acid synthesis", *Khimicheskaya tekhnologiya*, no. 6, pp. 33-37, 1989 [in Russian].

S. I. Avina,
A. A. Fandeeva, *student*,
H. I. Grin

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
Kyrpychova str., 2, Kharkiv, 61000, Ukraine

RESEARCH OF THE KINETICS OF THE PROCESS OF METHANE OXIDATIVE AMMONOLYSIS

The main results of research of the kinetics of the process of methane oxidative ammonolysis are presented. Industrial production of hydrogen cyanide is the basis for the production of one of the important components for gold production – sodium cyanide. Now, the main method of production of sodium cyanide is based on the neutralization of hydrocyanic acid, obtained by catalytic synthesis of methane, ammonia and oxygen in a platinum catalyst, by alkali solution. The purpose of the investigation is to research kinetic parameters of the process of methane oxidative ammonolysis, namely to determine the dependence of contact time and reaction rate on technological parameters of the process. It is known that the content of platinized metals in the catalyst, as well as the number of nets in the package and its surface development, have the greatest influence on the process of methane oxidative ammonolysis. It is established that with the reduced content of the one of reagents in the initial gas mixture, namely NH_3 , after cyanide hydrogen synthesis reactor, a considerable amount of unreacted components of the mixture is present in contact gas. The time of the contact for platinum nets for different developed surfaces at different pressures and constant temperature of 1193 K is calculated. The number of nets in the platinum catalyst package have the greatest influence on contact time. It is proved that with increasing a linear velocity of the gas stream, the cyanide hydrogen output is increased. Based on the experimental data, the rate of the reaction of HCN formation and the flow of the diffusion process in the first order are determined. At a volumetric ammonia concentration 10,75 % vol., the rate of the reaction of cyanide hydrogen formation is 0,75 s.

Keywords: hydrogen cyanide, hydrocyanic acid, catalyst, time of the contact, rate of reaction, platinum.

УДК 66.067:661.15`2:66.081

[0000-0002-8380-3102]

А. В. Громико, к.т.н.,*доцент кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ,*

e-mail: gromyko-andru@ukr.net

[0000-0001-5287-3733]

Г. С. Столяренко, д.т.н., професор,*завідувач кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ,***М. В. Позігун, студент**

e-mail: lemax_95@ukr.net

Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18000, Україна

ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ПОГЛИНАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ПОТАШУ ВИРОБНИЦТВ АМІАКУ

На кафедрі хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету було проведено експериментальні дослідження з визначення адсорбційної здатності активованих бентонітових глин щодо поглинання із розчинів поташу смолистих речовин та корозійно активних сполук. У ході роботи встановлено, що бентонітові глини, активовані методом кислотної та лужної активації, мають достатню поглинальну здатність щодо смолистих речовин та корозійно активних сполук, щоб провести заміну активованого вугілля, що використовується для цих цілей на виробництві.

Виявлено, що найнижчим ступенем поглинання цільових компонентів розчину поташу характеризується глина кислотної активації. Глина лужної активації також поглинає в процесі адсорбції K_2CO_3 , $KHCO_3$, ДЕА та V_2O_5 , але більшою мірою, ніж глина кислотної активації. Найбільший ступінь поглинання має активоване вугілля. Цей недолік активованого вугілля викликає необхідність постійного поповнення поглинального розчину новими порціями K_2CO_3 , $KHCO_3$, ДЕА, що збільшує виробничі витрати на очищення синтез-газу від оксиду вуглецю (IV).

Ключові слова: виробництво аміаку, розчини поташу, корозія, очищення, адсорбція, активована глина.

Вступ. На сьогодні на підприємствах хімічної промисловості з виробництва аміаку у схемі синтезу, на стадії конверсії оксиду вуглецю, дуже гостро стоїть проблема очищення розчинів моноетаноламіну (МЕА) і поташних розчинів, активованих диетаноламіном (ДЕА), які застосовуються для очищення газів від діоксиду вуглецю. Тривала експлуатація таких розчинів (розчин типу «Карсол» (25-28 % $KHCO_3$ та 1,8 % диетаноламіну) та розчин типу «Бенфілд» (29-30 % $KHCO_3$ та 2,9 % диетаноламіну)) призводить до зниження їх поглинальної здатності. На стадії високотемпературної регенерації в об'ємі розчинів проходять побічні процеси термічного розкладання диетаноламіну, в результаті чого утворюються смолисті речовини та корозійно активні з'єднання, для видалення яких у технологічну схему вводять додаткову стадію фільтрації розчинів на вугільних фільтрах.

На виробництвах аміаку для очищення газу від CO_2 застосовують розчини етаноламінів (аміноспиртів), які мають лужні властивос-

ті і при взаємодії з кислотами утворюють солі [1]. Зазвичай використовують водні розчини моноетаноламіну $CH_2OH-CH_2-NH_2$, діетаноламіну $(CH_2OH-CH_2)_2NH$ і триетаноламіну $(CH_2OH-CH_2)_3N$. Найбільш сильною основою серед етаноламінів є моноетаноламін, який знайшов широке застосування в промисловості для очищення газів.

Поглиналина здатність абсорбенту зростає зі зниженням температури і підвищенням тиску. При підвищенні температури і зниженні тиску рівновага хімічних реакцій, що проходять при абсорбції, зсувається вліво. На цьому ґрунтується регенерація розчинів етаноламінів, насичених кислими газами при абсорбції. Насичений розчин нагрівають, при цьому відбувається розкладання хімічних сполук і десорбція кислих газів з розчину, супроводжувана також випаровуванням з розчину води. В процесі етаноламінового очищення газу від CO_2 проходять також побічні реакції, що викликають незворотні зміни складу розчину, які знижують його поглинальну здатність і призво-

дять до втрат аміну. Розчини етаноламінів викликають корозійне руйнування обладнання в певних умовах, особливо при високих ступенях насичення кислими газами.

За останній час процес моноетаноламінового очищення фізично і морально застарів. Актуальним стало завдання створення нового абсорбенту, який характеризується меншою деградацією і корозійною активністю розчину, а також вимагає менших енерговитрат для його декарбонізації [2].

Одним із поширених методів вирішення цих завдань у світовій практиці є заміна моноетаноламіну (МЕА) на метилдіетаноламін (МДЕА). Відомо, що реакційна здатність азотовмісних груп у первинних алканоламінах, таких як МЕА, вища, ніж у вторинних алканоламінах, таких як діетаноламін (ДЕА), і третинних алканоламінах, таких як триетаноламін (ТЕА) і метилдіетаноламін (МДЕА). Наявність третьої ОН-групи в молекулі ТЕА послаблює реакційну здатність азотовмісних груп, тому МДЕА має дещо вищу поглинальну здатність, ніж ТЕА.

Розчини МДЕА легше регенеруються, швидкість корозії і деградації розчину менша, ніж у МЕА. З другого боку, кінетика абсорбції CO_2 розчинами МДЕА не забезпечує необхідний ступінь очищення синтез-газу. Цей недолік компенсують добавкою різних активаторів, найчастіше вторинних і первинних алканоламінів [3].

МДЕА (третинний амін) порівняно з МЕА (первинний амін) має меншу корозійну активність, що дає змогу застосовувати на стадії абсорбції більш концентровані водні розчини МДЕА (30-50 % мас.) порівняно з МЕА (12-18 %).

Нині значного поширення набуло очищення газу від CO_2 гарячими розчинами карбонатів, активованими різними добавками.

Методи очищення газів гарячим розчином поташу [4] базуються, насамперед, на зростанні розчинності солей у воді при збільшенні температури, тому для очищення можуть бути використані більш концентровані розчини. Оскільки розчинність солей калію у воді вища розчинності солей натрію, для абсорбції застосовують розчини поташу.

Важливою перевагою процесу абсорбції при високих температурах є значне збільшення швидкості гідратації двоокису вуглецю і, отже, швидкості абсорбції в цілому. Ці фізико-хімічні особливості дали можливість здійс-

нити такий процес очищення, в якому абсорбція і регенерація проходять майже при однакових температурах, причому абсорбція проходить при підвищеному тиску, а регенерація – при тиску, близькому до атмосферного.

Теплота розчинення CO_2 в поташних розчинах приблизно в 2,5 разу менша теплоти розчинення у водному розчині моноетаноламіну і дорівнює $6,04 \cdot 10^2$ кДж/кг CO_2 . Оскільки теплота розчинення визначає швидкість зниження розчинності газу при збільшенні температури, то розчинність CO_2 в розчинах K_2CO_3 в цих умовах змінюється повільніше розчинності в моноетаноламіні. Наприклад, при тиску 0,71 МПа і підвищенні температури від 65,6 °С до 132,2 °С розчинність двоокису вуглецю в 30 %-му розчині K_2CO_3 зменшується лише в 1,6 разу. Таке зниження розчинності CO_2 компенсується збільшенням концентрації K_2CO_3 [5].

Автори відзначають ряд позитивних особливостей процесу очищення газу від CO_2 гарячим розчином поташу, що дають змогу істотно знизити витрати тепла на виробництві. При моноетаноламіновому очищенні приблизно 40-60 % тепла витрачається на підігрів розчину внаслідок недорекуперації в теплообмінниках. При очищенні гарячим розчином поташу ця стаття витрат значною мірою (при грубому очищенні – повністю) відпадає.

Крім того, при моноетаноламіновому очищенні 25-30 % тепла витрачається на розкладання сполук моноетаноламіну з двоокисом вуглецю. При поташевому очищенні, як зазначено вище, ця величина зменшується в 2,5 разу, тому пар витрачається в основному лише на віддування CO_2 в десорбері, а також на покриття теплових втрат в навколишнє середовище.

Крім економії пари, очищення гарячим розчином поташу має й інші переваги. Процеси абсорбційного очищення зазвичай пов'язані з необхідністю охолодження конвертованого газу, який в подальшому знову повинен нагріватися (наприклад при подальшому метануванні), тому в разі очищення поташним розчином зменшується витрата води на охолодження конвертованого газу, а також частково відпадають її витрати на охолодження розчинника. Крім того, знижуються витрати на абсорбент (порівняно з моноетаноламіновим очищенням). Капітальні витрати знижуються головним чином за рахунок зменшення поверхні теплообмінної апаратури.

Процес гарячого поташевого очищення має також серйозні недоліки. Основний з них – сильна корозія обладнання. Як інгібітор корозії застосовують біхромат калію, який додається у кількості 3 г/л. При наявності в газі сірководню витрати інгібітора значно зростають внаслідок взаємодії з ним. Таким чином, незважаючи на принципову можливість одночасного очищення газу від сірководню і двоокису вуглецю, практично процес застосований тільки для відмивання CO_2 . Великі труднощі викликає також ерозія обладнання (особливо насосів) при пересиченні розчину внаслідок випадання солей заліза та ін. Для боротьби з ерозією розчин фільтрують, а засувки промивають конденсатом, приєднуючи його потім до розчину.

На деяких виробництвах як поглинальні розчини використовують гарячі розчини поташу, активовані діетаноламіном (ДЕА). До таких розчинів відносяться «Бенфілд», «Карсол». У розчині «Карсол» абсорбентом є 25-28 %-й розчин поташу, вміст ДЕА в ньому становить близько 1,8 %. Крім того, в розчин додають інгібітор корозії – оксид ванадію (V) (0,4 %) і антиспінювач (різні силіконові масла). Розчин «Бенфілд» відрізняється від розчину «Карсол» в основному більшою концентрацією K_2CO_3 і ДЕА. Перевагою розчинів «Карсол» і «Бенфілд» є відносно низькі витрати тепла (близько 5,45 МДж/м³ CO_2) без урахування тепла гарячого конвертованого газу, що надходить в абсорбер, а також малі витрати на теплообмінні поверхні внаслідок близькості температур абсорбції і регенерації.

Розчинність CO_2 в поташ-діетаноламінових розчинах, а також тиск парів води над цими розчинами вивчені при температурі від 60 °C до 120 °C, тиску до 0,811 МПа, концентраціях K_2CO_3 від 20 % до 30 % і ДЕА від 1,5 % до 10 % [5].

Авторами було досліджено вплив концентрації K_2CO_3 на поглинальну здатність розчину при 100 °C і концентрації ДЕА, що дорівнює 5 % (0,5 моль/л). Результати дослідження показали, що розчинність CO_2 (в моль/моль K_2CO_3 + ДЕА) дещо зменшується при збільшенні концентрації K_2CO_3 [6].

Дослідження швидкості абсорбції CO_2 гарячими розчинами поташу з добавками ДЕА в апараті з мішалкою показало, що прискорююча дія ДЕА, як правило, є невеликою. Так, при вмісті близько 4 % ДЕА коефіцієнт прискорення при малих ступенях карбонізації

не перевищує 1,5. Однак він зростає до 2 при високих ступенях насичення (тобто в умовах низу абсорбера), коли абсолютне значення коефіцієнта масопередачі є малим. В умовах верху абсорбера, очевидно, головну роль відіграє зниження парціального тиску CO_2 над розчином при додаванні ДЕА, тобто можливість більш тонкого очищення [7, 8].

Однак цей метод має ряд недоліків. Так, при порівнянні з процесом МЕА-ГІАП встановлено, що витрата тепла в удосконаленому процесі МЕА-очищення трохи нижча, ніж у розчині «Карсол», й істотно (майже удвічі) знижується циркуляція розчину.

Тривала експлуатація таких розчинів (розчин типу «Карсол» (25-28 % KHCO_3 та 1,8 % ДЕА) та розчин типу «Бенфілд» (29-30 % KHCO_3 та 2,9 % ДЕА)) призводить до зниження їх поглинальної здатності. На стадії високо-температурної регенерації в об'ємі розчинів проходять побічні процеси термічного розкладання ДЕА, в результаті чого утворюються смолисті речовини та корозійно активні з'єднання, для видалення яких в технологічну схему вводять додаткову стадію фільтрації розчинів на вугільних фільтрах. Використання вугільних сорбентів потребує їх частішої регенерації гострим паром та призводить до безповоротних втрат ДЕА і додаткових матеріальних затрат на заміну активованого вугілля. Заміна ж самих розчинів ускладнюється тим, що вони містять як інгібітор корозії таку токсичну речовину, як V_2O_5 , що важко утилізується [9].

Деякі автори пропонують спростити технологію регенерації розчинів поташу «Карсол» і «Бенфілд» і знизити експлуатаційні та матеріальні витрати на очищення розчинів поташу від смолистих та корозійно активних речовин шляхом заміни в технологічній схемі вугільного адсорбера на мембранну установку, а як мембрани використати полімерні ацетатцелюлозні мембрани, що ущільнюються під тиском, типу МГА – мембрана гіперфільтраційна ацетатцелюлозна для зворотного осмосу або типу УАМ – ультрафільтраційна ацетатцелюлозна мембрана. Однак експлуатація ацетатцелюлозних мембран вимагає їх частішої заміни або регенерації, оскільки пори забиваються високомолекулярними смолистими речовинами, що ускладнює експлуатацію обладнання технологічної схеми процесу очищення газу гарячим розчином K_2CO_3 , активованим ДЕА, та підвищує затрати на її обслуговування [10].

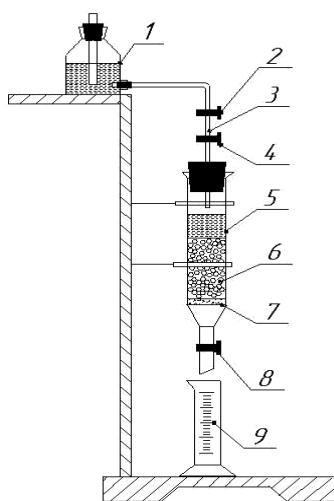
Метою роботи є проведення досліджень процесів адсорбції активованими природними сорбентами, а саме монтморилонітом, смолистих та корозійно активних речовин з розчинів поташу, активованих диетаноламіном, і розробка рекомендацій по заміні активованого вугілля на стадії регенерації розчинів поташу на активовані природні сорбенти.

Матеріали та методи дослідження. Як об'єкт дослідження використовували поглинальні поташні розчини виробництва аміаку ПАТ «Азот» м. Черкаси з вмістом смолистих речовин у розчині $44,375 \text{ г/дм}^3$ та мурашиної кислоти $0,018 \text{ г/дм}^3$.

Як адсорбенти використовувались бентонітові глини в комбінації III+IV шар кислотної активації та II+IV шар лужної активації.

Вимірювання вмісту смолистих речовин у розчинах поташу проводилося оптичним методом з використанням однопроменевого спектрофотометра Ulab 102 з діапазоном довжин хвиль 325-1000 нм. Вимірювання масової концентрації карбонатів (бікарбонатів) калію, диетаноламіну, масової частки п'ятивалентного ванадію в розчині поташу проводилося методом титрування з використанням титратора автоматичного TitroLine® 5000.

Дослідження проводилися в лабораторних умовах на установці, схему якої зображено на рисунку 1.



1 – склянка з розчином поташу; 2, 4 – запірний кран; 3 – з'єднувальна трубка;
5 – адсорбційна колонка; 6 – активована глина; 7 – пориста скляна пластинка;
8 – нижній кран; 9 – мірний циліндр

Рисунок 1 – Лабораторна адсорбційна установка

Установка складається з ємкості для подачі розчину поташу об'ємом 5 дм^3 (1), запірних кранів (2, 4), які призначені для регулювання кількості розчину, що подається в адсорбційну колонку (5). Колонка завантажена активованою глиною (6). Для регулювання швидкості пропускання розчину поташу через адсорбційну колонку в її нижній частині поставлено кран (8). Мірний циліндр (9) призначено для визначення кількості очищеного розчину поташу, що пройшов через адсорбційну колонку.

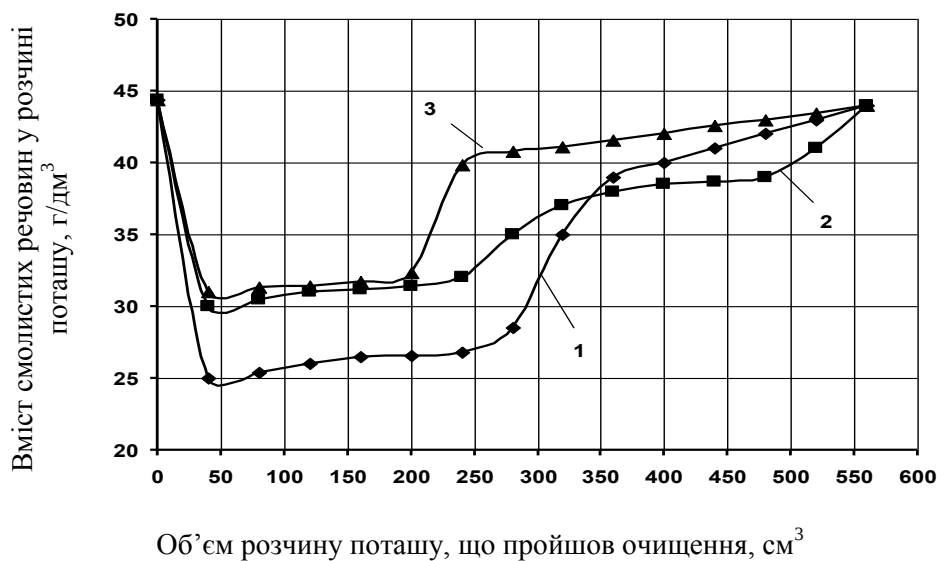
Результати та їх обговорення. Першим етапом досліджень було перевірити адсорбційну здатність активованих глин щодо поглинання із розчинів поташу смолистих речовин та мурашиної кислоти, що утворю-

ються в їх об'ємі під час високотемпературної регенерації.

В адсорбційну колонку насипали глину, що пройшла відповідну активацію, та заливали розчин поташу об'ємом 40 см^3 .

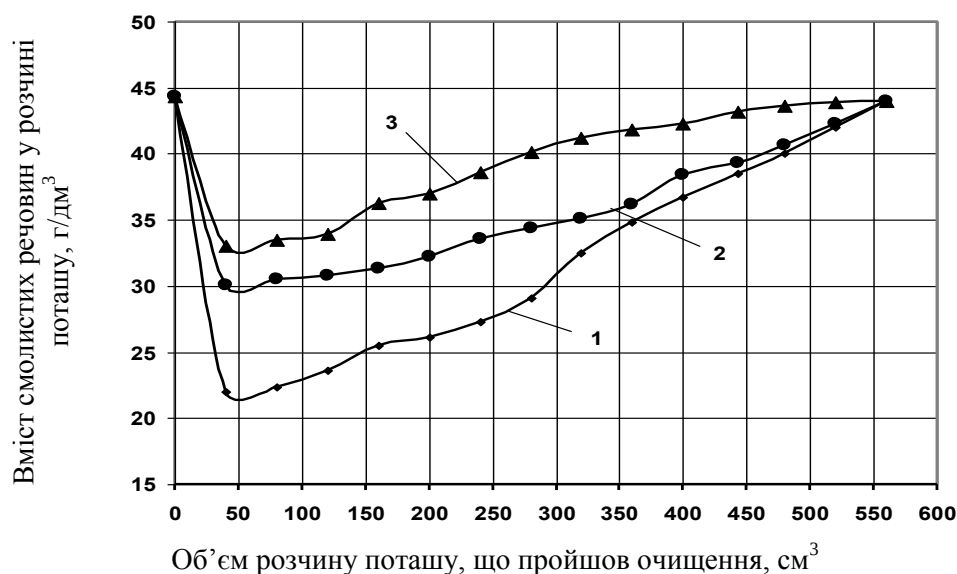
Встановлювали швидкості проходження 6, 12, $18 \text{ см}^3/\text{хв}$. Після проходження проби крізь шар глини відбирали потрібну кількість розчину для аналізу. Експеримент проводили доти, доки відносний вміст смоли та концентрація мурашиної кислоти в розчині поташу після колонки не досягали такого ж значення, що й у розчині, взятому для очищення.

Одержані графічні залежності динаміки зміни концентрації смолистих речовин у розчинах поташу при різних об'ємних швидкостях їх проходження через адсорбційну колонку зображено на рисунках 2 та 3.



1 – об'ємна швидкість проходження 6 см³/хв.; 2 – об'ємна швидкість проходження 12 см³/хв.;
3 – об'ємна швидкість проходження 18 см³/хв.

Рисунок 2 – Динаміка зміни концентрації смолистих речовин в розчинах поташу при різних об'ємних швидкостях їх проходження через адсорбційну колонку (III+IV шар бентонітової глини, кислотна активація)



1 – об'ємна швидкість проходження 6 см³/хв.; 2 – об'ємна швидкість проходження 12 см³/хв.;
3 – об'ємна швидкість проходження 18 см³/хв.

Рисунок 3 – Динаміка зміни концентрації смолистих речовин в розчинах поташу при різних об'ємних швидкостях їх проходження через адсорбційну колонку (II+IV шар бентонітової глини, лужна активація)

Як видно з графічних залежностей (рисунки 2, 3), об'єм розчину поташу, пропущений через адсорбційну колонку, за якого досягається максимальний ступінь очищення від смолистих речовин при всіх швидкостях про-

ходження для заданої експериментом кількості активованого адсорбенту, – 40 см³.

За заданий час поглинається 0,138 г смолистих речовин на 1 г адсорбенту при швидкості проходження 6 см³/хв., 0,1 г смо-

листих речовин на 1 г адсорбенту при швидкості проходження $12 \text{ см}^3/\text{хв.}$ та $0,096 \text{ г}$ смолистих речовин при швидкості проходження $18 \text{ см}^3/\text{хв.}$ Отримані дані свідчать про те, що час контакту адсорбенту з розчином поташу відіграє ключову роль та знижує кількість поглинених смолистих речовин з розчину поташу при збільшенні в 2-3 рази швидкості його пропускання через шар адсорбенту в середньому в 1,7 разу. Тобто з метою забезпечення оптимального часу контакту процес необхідно вести при сталій швидкості пропускання розчину поташу через шар активованої глини – $0,036 \text{ м}^3/\text{год.}$

В подальшому концентрація смолистих речовин у розчині поташу після очищення плавно зростає до вмісту їх в адсорбенті $0,785 \text{ г/г}$ і починає зростати при всіх швидкостях пропускання до настання стану «проскакування», що відповідає теорії фізичної адсорбції. Дослідний час захисної дії адсорбенту при оптимальній швидкості пропускання становить 20 хв. за умови завантаження колонки 140 г активованої глини.

Згідно з дослідними даними питома адсорбційна здатність активованої глини становить $0,895 \text{ г}$ смолистих речовин на 1 г адсорбенту.

Процес адсорбційного поглинання смолистих речовин бентонітовими глинами II+IV шару, активованими методом лужної активації, зображено на рисунку 3.

Спостерігається подібність динаміки поглинання смолистих речовин із розчинів поташу порівняно з адсорбцією на бентонітовій глині, активованій методом кислотної активації. Максимальний ступінь очищення від смолистих речовин при всіх швидкостях проходження для заданої кількості активованого адсорбенту становить 40 см^3 .

За заданий час поглинається $0,16 \text{ г}$ смолистих речовин на 1 г адсорбенту при швидкості проходження $6 \text{ см}^3/\text{хв.}$, $0,1 \text{ г}$ смолистих речовин на 1 г адсорбенту при швидкості проходження $12 \text{ см}^3/\text{хв.}$ та $0,08 \text{ г}$ смолистих речовин при швидкості проходження $18 \text{ см}^3/\text{хв.}$ Отримані дані свідчать про те, що час контакту адсорбенту з розчином поташу також відіграє ключову роль та знижує кількість поглинених смолистих речовин з розчину поташу при збільшенні в 2-3 рази швидкості його пропускання через шар адсорбенту в середньому в 1,8 разу. Тобто з метою забезпечення оптимального часу контакту процес не-

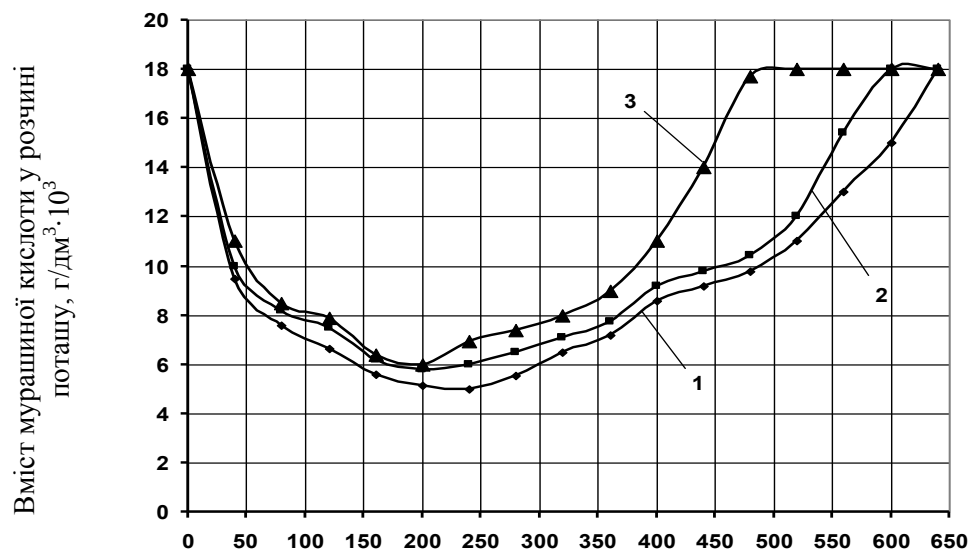
обхідно вести при сталій швидкості пропускання розчину поташу через шар активованої глини – $0,036 \text{ м}^3/\text{год.}$

В подальшому концентрація смолистих речовин у розчині поташу після очищення рівномірно зростає. Порівняно з активованою глиною методом кислотної активації при проходженні 240 см^3 розчину поташу через глину, активовану методом лужної активації, кількість поглинених смолистих речовин адсорбентом становить $0,853 \text{ г/г}$. Цей показник для глини лужної активації вищий на $8,7 \%$ порівняно з тим же показником для глини кислотної активації. В подальшому процес адсорбції проходить за більш сталого зниження ступеня очищення до настання стану «проскакування» при тій же кількості пройденного розчину поташу, що пройшов через адсорбційну колонку – 560 см^3 . Дослідний час захисної дії адсорбенту при оптимальній швидкості пропускання становить 20 хв. за умови завантаження колонки 140 г активованої глини.

Встановлена дослідним шляхом питома адсорбційна ємність активованої глини становить $0,985 \text{ г}$ смолистих речовин на 1 г адсорбенту.

Завданням наступного етапу дослідження було визначення ступеня адсорбції мурашиної кислоти з розчину поташу активованими бентонітовими глинами. Одержані графічні залежності динаміки зміни концентрації мурашиної кислоти в розчинах поташу при різних об'ємних швидкостях їх проходження через адсорбційну колонку зображено на рисунках 4 та 5.

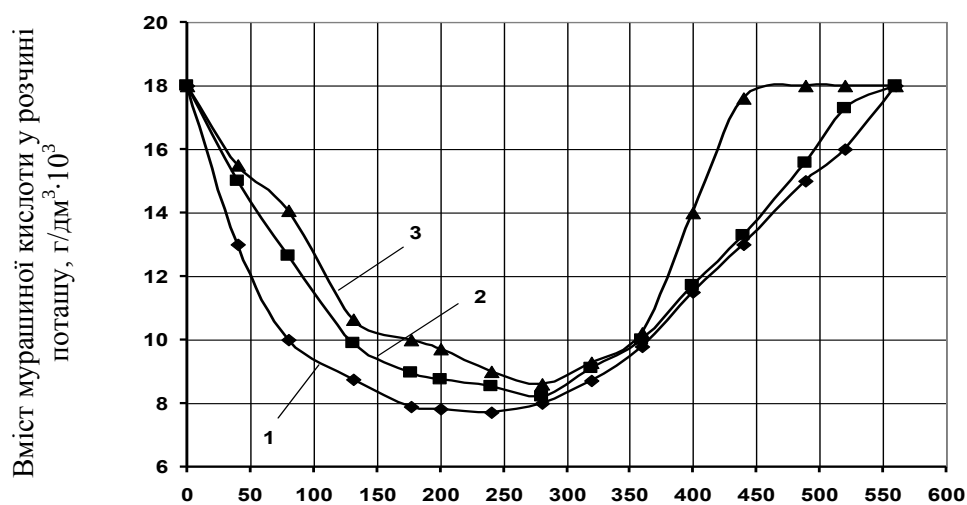
Згідно з отриманими дослідними даними (рисунок 4) оптимальний ступінь очищення від мурашиної кислоти спостерігається при пропусканні через адсорбційну колонку від 40 до 400 см^3 розчину поташу. За цей час формується фронт адсорбції, а максимальний ступінь адсорбції відповідає кількості пропущеного через адсорбент розчину поташу 240 см^3 , тобто кількість поглиненої мурашиної кислоти адсорбентом на цей момент становить $0,49 \text{ мг/г}$ адсорбенту при швидкості пропускання $6 \text{ см}^3/\text{хв.}$, $0,378 \text{ мг/г}$ адсорбенту при швидкості пропускання $12 \text{ см}^3/\text{хв.}$ та $0,437 \text{ мг/г}$ адсорбенту при швидкості пропускання $18 \text{ см}^3/\text{хв.}$ Можна констатувати, що оптимальною швидкістю пропускання розчину поташу через шар активованої глини для заданих умов проведення процесу є $6 \text{ см}^3/\text{хв.}$



Об'єм розчину поташу, що пройшов очищення, см^3

1 – об'ємна швидкість проходження 6 $\text{см}^3/\text{хв.}$; 2 – об'ємна швидкість проходження 12 $\text{см}^3/\text{хв.}$;
3 – об'ємна швидкість проходження 18 $\text{см}^3/\text{хв.}$

Рисунок 4 – Динаміка зміни концентрації мурашиної кислоти в розчинах поташу при різних об'ємних швидкостях їх проходження через адсорбційну колонку (III+IV шар бентонітової глини, кислотна активація)



Об'єм розчину поташу, що пройшов очищення, см^3

1 – об'ємна швидкість протікання 6 $\text{см}^3/\text{хв.}$; 2 – об'ємна швидкість протікання 12 $\text{см}^3/\text{хв.}$;
3 – об'ємна швидкість протікання 18 $\text{см}^3/\text{хв.}$

Рисунок 5 – Динаміка зміни концентрації мурашиної кислоти в розчинах поташу при різних об'ємних швидкостях їх проходження через адсорбційну колонку (II+IV шар бентонітової глини, лужна активація)

Згідно з отриманими дослідними даними (рисунок 4) оптимальний ступінь очищення від мурашиної кислоти спостерігається при пропусканні через адсорбційну колонку від 40

до 400 см^3 розчину поташу. За цей час формується фронт адсорбції, а максимальний ступінь адсорбції відповідає кількості пропущеного через адсорбент розчину поташу 240 см^3 ,

тобто кількість поглиненої мурашиної кислоти адсорбентом на заданий момент становить 0,49 мг/г адсорбенту при швидкості пропускання 6 см³/хв., 0,378 мг/г адсорбенту при швидкості пропускання 12 см³/хв. та 0,437 мг/г адсорбенту при швидкості пропускання 18 см³/хв. Можна констатувати, що оптимальною швидкістю пропускання розчину поташу через шар активованої глини для заданих умов проведення процесу є 6 см³/хв.

Отже дослідний час захисної дії адсорбенту при оптимальній швидкості пропускання становить 67 хв. за умови завантаження колонки 140 г активованої глини.

В подальшому адсорбційна здатність активованої глини швидко знижується, що свідчить про насичення адсорбенту мурашиною кислотою. Так, для швидкості пропускання 6 см³/хв. точка «проскакування» досягається при проходженні через адсорбент 640 см³ розчину поташу, для швидкості пропускання 12 см³/хв. точка «проскакування» досягається при проходженні через адсорбент 600 см³ розчину поташу, а для швидкості пропускання 18 см³/хв. точка «проскакування» досягається вже при проходженні через адсорбент 560 см³ розчину поташу.

Згідно з дослідними даними питома адсорбційна ємність активованої глини становить 0,867 мг мурашиної кислоти на 1 г адсорбенту.

Дослідні дані (рисунок 5) свідчать про те, що оптимальний ступінь очищення від мурашиної кислоти на активованій глині спостерігається при пропусканні через адсорбційну колонку від 40 до 440 см³ розчину поташу. Після формування фронту адсорбції максимальний ступінь адсорбції відповідає кількості пропущеного через адсорбент розчину поташу 240 см³ при швидкості пропускання 6 см³/хв. (кількість поглиненої мурашиної кислоти адсорбентом на цей момент становить 0,378 мг/г адсорбенту) та кількості пропущеного через адсорбент розчину поташу 280 см³ при швидкості пропускання 12 см³/хв. і 18 см³/хв. (кількість поглиненої мурашиної кислоти адсорбентом на цей момент становить 0,385 мг/г та 0,341 мг/г адсорбенту відповідно).

Хоча кількість поглиненої мурашиної кислоти адсорбентом при швидкості пропускання 12 см³/хв. більша, ніж при швидкості пропускання 6 см³/хв., але ж і об'єм пропущеного розчину поташу також більший. Тобто

можна зробити висновок, що оптимальною швидкістю пропускання розчину поташу через шар активованої глини для заданих умов проведення процесу є 6 см³/хв.

Отже, дослідний час захисної дії адсорбенту при оптимальній швидкості пропускання становить 20 хв. за умови завантаження колонки 140 г активованої глини.

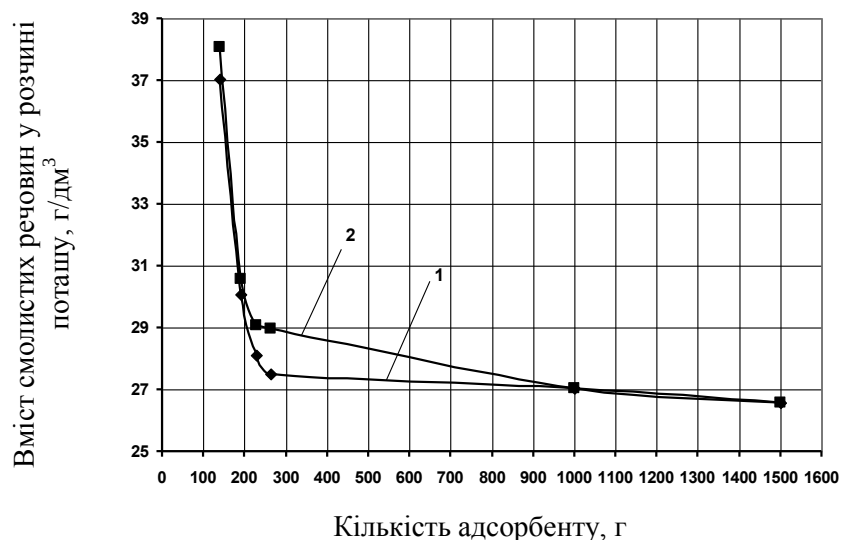
В подальшому адсорбційна здатність активованої глини швидко знижується, що свідчить про насичення адсорбенту мурашиною кислотою. Так, для швидкості пропускання 6 см³/хв. точка «проскакування» досягається при проходженні через адсорбент 560 см³ розчину поташу, для швидкості пропускання 12 см³/хв. точка «проскакування» досягається при проходженні через адсорбент 560 см³ розчину поташу, а для швидкості пропускання 18 см³/хв. точка «проскакування» досягається вже при проходженні через адсорбент 440 см³ розчину поташу. Останній результат пояснюється недостатнім часом контакту розчину поташу з адсорбентом.

Згідно з дослідними даними питома адсорбційна ємність активованої глини становить 0,689 мг мурашиної кислоти на 1 г адсорбенту.

З метою пошуку оптимальної кількості адсорбенту в адсорбційну колонку по черзі завантажували глину, що пройшла кислотну або лужну активацію, відповідно 140 г; 190 г; 243 г; 263 г; 1000 г та 1500 г. В кожному з цих колонок наливали розчин поташу об'ємом 500 см³. Пропускали розчин через адсорбційну колонку і визначали ступінь очищення від смолистих сполук.

Результати досліджень зображено у вигляді графічної залежності на рисунку 6.

Згідно з отриманими дослідними даними до величини співвідношення розчин поташу: адсорбент 1:1,9 спостерігається значне зниження вмісту смол в очищеному розчині поташу, де відзначається значне зростання ступеня очищення. Подальша зміна цього співвідношення до 3:1 дає найбільше зниження вмісту смол в очищеному розчині поташу. Але це більш ніж у 6 разів збільшує кількість адсорбенту в процесі очищення, що може призвести до збільшення собівартості очисного процесу. Тобто оптимальним співвідношенням розчин поташу : адсорбент можна вважати 1:2.



1 – глина III+IV шару, кислотна активація; 2 – глина II+IV шару, лужна активація

Рисунок 6 – Динаміка зміни концентрації смолистих речовин у розчинах поташу при різній кількості адсорбенту

Під час очищення на активованих глинах розчинів поташу було також перевірено ступінь поглинання таких сполук із розчинів

поташу, як K_2CO_3 , $KHCO_3$, діетаноламін (ДЕА) та V_2O_5 різними видами сорбентів.

Дані досліджень зведено в таблицю 1.

Таблиця 1 – Результати очищення розчину поташу на активованих глинах

№	Адсорбент	Аналізована речовина	Вихідна концентрація, %	Концентрація в очищеному розчині, %	Ступінь поглинання, %
1	II+IV шар, лужна активація	K_2CO_3	17.12	16.72	2.33
		$KHCO_3$	17.26	17.03	1.33
		ДЕА	2.414	2.182	9.61
		V_2O_5	0.4486	0.4485	0.022
2	III+IV шар, кислотна активація	K_2CO_3	17.12	17.01	0.64
		$KHCO_3$	17.26	17.08	1.04
		ДЕА	2.414	2.196	9.03
		V_2O_5	0.4486	0.4484	0.044
3	Активоване вугілля	K_2CO_3	17.12	16.34	4.55
		$KHCO_3$	17.26	17.02	1.39
		ДЕА	2.414	2.108	12.68
		V_2O_5	0.4486	0.4479	0.15

Як видно з отриманих даних, найнижчим ступенем поглинання цільових компонентів розчину поташу є глина кислотної активації. Глина лужної активації також поглинає в процесі адсорбції K_2CO_3 , $KHCO_3$, ДЕА та V_2O_5 , але меншою мірою, ніж глина кислотної активації.

Найбільший ступінь поглинання має активоване вугілля. Цей недолік активованого вугілля викликає необхідність постійного поповнення поглинального розчину новими порціями K_2CO_3 , $KHCO_3$, ДЕА.

Висновки. В ході проведених експериментальних досліджень по очищенню розчинів поташу від смолистих сполук та мурашиної кислоти на активованих бентонітових глинах методом кислотної активації отримано наступні експериментальні дані:

– процес очищення необхідно вести при сталій швидкості пропускання розчину поташу через шар активованої глини – 0,036 м³/год.;

– визначено адсорбційну здатність активованої глини при максимальному ступені

очищення, який становить 0,785 г смолистих речовин на 1 г адсорбенту та 0,49 мг мурашиної кислоти на 1 г адсорбенту;

– визначено експериментальний час захисної дії адсорбенту, який становить 2 год. для 1 кг адсорбенту.

Очищення розчинів поташу від смолистих сполук та мурашиної кислоти на активованих бентонітових глинах методом лужної активації дало наступні результати:

– з'ясовано, що процес очищення необхідно вести при сталій швидкості пропускання розчину поташу через шар активованої глини – 0,036 м³/год.;

– визначено адсорбційну здатність активованої глини при максимальному ступені очищення, який становить 0,853 г смолистих речовин на 1 г адсорбенту та 0,378 мг мурашиної кислоти на 1 г адсорбенту;

– визначено експериментальний час захисної дії адсорбенту, який становить 2 год. для 1 кг адсорбенту.

Експериментально визначено, що оптимальним співвідношенням матеріальних потоків розчин поташу : адсорбент є 1:2.

Виявлено, що найнижчим ступенем поглинання цільових компонентів розчину поташу є глина кислотної активації. Глина лужної активації також поглинає в процесі адсорбції K₂CO₃, KHCO₃, ДЕА та V₂O₅, але більшою мірою, ніж глина кислотної активації. Активоване вугілля володіє найбільшим ступенем поглинання щодо таких компонентів розчину поташу, як K₂CO₃, KHCO₃, ДЕА, що за рахунок необхідності їх поновлення підвищує виробничі витрати на очищення синтез-газу від оксиду вуглецю (IV).

Список використаних джерел

- [1] Аммиак. Вопросы технологии / под ред. Н. А. Янковского. Донецк: Новая печать, 2001.
- [2] Н. Ю. Шукин, и Н. П. Матросов. "Новые адсорбенты в очистке от CO₂", *Химическая промышленность*, № 9, с. 32-52, 2005.
- [3] А. В. Степанов, *Получение водорода и водородсодержащих газов*. Киев: Наук. думка, 1982.
- [4] Е. И. Еремин, *Основы химической термодинамики*. Москва: Высшая школа, 1974.
- [5] Е. Я. Мельников, *Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических га-*

зов. Синтез аммиака. Москва: Химия, 1986.

- [6] Ж.-Л. Пейтави, С. Капдевил, и Э. Лакамуар, "Регенеративный способ раскисления газа, содержащего CO₂, а также жидкие углеводороды, с помощью жидкого абсорбента на основе активированного метилдиэтанолamina", *Пат. РФ № 2201282* / патентообладатель Елф Эксплорасьон Продюксьон; заявл. 20.04.1999; опубл. 27.03.2003.
- [7] Т. А. Михайлова, Н. Т. Никущенко, М. И. Нагородский, В. В. Потехин, и С. А. Луговской, "Способ получения метилдиэтанолamina", *Пат. РФ № 2380354* / патентообладатель ЗАО «Химтэк Инжиниринг»; заявл. 06.05.2008; опубл. 27.01.2010.
- [8] "Способ очистки газов в производстве аммиака", *А.с. СССР № 739006*, кл. С 02 F 1/46, *Бюллетень изобретений*, № 40, 1976.
- [9] А. К. Бабченко и др., "Установка для производства аммиака", *Пат. РФ № 93290668 C 01 C 1/02*, кл. С 01 C 1/02, 1994.
- [10] Є. В. Мислюк, Н. В. Іванова, В. М. Сорич, А. В. Громико, та Г. С. Столяренко, "Спосіб регенерації розчинів поташу "Карсол" і "Бенфілд""", *Пат. України № 65306*, заявл. 10.03.2003; опубл. 15.03.2004.

References

- [1] *Ammonia. Technology issues*, N. A. Yankovsky, ed. Donetsk: Novaya pechat, 2001 [in Russian].
- [2] N. Y. Shchukin, and N. P. Matrosov, "New absorbents in CO₂ purification", *Himicheskaya promyshlennost*, no. 9, pp. 32-52, 2005 [in Russian].
- [3] A. V. Stepanov, *Production of hydrogen and hydrogen-containing gases*. Kiev: Nauk. dumka, 1982 [in Russian].
- [4] E. I. Eremin. *Fundamentals of chemical thermodynamics*. Moscow: Vysshaya shkola, 1974 [in Russian].
- [5] E. Ya. Melnikov, *Nitrogen reference book: Physico-chemical properties of gases and liquids. Production of process gases. Purification of process gases. Ammonia synthesis*. Moscow: Himiya, 1986 [in Russian].
- [6] J.-L. Peitavi, S. Capdeville, and E. Lakamuar, "Regenerative method of

- deoxidation of CO₂-containing gas, as well as liquid hydrocarbons, using liquid absorbent based on activated methyldiethanolamine", *Pat. RF no. 2201282* / patent holder Elf Explosion Producer; stated 04/20/1999; publ. 27.03.2003 [in Russian].
- [7] T. A. Mikhailova, N. T. Nikushchenko, M. I. Nagrodsky, V. V. Potekhin, and S. A. Lugovskaya, "The method of obtaining methyldiethanolamine", *Pat. RF no. 2380354* / patent holder Khimtek Engineering; stated 06.05.2008; publ. 27.01.2010 [in Russian].
- [8] "Method for gas purification in ammonia production", *USSR copyright certificate no. 739006*, cl. C 02 F 1/46, *Byulleten izobretenij*, no. 40, 1976 [in Russian].
- [9] A. K. Babchenko et al., "Installation for ammonia production", *Pat. RF no. 93290668 C 01 C 1/02*, cl. C 01 C 1/02, 1994 [in Russian].
- [10] E. V. Mislyuk, N. V. Ivanova, V. M. Soroch, A. V. Gromiko, and H. S. Stolyarenko, "Method of regeneration of potassium solutions "Carsol" and "Benfield"", *Pat. Ukraine no. 65306*, stated 10.03.2003; publ. 03/15/2004 [in Ukrainian].

A. V. Gromyko, Ph. D., associate professor,
e-mail: gromyko-andru@ukr.net,

H. S. Stolyarenko, D.Tech.Sc., professor,

M. V. Pozigun, student

e-mail: lemax_95@ukr.net

Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

USE OF NATURAL SORBENTS IN THE PROCESSES OF PURIFICATION OF ABSORBING POTASSIUM SOLUTIONS OF AMMONIA PRODUCTION

Today, the problem of purification of monoethanolamine (MEA) solutions and potassium-based, diethanolamine (DEA) activated solutions to purify gases from carbon dioxide is very acute at the enterprises of chemical industry for the production of ammonia in the synthesis scheme, at the stage of carbon monoxide conversion.

Long-term use of such solutions (Carsol solution (25-28 % of KHCO₃ and 1,8 % of diethanolamine) and Benfield solution (29-30 % of KHCO₃ and 2,9 % of diethanolamine)) leads to a decrease in their absorption capacity. At the stage of high-temperature regeneration, indirect processes of thermal diethanolamine decomposition occur in the volume of solutions, resulting in the formation of resinous substances and corrosion-active compounds, for removal of which additional stage for filtration of solutions on carbon filters is introduced into the flow chart.

Experimental studies have been conducted at the Department of Chemical Technology and Water Purification to determine the adsorption capacity of activated bentonite clays for absorption of solutions of resinous substances and corrosion-active compounds. During the work, it has been established that bentonite clays activated by acid and alkaline activation have sufficient absorption capacity for resinous substances and corrosion-active compounds to replace the activated carbon used for these production purposes.

It is revealed that the clay of acid activation is characterized by the lowest degree of absorption of the target components of the potassium solution. The clay of alkaline activation also absorbs K₂CO₃, KHCO₃, diethanolamine and V₂O₅ in the process of adsorption but to a greater extent than the clay of acid activation. Activated carbon has the highest degree of absorption. Activated carbon has the highest degree of absorption. This disadvantage of activated carbon necessitates the constant replenishment of the absorbent solution with new portions of K₂CO₃, KHCO₃, diethanolamine, which increases the production costs for purification of synthesis gas from carbon monoxide (IV).

Keywords: ammonia production, potash solutions, purification, adsorption, activated clay, corrosion.

[0000-0002-5619-7733] **І. М. Демчук**, к.т.н., асистент,
e-mail: ivannademcuk19@gmail.com

[0000-0001-5287-3733] **Г. С. Столяренко**, д.т.н., професор,
завідувач кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ,

[0000-0001-7113-9892] **В. М. Вязовик**, д.т.н., доцент

Черкаський державний технологічний університет
б-р. Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

СИНТЕЗ ГІДРАЗИНУ ЯК МЕТОД ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ

У зв'язку з наявністю «вузьких місць» в існуючих технологіях виробництва карбаміду пошук перспективних напрямів удосконалення виробництва є актуальною задачею сьогодення. У процесі синтезу карбаміду утворюється до $1,5 \text{ м}^3$ стічних вод на одну тонну продукту у вигляді конденсату сокової пари. Для очищення стоки направляють на гідроліз карбаміду з наступною десорбцією аміаку та вуглекислого газу. Сполуки зв'язаного азоту для доочищення направляють на біологічні очисні споруди, ефективність яких не перевищує 80 %. Вищезазначений спосіб очищення стоків потребує високих витрат електричної та теплової енергії. Гідроліз та десорбція конденсату сокової пари оцінюються як сучасний і найбільш перспективний спосіб утилізації стоків, який впроваджений на всіх установках синтезу карбаміду.

У роботі розглянуто новий метод утилізації азотовмісних конденсатів виробництва карбаміду шляхом їх використання як вторинної сировини для синтезу гідразину. Проведено дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі синтезу, а саме: вивчено вплив швидкості потоку реакційної суміші, що надходить в електромагнітний реактор синтезу N_2H_4 , на вихід продукту. Встановлено залежність значення ступеня перетворення азоту загального в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу гідразину. Проведено математичну обробку експериментально отриманих даних з метою встановлення оптимального режиму потоку. Підтверджено результати розрахунку математичної моделі кінетики хімічних реакцій, що ініціюються електромагнітним нагрівом, шляхом вирішення системи рівнянь Ареніуса і теплопровідності за неявною схемою. Підтверджено, що більш ефективним є циклічний нагрів. У ході досліджень встановлено, що процеси синтезу гідразину проходять у дифузійній області. Виявлено, що відсутність насосів, хоча й знижує енерговитрати установки синтезу гідразину з вторинної сировини, але при впровадженні у виробництво ускладнює процес його контролю через самовільну регуляцію швидкості відведення синтез-розчину з зони реакції, викликані ефектами внутрішнього ерліфту газом CO_2 та імплозії.

Ключові слова: гідразин, карбамід, аміак, синтез, конденсат, електромагнітний реактор.

Вступ. Ефективність очищення стічних вод на біологічних очисних спорудах від сполук зв'язаного азоту в середньому по Україні становить 77 % при середній концентрації амонійного азоту на вході 30 мг/дм^3 [1]. Таким чином, щороку в поверхневі водні об'єкти України потрапляє близько 20 000 тонн зв'язаного Нітрогену.

Карбамід виробляють з NH_3 і CO_2 через процес утворення карбамату амонію. Зазвичай використовують процеси:

а) з рециркуляцією вуглеамонійних солей у розчині або у вигляді суспензії, його ще називають синтезом з рідинним рециклом;

б) селективного вилучення газової фази одного з компонентів і роздільного повернення NH_3 і CO_2 в цикл – синтез з газовим рециклом.

Найпоширенішими є схеми з рідинним рециклом [2].

У зв'язку з наявністю «вузьких місць» в існуючих технологіях виробництва карбаміду пошук перспективних напрямів удосконалення виробництва є актуальною задачею сьогодення [3-4].

Багато робіт спрямовано на пошук способів покращення якості готового продукту (збільшення статичної та динамічної міцності гранул, зменшення гігроскопічності, змен-

шення злежування та втрати сипучості) внаслідок удосконалення грануляторів і приляторів, а також введенням домішок (наприклад, у плав вводять карбамід-формальдегідний концентрат) або обробкою гранульованого продукту кондиціонуючими домішками [5-8]. Вищезазначені фактори, безумовно, впливають на остаточну вартість продукту, але для суттєвого збільшення прибутку потрібно інтенсифікувати та раціоналізувати процес виробництва.

Відповідно до рішення Європейської економічної комісії Організації Об'єднаних Націй і Декларації про маловідходну і безвідходну технології в процесі вибору напрямку шляхів раціоналізації виробництва варто звертати увагу на вторинні ресурси – як енергетичні, так і сировинні.

Синтез карбаміду складається з шести основних технологічних стадій:

1. Підготовка сировини, в яку входить очищення CO_2 від горючих домішок та компримування.

2. Синтез карбаміду із NH_3 та CO_2 .

3. Рецикуляція.

4. Випаровування розчину карбаміду.

5. Гранулювання.

6. Очищення рідких та газових відходів (абсорбція, десорбція, гідроліз).

Раціоналізувати процес синтезу досить складно. Тому основним напрямом обрано мінімізацію енерговитрат.

Як об'єкт дослідження обрано стадію очищення рідких та газових відходів, а саме: процеси гідролізу та десорбції аміачної води – конденсату сокової пари. Стоки утворюються в конденсаторах після вакуум-випарних апаратів. У процесі випаровування відбувається концентрування новоутвореного 72 % розчину карбаміду до концентрації не менш ніж до 98 % карбаміду в плаві [9] з утворенням пари, що містить продукт та компоненти синтезу.

Саме в процесі конденсації сокової пари утворюється основна частина стічних вод виробництва карбаміду, котрі направляють на стадію гідролізу, де при підвищених температурах ($\sim 200^\circ\text{C}$) відбувається розкладання залишкового карбаміду з наступною десорбцією, яка проходить при температурі $110 \div 140^\circ\text{C}$.

Характеристику конденсату сокової пари наведено в таблиці 1. В таблиці вказано обсяги утворення конденсату сокової пари від 0,7 до $1,5 \text{ м}^3/\text{т}$ карбаміду, що в реальних умовах, при виробництві карбаміду за стріпінг-процесом

продуктивністю 330 000 т/рік перетворюється на 222 000 ~ 500 000 $\text{м}^3/\text{рік}$ рідких відходів.

У роботі [10] пораховано, що при ліквідації стадії десорбції та гідролізу можна заощадити на статті енерговитрат близько 2,4 % від собівартості карбаміду.

Цінність конденсату сокової пари обумовлена низьким вмістом розчинених металів (до 0,01 % масової частки), відсутністю органічних речовин і розчинених хлорид-, нітрат-, сульфат- та фосфат-іонів [11].

У роботах [12-14] запропоновано використовувати конденсат сокової пари як сировину для синтезу гідразину з використанням електромагнітного синтезу гідразину.

Гідразин або діамін (N_2H_4) має широкий спектр використання, ознайомитися з яким можна у роботах [15-17].

У ХХІ ст. структура споживання гідразину розподіляється таким чином: виробництво пестицидів – 40 % від загального обсягу споживання; виробництво піноутворюючих агентів – 30 %; виготовлення речовини для водопідготовки – 14 %; інші сфери застосування – 17 % [13].

Проаналізовано також інші галузі використання основних компонентів конденсату сокової пари. У роботі [18] зазначено, що карбамід може бути використано для виробництва карбамідоформальдегідних смол; для виготовлення меламіну та меламіноформальдегідних смол; для отримання органічних карбонітів (гліцеролкарбонату, етиленкарбонату); для виробництва косметичних та лікарських засобів. Проаналізувавши вищезазначені процеси, виявлено, що низькоконцентровані водні розчини, які містять і амонійний азот, використовуватися як сировина не можуть.

На сьогоднішній день виробництво гідразину та його похідних в Україні припинено. Запропоноване у роботах [12-14] раціоналізаторське рішення використання конденсату сокової пари виробництва карбаміду для синтезу гідразину, крім екологічної перспективи (зменшення азотовмісних стоків), має ще й економічні вигоди як для агрегату синтезу карбаміду, так і для виробництва гідразину внаслідок дії закону попиту.

Основною сировиною для синтезу N_2H_4 є аміак (синтез за методом Рашига з використанням гіпохлориту натрію) та карбамід (синтез за методом Хофмана) [13].

Таблиця 1 – Характеристика рідких відходів виробництва карбаміду

№ п.п.	Найменування ознаки	Показник та (чи) значення
1	Якісний та кількісний склад	концентрація NH_3 до 5 % мас.; концентрація CO_2 до 3,5 % мас.; концентрація $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до 2,5 % мас.; концентрація $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ до 0,5 % мас.; концентрація H_2O – решта
2	Теоретичний обсяг утворення конденсату сокової пари	не менше $0,33 \text{ м}^3 / 1 \text{ т карбаміду}$
3	Практичний обсяг утворення конденсату сокової пари	$0,7 \div 1,5 \text{ м}^3 / 1 \text{ т карбаміду}$
4	Стадії очищення	попереднє очищення (гідроліз і десорбція); остаточне (біологічне доочищення на установках нітри-денітрифікації)
5	Ефективність попереднього очищення від сполук зв'язаного азоту	$\sim 77 \%$
6	Ефективність остаточного очищення від сполук зв'язаного азоту	$\sim 98 \%$
7	Вартість утилізації конденсату сокової пари за умови обсягу утворення стоків на рівні $0,7 \text{ м}^3/\text{т CO}(\text{NH}_2)_2$	$\sim 130 \text{ грн (5 \$)} / 1 \text{ т карбаміду}$

У дослідженнях, що описані у роботах [11-14], встановлено можливість використання конденсатів сокової пари виробництва карбаміду, котрі в своєму складі містять суміш низькоконцентрованих розчинів амідного та амонійного азоту, в процесі синтезу N_2H_4 . Як альтернативне джерело енергії, яку потрібно надати системі, використано хвильовий реактор. У роботах експериментально доведено утворення гідразину за умов синтезу останнього зі стоків у електромагнітному реакторі синтезу.

У роботі [19] розглянуто математичну модель кінетики хімічних реакцій, що проходять під дією електромагнітного випромінювання, за рахунок розв'язання системи рівнянь Ареніуса і теплопровідності методом наближень за неявною схемою за умови прийняття базових значень інтенсивності випромінювання, теплопровідності сировини, об'ємної теплоємності та ін. За результатами розв'язання цієї системи рівнянь зроблено висновок про те, що надмірне збільшення

температури в області прореагованих речовин є небажаним і знижує вихід продукту.

Мета роботи – дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі синтезу, а саме: вивчення впливу швидкості потоку реакційної суміші, що надходить в електромагнітний реактор синтезу N_2H_4 на вихід продукту.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для проведення дослідів *використано реальні розчини*. Використання модельних розчинів ускладнене наявністю у розчиннику (H_2O) домішок – металів, особливо іонів міді. Порівняльну гістограму аналізу зразків розчинника на вміст металів, визначених за допомогою атомно-абсорбційних методів аналізу, зображено на рисунку 1.

Саме внаслідок підвищення нуклеофільності гетероатома N (α -ефекту) реакційна здатність гідразину аномально висока. Гідразин – сильний відновник. Якщо не усунути вплив домішок, буде відбуватися миттєва деструкція новоутвореного гідразину [20-22].

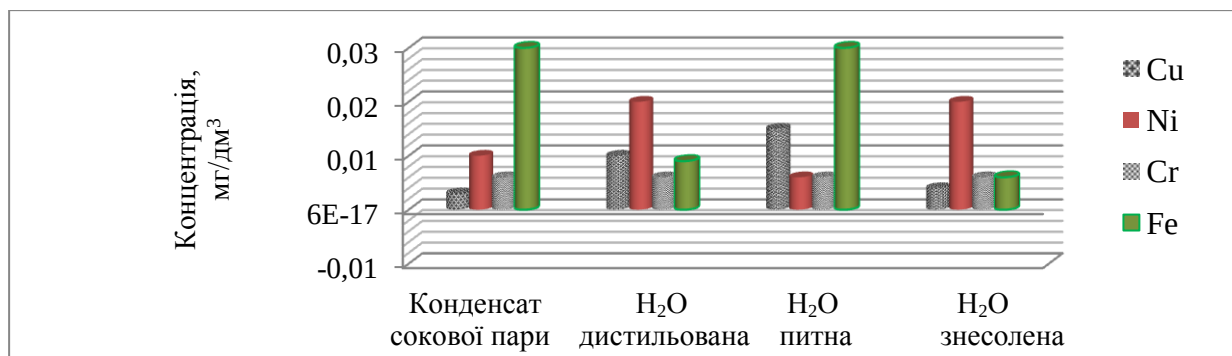


Рисунок 1 – Порівняльна гістограма вмісту металів (Cu, Ni, Cr, Fe) у зразках розчинника та стічній воді виробництва карбаміду

Методика проведення синтезу

Синтез проведено з використанням модельної установки синтезу періодичної дії. Основним обладнанням є мультимодовий електромагнітний реактор синтезу N_2H_4 об'ємом $0,1 \text{ дм}^3$. Для дозування компонентів синтезу використано напірний бак. Швидкість потоку регулюється запірною арматурою за місцем за допомогою фіксування об'ємних витрат. Всі компоненти перед подачею в реактор синтезу N_2H_4 змішуються в реакторі ідеального змішування. Блок-схема представлена на рисунку 2.

Перед початком синтезу обов'язково треба визначити кількісний склад зразка стічної води до стадії десорбції та гідролізу на вміст основних компонентів. Ця дія обумовлена детермінацією вмісту основних компонентів у сировині (NH_3 ; $CO(NH_2)_2$; $C_2H_5N_3O_2$) залежно від параметрів технологічного режиму синтезу карбаміду, а особливо стадії вакуум-випаровування.

Метод вимірювання масової частки аміаку у конденсаті сокової пари – титриметричний, ґрунтується на нейтралізації аміаку розчином соляної кислоти в присутності індикатора метилового червоного або бромфенолового синього.

Метод визначення вмісту біурету в пробі – фотокolorиметричний, ґрунтується на взаємодії біурету з лужним розчином сульфату міді з утворенням комплексної сполуки, забарвленої у синій колір, причому аміак, наявність якого заважає визначенню концентрації біурету, попередньо відганяється з ацетоном або метанолом.

Метод вимірювання масової частки карбаміду у стічній воді – титриметричний, ґрунтується на попередній мінералізації амідного Нітрогену сірчаною кислотою до аміачного Нітрогену, при подальшій взаємодії якого з формальдегідом виділяється сірчана кислота,

котра титрується розчином луку в присутності індикатора.

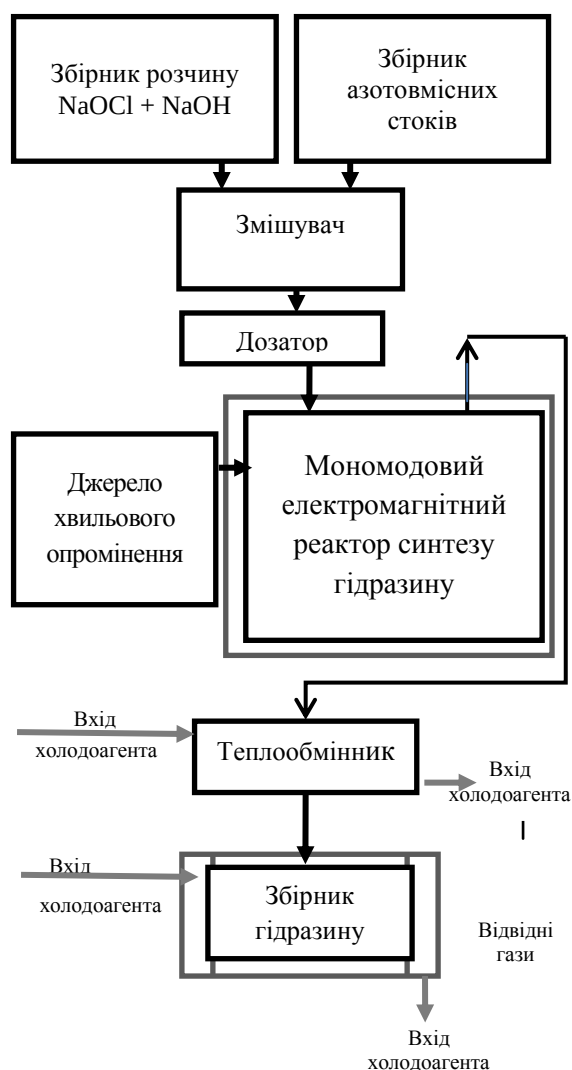


Рисунок 2 – Блок-схема синтезу гідразину

Гіпохлорит натрію, який використовується в процесі синтезу N_2H_4 , – нестійка сполука. Він легко розкладається з виділенням кисню. Перед подачею компонентів у змішувач проводиться визначення вмісту активного

хлору в NaClO . Метод визначення масової частки Cl_2 – титриметричний, ґрунтується на взаємодії йодистого калію з гіпохлоритом з наступною нейтралізацією йоду, що виділився, тіосульфатом натрію.

Для збереження оптимальних співвідношень компонентів у суміші перед змішуванням проводяться розрахунки. Також готується лужний розчин гіпохлориту натрію. Для цього в гіпохлорит додається їдкий натрій з концентрацією основного компонента (NaOH) 98,5 %.

Реактор перетворення стоків у гідразин піддається дії електромагнітних хвиль довжиною від 1 мм до 1 м (частота > 300 МГц). Мікрохвильове опромінення поглинається речовинами. Механізми нагріву речовин відрізняються від процесів конвекції чи теплопередачі, хоча ці процеси мають місце при мікрохвильовому нагріві. Під дією електромагнітного опромінення розігрів відбувається за рахунок міграції іонних ізотопів або за допомогою обертання дипольних ізотопів (дипольний поляризаційний механізм). Внаслідок вищезазначених процесів змінюється енергія основних станів молекул. Варто відзначити, що у мікрохвильовому полі електрична складова поля коливається з дуже великою швидкістю. Нагріву піддаються зазвичай полярні речовини. Сильне коливання, яке викликано циклічною переорієнтацією молекул, приводить до підвищення температури середовища.

Явище нагріву матеріалів мікрохвильовим опроміненням використовується для сушіння, прокалювання, термічного розкладання, каталізу і передачі теплоти рідким або газоподібним реагентам. У хімічній технології мікрохвильове опромінення не має великого спектра застосування. Його здебільшого застосовують для інтенсифікації енергетичного і масового обміну в процесах ректифікації, дегідрування, термічного розкладання карбонатів. Так, наприклад, електромагнітний реактор запропоновано використовувати в процесі глибокої переробки нафти і нафтопродуктів на основі технології радіаційно-хвильового крекінгу [20].

У роботі [14] встановлено, що проводити математичне моделювання процесу синтезу N_2H_4 з конденсату сокової пари з використанням електромагнітного реактора синтезу неможливо за рахунок стохастичності системи.

Оскільки конструкція розробленого апарату виключає будь-яке втручання ззовні, то регулювати швидкість відведення компонентів із зони реакції неможливо. Це явище

саморегуляції швидкості відведення компонентів синтезу із зони реакції обумовлено нерівномірністю розподілу хвильової енергії в реакційній зоні. Синтез-розчин транспортується самовільно лише у випадку досягнення заданого діапазону температур, при якому і відбувається синтез гідразину. Самовільне відведення реакційної суміші з новоутвореним гідрaziном ініціюється ефектом імплузії та ефектом внутрішнього ерліфту CO_2 , який додатково виділяється в процесі синтезу N_2H_4 . Реакційна суміш з електромагнітного реактора синтезу гідразину, проходячи теплообмінник типу «труба в трубі», охолоджується та надходить у збірник розчину N_2H_4 , де підтримується температура, не вища 20 °С.

В'язкість реакційної суміші до початку синтезу гідразину $\sim 1,8 \text{ м}^2/\text{с}$. Температура синтезу становить 93–95 °С. Співвідношенням NaClO (в перерахунок на Cl_2) до N загального = 0,47 масових часток.

Як визначальний параметр ефективності впливу швидкості подачі реакційної суміші в реактор синтезу гідразину обрано зміну концентрації гідразину у синтез-розчині, яка визначена фотометричним методом. Результати серії дослідів, що проведені для встановлення залежності виходу N_2H_4 від швидкості подачі реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу гідразину наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Значення залежності концентрації гідразину в синтез-розчині від швидкості потоку реакційної суміші, що надходить зі збірника реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу гідразину

Значення швидкості потоку реакційної суміші, що подається в реактор синтезу гідразину, $\text{м}^3/\text{год}$	Концентрація новоутвореного N_2H_4 в синтез-розчині, % масових часток
$7,92 \cdot 10^{-4}$	0,112
$14,04 \cdot 10^{-4}$	0,118
$20,52 \cdot 10^{-4}$	0,1065
$27,36 \cdot 10^{-4}$	0,1065
$57,60 \cdot 10^{-4}$	0,105
$68,40 \cdot 10^{-4}$	0,105
$82,80 \cdot 10^{-4}$	0,104
$187,20 \cdot 10^{-4}$	0,106
$244,80 \cdot 10^{-4}$	0,105
$320,40 \cdot 10^{-4}$	0,105

Проведено регресійний аналіз даних, наведених у таблиці 2, графічне вираження якого зображено на рисунку 3. Для зручності обробки даних значення швидкості потоку взяті у розмірності, не притаманній системі SI, а саме у $\text{см}^3/\text{с}$.

Після проведення апроксимації експериментально отриманих даних встановлено величину достовірності апроксимації, яка становила 0,5. Низька величина достовірності логарифмічної апроксимації пояснюється відсутністю приведення даних до спільного знаменника по значенню вмісту азоту загального в конденсаті сокової пари. Концентрація азоту коливалася в межах від 3,241 до 4,228 % масових часток.

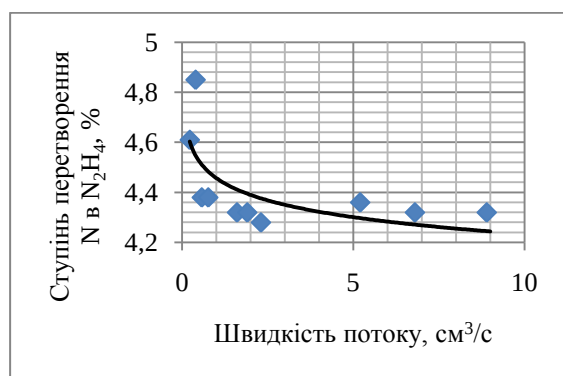


Рисунок 3 – Залежність значення ступеня перетворення азоту загального в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу гідразину

Математичне вираження значення залежності ступеня перетворення азоту загального в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу гідразину представлено рівнянням (1):

$$\text{СП} = -0,0969424 \cdot \ln(v) + 4,4566945, \quad (1)$$

де СП – ступінь перетворення азоту загального в N_2H_4 , %;

v – швидкість потоку реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу гідразину, $\text{см}^3/\text{с}$.

При дослідженні функції $\text{СП}(v)$ в заданому діапазоні швидкості потоку, який визначається межами від $3,6 \cdot 10^{-4}$ до $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{год}$ (кількість кроків наближення = 200), рівняння (1) набуває вигляду

$$\text{СП}(v) = -0,0969424/v. \quad (2)$$

В результаті дослідження цієї функції встановлено відсутність нулів функції та екстремумів.

Досліджуючи функцію, виражену рівнянням (1), за умови значення верхньої межі швидкості потоку реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу N_2H_4 , що дорівнює $7,2 \text{ м}^3/\text{год}$ при кількості кроків наближення, що дорівнює 2000, встановлено відсутність екстремумів та нулів функції.

Однак стверджувати, що збільшення швидкості потоку реакційної суміші в реактор синтезу гідразину до $7,2 \text{ м}^3/\text{год}$ не вплине на ступінь перетворення недоречно, адже математична модель дає змогу лише припустити той чи інший розвиток подій. Варто зазначити, що при збільшенні швидкості потоку зменшиться вплив мікрохвильового опромінення, а як наслідок – може суттєво знизитися температура синтезу. Відповідно до літературних даних [10-14] синтез гідразину з суміші амідного та амонійного азоту виражено ендотермічністю процесу, тому він не буде відбуватися за низьких температур. Зазначено, що реакція нейтралізації аміаку та карбаміду, які наявні в конденсатах сокової пари, гіпохлоритом натрію – екзотермічна, але її теплоти недостатньо для автотермічності процесу.

Після аналізу експериментальних досліджень зроблено наступні **висновки**:

1. За результатами математичної обробки отриманих даних, внаслідок відсутності нулів та екстремумів функції залежності ступеня перетворення азоту загального в гідразин, можна стверджувати про відсутність оптимального режиму потоку.

2. Швидкість синтезу не залежить від швидкості подачі реакційної суміші в мультимодовий електромагнітний реактор синтезу N_2H_4 .

3. Надмірне зростання швидкості подачі синтез-розчину в електромагнітний реактор синтезу (понад $2 \text{ см}^3/\text{с}$) призводить до зменшення часу перебування синтез-розчину в зоні дії хвильового опромінення і до зниження температури синтезу, що є небажаним.

4. Самовільна регуляція швидкості відведення синтез-розчину із зони реакції, викликана ефектом внутрішнього ерліфту газом CO_2 та ефектом імпульсу, призводить до нерегульованості процесу.

5. Відсутність насосів зменшує енерговитрати установки синтезу гідразину з вто-

ринної сировини, але при впровадженні у виробництво ускладнює процес його контролю. Однак є перспектива майбутнього дослідження процесів, що відбуваються під дією хвильового опромінення, для можливості їх подальшого моделювання та контролювання.

6. Експериментально отримані дані, представлені в таблиці 2, підтверджують результати розрахунку математичної моделі кінетики хімічних реакцій, що ініціюються електромагнітним нагрівом, описаної у роботі [19]. Тобто більш ефективним є циклічний нагрів. При збільшенні часу перебування реакційної суміші в реакторі синтезу під дією мікрохвильового опромінення знижується концентрація основного компонента.

7. У ході досліджень встановлено, що процеси відбуваються не в кінетичній області, для якої було проведено розв'язок систем рівнянь, представлених у роботі [19], а в дифузійній.

Перспективи подальшого розвитку у цьому напрямі. Планується збільшення концентрації гідразину (ступеня перетворення загального азоту в кінцевий продукт) шляхом детермінації параметрів синтезу гідразину з конденсатів сокової пари до стадії десорбції та гідролізу карбаміду.

Список використаних джерел

- [1] *Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2007 році*, Київ, 2008.
- [2] Ю. А. Сергеев, Н. М. Кузнецов, и А. В. Чирков, *Карбамид. Свойства, производство, применение*: монография. Нижний Новгород: Кварц, 2015.
- [3] С. В. Островский, "Совершенствование технологической схемы производства карбамида с целью снижения производственных потерь карбамида и сырья", *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*, т. 9, с. 5-12, 2009.
- [4] В. И. Петров, Р. Р. Мадьяров, Р. Р. Хайрулин, и И. М. Аюпов, "Анализ технологических схем производства карбамида", *Вестник технологического университета*, т. 18, № 8, с. 148-150, 2015.
- [5] I. Shingareva, and C. Lizarraga-Celaya, *Solving nonlinear partial differential equations with Maple and Mathematica: textbook*. New York: Springer Wien, 2011.
- [6] М. С. Скиданенко, В. И. Склабинский, и Н. П. Кононенко, "Исследование процесса истечения струи жидкости из отверстия перфорированной оболочки приллера", *Вісник НТУ «ХПИ»*, № 26 (1069), с. 186-193, 2014.
- [7] S. V. Shorin, N. V. Ksandrov, and G. V. Pastukhova, "Obtaining granulated complex fertilizers on base of carbamide and ammophos in high-speed drum granulator", *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, vol. 55, iss. 11, pp. 82-85, 2012.
- [8] П. В. Серый, И. С. Бойко, С. В. Островский, и С. В. Лановецкий, "Исследования скорости роста кристалла карбамида", *Молодежная наука в развитии регионов*, с. 291-295, 2011.
- [9] Ю. А. Сергеев, Р. В. Андержанов, и А. А. Воробьев, "Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование в производстве карбамида", *ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза»*, т. 62 (4), с. 28-33, 2018.
- [10] І. М. Демчук, та Г. С. Столяренко, "Економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду", *Збірник наукових праць Черкаського державного технологічного університету. Серія: Економічні науки*, вип. 48, с. 37-44, 2017.
- [11] I. Demchuk, H. Stolyarenko, N. Fomina, and V. Mikheyenko, "Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate from carbamide production into hydrazine sulfate", *Eastern-European Journal of Enterprise. Technologies. Technology of organic and inorganic substances*, 1/6 (97), pp. 53-65, 2019.
- [12] І. М. Демчук, Н. С. Столяренко, and N. I. Tupytska, "Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater", *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*, № 4, с. 114-120, 2016.
- [13] І. М. Демчук, та Г. С. Столяренко, "Дослідження процесу синтезу гідразину в

- електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду", *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, № 7, с. 37-44, 2018.
- [14] І. М. Демчук, та Г. С. Столяренко, "Аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин-сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі", *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*, № 3, с. 27-33, 2018.
- [15] С. А. Куценко, Н. В. Бутомо, А. Н. Гребенюк и др. *Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита: учебник* / под. ред. С. А. Куценко. Санкт-Петербург: Фолиант, 2004.
- [16] Э. И. Абдурахманов, и М. Д. Саттарова, "Полупроводниковый сенсор гидразина", *Вестник науки и образования. Серия: Научно-методический журнал*, вып. 2, с. 9-13, 2015.
- [17] Л. А. Иванова, "Влияние ракетного топлива на организм человека на объектах его использования, хранения и утилизации", *Передовые технологии в промышленности*, вып. 3, с. 153-158, 2015.
- [18] А. Я. Самуилов, А. Р. Бариев, Н. В. Савин, Д. Р. Алекбаев, Н. Н. Шишкина, и Я. Д. Самуилов, "Перспективы организации новых производств в Республике Татарстан с использованием в качестве сырья карбамида", *Вестник технологического университета*, т. 19 (11), с. 96-100, 2016.
- [19] І. М. Демчук, Г. С. Столяренко, С. Ю. Кузнецова, та Н. М. Фоміна, "Альтернативна технологія існуючих процесів очистки стічних вод виробництва карбаміду", на *VI Міжнар. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2019, с. 91-94.
- [20] І. М. Демчук, "Аналіз впливу мікрохвильового випромінювання на процеси синтезу неорганічних та органічних сполук в електромагнітних реакторах", на *Міжнар. наук.-практ. конф. Концептуальні напрями розвитку наукових знань (ч. III)*, Київ: МЦНД, 2018, с. 10-12.
- [21] I. M. Demchuk, G. S. Stolyarenko, and S. Y. Kuznetsova, "Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor", in *Proc. VI Int. Sci.-Pract. Conf. International Trends in Science and Technology*. Warsaw, Poland, 2018, с. 14-20.
- [22] N. H. Sabit, S. N. Abduljabbar et al., "Preparation of hydrazine hydrate from urea and sodium hypochlorite", *Journal of Iraqi Industrial Research*, vol. 4 (2), pp. 41-50, 2017.

References

- [1] *National report on the state of the environment in Ukraine in 2007*, Kyiv, 2008 [in Ukrainian].
- [2] Yu. A. Sergeyev, N. M. Kuznetsov, and A. V. Chirkov, *Carbamide. Properties, production, application: monograph*, Nizhniy Novgorod: Kvarts, 2015 [in Russian].
- [3] S. V. Ostrovskiy, "Improving the technological scheme for the production of carbamide in order to reduce production losses of carbamide and raw materials", *Vestnik Permskogo natsyonal'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i bilotekhnologiya*, vol. 9, pp. 5-12, 2009 [in Russian].
- [4] V. I. Petrov, R. R. Mad'yarov, R. R. Khayrulin, and I. M. Ayupov, "Analysis of technological schemes for the production of carbamide", *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 18, no. 8, pp. 148-150, 2015 [in Russian].
- [5] I. Shingareva, and C. Lizarraga-Celaya, *Solving nonlinear partial differential equations with Maple and Mathematica: textbook*. New York: Springer Wien, 2011.
- [6] M. S. Skidanenko, V. I. Sklabinskiy, and N. P. Kononenko, "Study of the outflow of a liquid stream from the hole of a perforated priller shell", *Vіsник NTU «KhPI»*, no. 26 (1069), pp. 186-193, 2014 [in Russian].
- [7] S. V. Shorin, N. V. Ksandrov, and G. V. Pastukhova, "Obtaining granulated complex fertilizers on base of carbamide and ammophos in high-speed drum granulator", *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, vol. 55, iss. 11, pp. 82-85, 2012.
- [8] P. V. Seryy, I. S. Boyko, S. V. Ostrovskiy, and S. V. Lanovetskiy "Investigation of the growth rate of a carbamide crystal", *Molodezhnaya nauka v razvitii regionov*, pp. 291-295, 2011 [in Russian].

- [9] Yu. A. Sergeyev, R. V. Anderzhanov, and A. A. Vorob'yov, "Energy and resource-saving technologies and equipment in the production of carbamide", *ОАО "Nauchno-issledovatel'skiy i proyektnyy institut karbamida i produktov organicheskogo sinteza"*, vol. 62, no. 4, pp. 28-33, 2018 [in Russian].
- [10] I. M. Demchuk, and H. S. Stolyarenko, "Economic estimation of efficiency of introduction of technologies of secondary processing of production wastes on the example of utilization of nitrogen-containing effluents of carbamide synthesis unit", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tekhnologichnogo universytetu. Seriya: Ekonomichni nauky*, iss. 48, pp. 37-44, 2017 [in Ukrainian].
- [11] I. Demchuk, H. Stolyarenko, N. Fomina, and V. Mikheyenko, "Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate from carbamide production into hydrazine sulfate", *Eastern-European Journal of Enterprise. Technologies. Technology of organic and inorganic substances*, 1/6 (97), pp. 53-65, 2019.
- [12] I. M. Demchuk, H. S. Stolyarenko, and N. I. Tupytska, "Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater". *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tekhnologichnogo universytetu*, no. 4, pp. 114-120, 2016.
- [13] I. M. Demchuk, and H. S. Stolyarenko, "Investigation of the hydrazine synthesis process in an electromagnetic reactor from the condensates of the steam of carbamide production", *Visnyk Skhidnoukrayins'koho natsional'noho universytetu imeni Volodymyra Dalya*, no. 7, pp. 37-44, 2018 [in Ukrainian].
- [14] I. M. Demchuk, and H. S. Stolyarenko, "Analysis of parametric stochastic system of synthesis of hydrazine-raw material from secondary raw material in a wave reactor", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tekhnologichnogo universytetu*, no. 3, pp. 27-33, 2018 [in Ukrainian].
- [15] S. A. Kutsenko, N. V. Butomo, A. N. Grebenyuk et al, *Military toxicology, radiobiology and medical protection: textbook*. St. Petersburg: Foliant, 2004 [in Russian].
- [16] E. I. Abdurakhmanov, and M. D. Sattarova, "Semiconductor sensor of hydrazine", *Vestnik nauki i obrazovaniya. Seriya: Nauchno-metodicheskiy zhurnal*, no. 2, pp. 9-13, 2015 [in Russian].
- [17] L. A. Ivanova, "The influence of rocket fuel on the human body at the objects of its use, storage and disposal", *Peredovyye tekhnologii v promyshlennost'*, no. 3, pp. 153-158, 2015 [in Russian].
- [18] A. Ya. Samuilov, A. R. Bariyev, N. V. Savin, D. R. Alekbayev, N. N. Shyshkina, and Ya. D. Samuilov, "Prospects for the organization of new industries in the Republic of Tatarstan using carbamide", *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 19, no. 11, pp. 96-100, 2016 [in Russian].
- [19] I. M. Demchuk, H. S. Stolyarenko, S. Yu. Kuznyetsova, and N. M. Fomina, "Alternative technology for existing wastewater treatment processes for carbamide production", in *VI Int. Sci.-Pract. Conf. Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects*, Kyiv: KPI im. I. Sikors'koho, 2019, pp. 91-94 [in Ukrainian].
- [20] I. M. Demchuk, "The analysis of the influence of microwave radiation on the processes of synthesis of inorganic and organic compounds in electromagnetic reactors", in *Int. Sci.-Pract. Conf. Conceptual directions of scientific knowledge development (part III)*, Kyiv: MTsND, 2018, pp. 10-12 [in Ukrainian].
- [21] I. M. Demchuk, G. S. Stolyarenko, and S. Yu. Kuznetsova, "Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor", in *Proc. VI Int. Sci.-Pract. Conf. International Trends in Science and Technology*, Warsaw, Poland, 2018, pp. 14-20.
- [22] N. H. Sabit, S. N. Abduljabbar et al., "Preparation of hydrazine hydrate from urea and sodium hypochlorite", *Journal of Iraqi Industrial Research*, vol. 4 (2), pp. 41-50, 2017.

I. M. Demchuk, Ph. D., assistant,
e-mail: ivannademcuk19@gmail.com

H. S. Stolyarenko, D.Tech.Sc., professor,
head of chemical technologies and water purification department,
e-mail: radikal@ukr.net

V. M. Vyazovik, D.Tech.Sc. assistant professor
e-mail: v.viazovyk@chdtu.edu.ua

Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

HYDRAZINE SYNTHESIS AS A METHOD OF PURIFICATION OF CARBAMIDE PRODUCTION EFFLUENTS

Today, the search of promising directions of production improvement is an urgent task. In the process of carbamide synthesis, up to 1.5 m³ of wastewater per ton of product is formed. Steam condensate formed during the concentration of a carbamide solution in vacuum evaporators is the main part of the effluent. For purification, the effluent is sent to a hydrolyzer for the hydrolysis of carbamide. Next, a desorption of ammonia and carbon dioxide occurs. Sewage containing bound nitrogen compounds for further treatment are sent to biological treatment facilities. The effectiveness of biological purification does not exceed 80 %. The aforementioned method of wastewater treatment requires high costs of electric and thermal energy. Hydrolysis and desorption of juice condensate are estimated as the most modern and most promising way of waste disposal. This method is implemented in all plants for the synthesis of carbamide.

The article considers a new method for the utilization of nitrogen-containing condensates of carbanide production by using them as secondary raw materials for hydrazine synthesis. A study of the synthesis of hydrazine in an electromagnetic synthesis reactor has been carried out. The effect of the flow rate of the reaction mixture entering the electromagnetic N₂H₄ synthesis reactor on the product yield has been studied. The dependence of the degree of conversion of total nitrogen to N₂H₄ on the flow rate of the reaction mixture into a multimode electromagnetic hydrazine synthesis reactor is established. Experimentally obtained data are mathematically processed in order to establish the optimal flow regime. The results of calculating the mathematical model of the kinetics of chemical reactions initiated by electromagnetic heating are confirmed by solving the system of Arrhenius equations and thermal conductivity in an implicit scheme. It has been confirmed that cyclic heating of the reaction mixture is more effective. In the course of studies, it is found that the synthesis of hydrazine proceeds in the diffusion area. Despite the fact that the absence of pumps reduces the energy consumption of a hydrazine synthesis plant from secondary raw materials, it is difficult to control the production process when introduced into production. The phenomenon of spontaneous regulation of the rate of removal of the synthesis solution from the reaction zone is initiated by the effects of internal airlift by CO₂ gas and implosion.

Keywords: hydrazine, carbamide, ammonia, synthesis, condensate, electromagnetic reactor.

[0000-0002-9453-3144] **Ю. В. Сухаський**, к.т.н., с.н.с.,

e-mail: sukhatsky@i.ua

[0000-0002-3871-4063] **З. О. Знак**, д.т.н., професор,

e-mail: znak_zo@ukr.net

С. М. Капаціла, студентка,

І. Б. Садова, студентка

Національний університет «Львівська політехніка»,

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

*Присвячується світлій пам'яті мого Вчителя
Смолія Олександра Сільвестровича*

КАВІТАЦІЯ У КОМБІНОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ТОЛУЕНУ

Проаналізовано застосування акустичної і гідродинамічної кавітації та їх комбінацій з іншими методами для очищення стічних вод від дисперсних твердих частинок та органічних сполук. Показано доцільність поєднання кавітації з реагентним обробленням для підвищення ступеня деградації забруднювачів. Подано характеристику методу спектроскопії в ультрафіолетовому та видимому діапазонах спектра для визначення концентрації толуену в імітаті стічних вод. Наведено залежності концентрації толуену і температури реакційної системи від тривалості кавітаційного оброблення за різних значень питомої потужності ультразвукового випромінювання, тиску на вході у гідродинамічний кавітатор, різного реагентного режиму. Розраховано ступінь деградації толуену і константу швидкості цього процесу за різних параметрів кавітаційного оброблення. Шляхом порівняння констант швидкості деградації толуену і ступенів деградації для комбінованих технологій (акустична кавітація+H₂O₂; гідродинамічна кавітація+H₂O₂) встановлено, що гідродинамічна кавітація є значно ефективнішою, ніж акустична.

Ключові слова: кавітація, ультразвукове випромінювання, гідродинамічний кавітатор, толуен, гідрогену пероксид, бензойна кислота, комбіновані технології.

Вступ. Кавітація та її комбінації з іншими методами – основа ефективних технологій очищення стічних вод від дисперсних твердих частинок [1, 2] та шкідливих органічних сполук [3-10]. Так, встановлено, що максимальної швидкості флоатації кальцію оксалату, який утворювався внаслідок хімічної взаємодії натрію оксалату (протрава під час дублення шкіри) із кавітаційно активованими дисперсними частинками суспензії кальцію гідроксиду, досягали за тривалості кавітаційного оброблення 600...900 с і тиску на вході у гідродинамічний кавітатор 0,3...0,4 МПа [1]. При цьому формувалася плівково-структурна піна, а ступінь вилучення натрію оксалату за використання комбінованої кавітаційно-флоатаційної технології становив 94,6 % [2].

Серед органічних сполук особливо шкідливими є органічні розчинники, наприклад, бензен, толуен, ацетон тощо, тривала дія яких може призводити до уражень центральної нервової системи людини, пригнічення

© Ю. В. Сухаський З. О. Знак, С. М. Капаціла І. Б. Садова, 2020
DOI: 10.24025/2306-4412.1.2020.186547

мітохондріальних ферментів живих організмів внаслідок акумулятивного ефекту. Крім того, ці речовини можуть мати потенційні канцерогенні властивості.

Ефективність деградації забруднювачів визначається їх початковою концентрацією у рідині (воді) [3], величиною рН [4], реагентним режимом [4, 5], енергетичними характеристиками кавітаційного оброблення (питомою потужністю ультразвукових генераторів, тиском на вході у гідродинамічні кавітатори) [6-8], а також конструктивними особливостями кавітаційних апаратів [9, 10].

Виявлено, що збільшення концентрації бензену в 20 разів (від 4 до 80 мг/дм³) за постійної питомої потужності генератора ультразвукових коливань (1,3 кВт/дм³) зумовлювало зменшення константи швидкості сонохімічної деструкції бензену в 3,3 разу (від 0,01 до 0,003 хв⁻¹). Таке ж (від 4 до 80 мг/дм³) збільшення початкової концентрації толуену за постійної питомої потужності генератора ульт-

развукових коливань ($1,9 \text{ кВт/дм}^3$) зумовлювало зменшення константи швидкості сонохімічної деструкції толуену в 7 разів (від $0,028$ до $0,004 \text{ хв}^{-1}$) [3].

Використання комбінації гідродинамічної кавітації із реагентним обробленням (реагент Фентона) для очищення стічних вод, що містили пестицид триазофос, забезпечило досягнення ступеня деградації останнього $83,12\%$ [4]. Умови оброблення: тиск на вході у кавітатор – $0,5 \text{ МПа}$; pH – 3 ; мольне співвідношення, моль/дм^3 : триазофос : FeSO_4 : H_2O_2 = $1:4:4$; тривалість оброблення – 120 хв .

Для попереднього очищення (перед застосуванням біологічних методів) стічних вод нафтопереробних підприємств від ароматичних сполук (бензену, толуену, нафталену і ксилену) застосовували комбінацію ультразвукової кавітації, реагентного оброблення та перемішування. Оптимальні витрати складових реактиву Фентона були такими, г/дм^3 : Fe^{2+} – 2 ; H_2O_2 – 1 . Використання комбінованої технології очищення впродовж 40 хв . дало змогу підвищити індекс біологічної деградації (БСК_5 : ХСК) від $0,17$ до $0,39$ [5].

Здійснення кавітаційної деструкції бензену за температури 323 К в стаціонарному режимі (питома потужність ультразвукового випромінювання – 68 кВт/м^3) впродовж 1800 с дало змогу досягнути ступеня деструкції $89,3\%$, а в режимі ініціювання реакції (питома потужність ультразвукового випромінювання – $22,7 \text{ кВт/м}^3$) впродовж 600 с – $91,3\%$ [6].

Застосування комбінації гідродинамічної кавітації (тиск на вході у кавітатор – $0,4 \text{ МПа}$) із реагентним обробленням (озон) впродовж 40 хв . для вилучення протизапального препарату напроксену зі стічних вод фармацевтичних підприємств забезпечило ступінь деградації напроксену 100% і зменшення величини ХСК на 40% . Подальше використання аеробного окиснення на активованому мулі зумовлювало зменшення величини ХСК ще на $49,5\%$, тобто загальне зменшення величини ХСК після застосування гідродинамічної кавітації, реагентного оброблення та аеробного окиснення становило $89,5\%$ [7].

Підвищення тиску на вході у гідродинамічний кавітатор від $3,5$ до $4,5 \text{ МПа}$ під час оброблення реакційної системи (водного розчину п-нітрофенолу з концентрацією 20 мг/л) супроводжувалося зменшенням результативності кавітації, яку визначали як відношення маси забруднювача, який піддається кавіта-

ційній деградації, до енергії, яка витрачається на здійснення цього процесу, на $9,3\%$ – від $8,6 \cdot 10^{-5}$ до $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ мг п-нітрофенолу/Дж}$ [8].

Результативність кавітації залежить від конструктивних особливостей генераторів кавітації. Встановлено, що найефективнішим для кавітаційної деградації гідрофільних і гідрофобних сумішей, що містять тугоплавкі речовини, є застосування комбінації трубок Вентурі і пластин з отворами [9]. Виявлено, що для ступеня деградації толуену близько 80% результативність кавітації зростала у 8 разів (від $4,02 \cdot 10^{-3}$ до $32,2 \cdot 10^{-3} \text{ мг/Дж}$) під час переходу від пристрою з отворами до вихрового діюда [10]. Це зумовлено тим, що для виникнення кавітації у вихровому діюді необхідний значно менший перепад тиску, ніж за використання пристрою з отворами.

Отже, кавітація (акустична або гідродинамічна) як окремо, так і у комбінаціях із передовими процесами окиснення є основою вискоефективних технологій очищення стічних вод від шкідливих органічних сполук. Наведені у різних джерелах дані щодо впливу технологічних параметрів (питомої потужності, тиску), реагентного режиму на ефективність очищення стічних вод від забруднювачів часто є суперечливими.

Тому **мета досліджень** полягала у вивченні впливу потужності ультразвукового випромінювання, тиску на вході у гідродинамічний струменевий кавітатор, реагентного режиму на ступінь кавітаційного очищення стічних вод від толуену як типового органічного розчинника, константу швидкості деградації толуену.

Експериментальна частина. Дослідження кавітаційної деградації толуену виконували на прикладі імітату стічних вод із вмістом толуену, який визначався його максимальною розчинністю у воді за температури $290 \pm 3 \text{ К}$. Для генерування кавітаційних явищ застосовували ультразвуковий випромінювач магнітострикційного типу «Ultrasonic Disintegrator UD-20» з частотою ультразвукових коливань 22 кГц і гідродинамічний кавітатор струменевого типу. З метою визначення раціонального енергетичного режиму кавітаційного оброблення імітату стічних вод змінювали питому потужність ультразвукового випромінювання від $53,3$ до $83,3 \text{ Вт/дм}^3$, а тиск на вході у гідродинамічний струменевий кавітатор – від $0,3$ до $0,39 \text{ МПа}$. Кількість сопел –

3 од., діаметр сопла – 2,6 мм. Умови виконання досліджень з кавітаційної деградації толуену – адіабатичні.

Під час комбінованого кавітаційно-реагентного оброблення мольне співвідношення становило, моль/дм³: толуен : H₂O₂ = 1:5.

Концентрацію толуену у воді визначали методом UV-Vis-спектроскопії на однопроменевому спектрофотометрі ULAB 102UV у діапазоні довжин хвиль 200...300 нм. Для толуену характерний максимум поглинання за довжини хвилі 261,7 нм. Товщина кварцових кювет – 10 мм, середовище порівняння – дистильована вода.

Ступінь деградації толуену (x, %) визначали за формулою

$$x = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0, \quad (1)$$

де C_0 – початкова концентрація толуену у воді, моль/дм³;

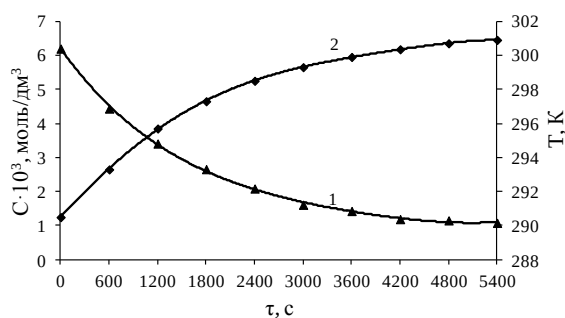
C – концентрація толуену у воді в момент часу τ , моль/дм³.

Оскільки процеси деградації (розкладу) найчастіше розглядають як реакції псевдопершого порядку, то константу швидкості деградації (k , с⁻¹) визначали за формулою

$$k = (1/\tau) \ln(C_0/C), \quad (2)$$

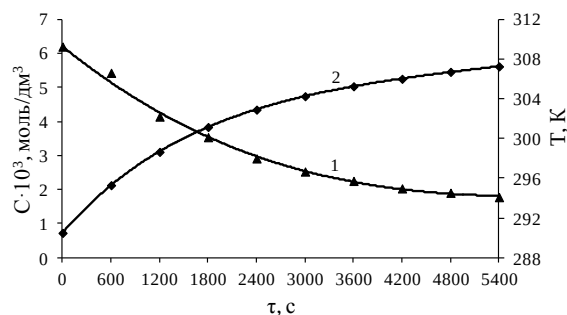
де τ – час, с.

Результати досліджень та їх обговорення. На рисунках 1, 2, 3 зображено залежності концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (криві 1) і температури реакційної системи (Т, К) (криві 2) від тривалості кавітаційного оброблення (τ , с) за різних питомої потужності ультразвукового випромінювання і реагентного режиму.



Питома потужність ультразвукового випромінювання, Вт/дм³: 53,3

Рисунок 1 – Залежність концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (крива 1) і температури реакційної системи (Т, К) (крива 2) від тривалості кавітаційного оброблення (τ , с)

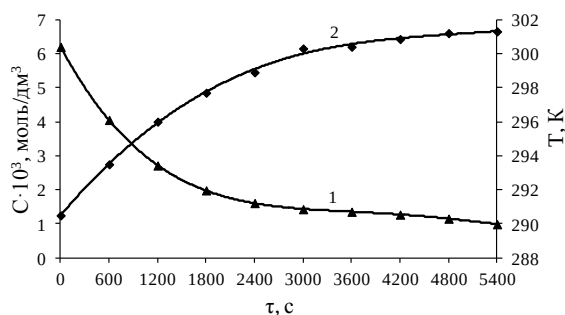


Питома потужність ультразвукового випромінювання, Вт/дм³: 83,3

Рисунок 2 – Залежність концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (крива 1) і температури реакційної системи (Т, К) (крива 2) від тривалості кавітаційного оброблення (τ , с)

Збільшення питомої потужності ультразвукового випромінювання від 53,3 Вт/дм³ (рисунок 1) до 83,3 Вт/дм³ (рисунок 2) зумовило більший приріст температури реакційної системи внаслідок її кавітаційного оброблення (10,4 К проти 16,8 К відповідно). Однак ступінь деградації толуену внаслідок кавітаційного оброблення впродовж 5400 с при цьому зменшувався на 11,2 % – від 82,5 до 71,3 %. Наведене вище можна пояснити впливом двох факторів: 1) виникненням у рідині стабільних газових нанобульбашок (бабстонів), які не здатні рости до розмірів кавітаційних бульбашок (розміри ~ мкм) і сплескуватись з утворенням високореакційноздатних частинок (радикалів), що беруть безпосередню участь у процесах трансформації толуену; 2) специфічною структурою води в області фізіологічних температур (~ 308...314 К) відповідно до кінетичної теорії рідини Френкеля [6]. Як видно з рисунка 2, температура реакційної системи в діапазоні тривалості кавітаційного оброблення 2400...5400 с дуже близька до області фізіологічних температур, для якої характерна однаковість мас квазікристалічної і рідкої структур води та їх максимальна варіабельність. Відомо, що кавітаційні явища легше розвиваються у воді з рідкою структурою. Зважаючи на зазначене, істотне зниження ступеня деградації толуену за збільшення питомої потужності ультразвукового випромінювання є цілком закономірним.

Оскільки ступінь деградації толуену за меншої питомої потужності ультразвукового випромінювання був більшим, то її величина (53,3 Вт/дм³) була обрана за раціональну для подальших досліджень. Результати апробації комбінованої кавітаційно-реагентної технології очищення стічних вод від толуену зображено на рисунку 3.



Питома потужність ультразвукового випромінювання, Вт/дм³: 53,3;
 Мольне співвідношення реагентів, моль/дм³:
 толуен : H₂O₂=1:5

Рисунок 3 – Залежність концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (крива 1) і температури реакційної системи (Т, К) (крива 2) від тривалості кавітаційно-реагентного оброблення (τ, с)

Приріст температури (10,8 К) реакційної системи і величина ступеня деградації толуену (84 %), у випадку комбінованого кавітаційно-реагентного оброблення незначно перевищують значення цих показників у випадку використання лише акустичної кавітації (10,4 К і 82,5 % відповідно). Це зумовлено додатковою кількістю радикалів (насамперед, гідроксильних та пероксидних), які утворюються внаслідок розкладу гідрогену пероксиду в кавітаційних полях.

Зміна ступеня деградації толуену за різних енергетичних та реагентних режимів кавітаційного оброблення добре узгоджується зі значеннями констант швидкості цього процесу (таблиця 1).

Таблиця 1 – Константи швидкості деградації толуену за різних енергетичних та реагентних режимів оброблення

Режим оброблення	Константа швидкості деградації толуену ($k \cdot 10^4$), с ⁻¹
Кавітаційний безреагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 53,3 Вт/дм ³)	5,6
Кавітаційний безреагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 83,3 Вт/дм ³)	2,2
Комбінований кавітаційно-реагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 53,3 Вт/дм ³)	7,1

Зафіксовано збільшення інтенсивності поглинання реакційною системою (А, відн. од.) за довжини хвилі 230 нм (таблиця 2).

Таблиця 2 – Інтенсивність поглинання реакційною системою за довжини хвилі 230 нм за різних енергетичних і реагентних режимів оброблення

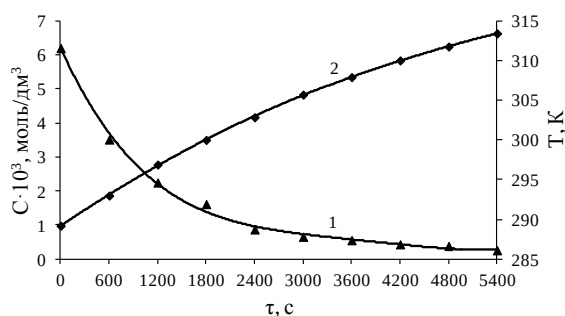
Режим оброблення	Тривалість оброблення, с	А, відн. од.
Кавітаційний безреагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 53,3 Вт/дм ³)	0	0,040
	600	0,040
	1200	0,043
	1800	0,045
	2400	0,047
	3000	0,049
	3600	0,051
	4200	0,052
Кавітаційний безреагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 83,3 Вт/дм ³)	4800	0,055
	5400	0,058
	0	0,040
	600	0,064
	1200	0,067
	1800	0,076
	2400	0,076
	3000	0,082
Комбінований кавітаційно-реагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 53,3 Вт/дм ³)	3600	0,088
	4200	0,092
	4800	0,096
	5400	0,097
	0	0,040
	600	0,043
	1200	0,050
	1800	0,054
Комбінований кавітаційно-реагентний (питома потужність УЗ-випромінювання – 83,3 Вт/дм ³)	2400	0,060
	3000	0,062
	3600	0,062
	4200	0,070
	4800	0,071
	5400	0,072
	0	0,040
	600	0,043

Інтенсивність поглинання помітно зростала (на 80 % – від 0,040 до 0,072 відн. од.) внаслідок додавання гідрогену пероксиду до реакційної системи, яка містила толуен. Збільшення питомої потужності ультразвукового випромінювання від 53,3 до 83,3 Вт/дм³ спричиняло й істотніше зростання інтенсивності поглинання реакційною системою (на 45 і 143 % відповідно). Також виявлено істотне

збільшення інтенсивності поглинання за таких довжин хвиль: 275, 280, 285 і 290 нм.

Ймовірно, зазначене зумовлено накопиченням у реакційній системі бензойної кислоти – продукту кавітаційної трансформації (окиснення) толуену, для УФ-спектра водного розчину якої характерні максимуми поглинання за довжин хвиль 230 і 275 нм [11]. Утворення бензойної кислоти, бензальдегіду та фенолу спостерігали також під час фотокаталітичного окиснення толуену [12]. Наявність цих інтермедіатів зафіксовано методом газової хроматографії/мас-спектрометрії.

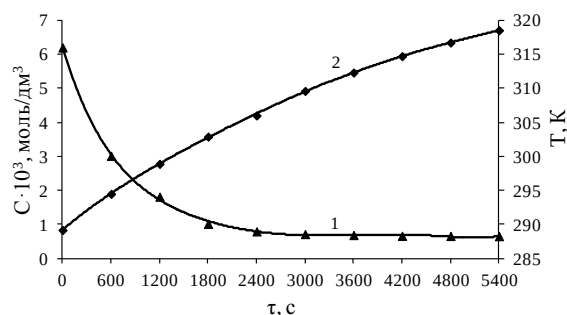
На рисунках 4, 5, 6 зображено залежності концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (криві 1) і температури реакційної системи (Т, К) (криві 2) від тривалості її оброблення у гідродинамічному струменевому кавітаторі (τ , с) за різних тиску на вході у кавітатор і реагентного режиму.



Тиск на вході у кавітатор, МПа: 0,3

Рисунок 4 – Залежність концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (крива 1) і температури реакційної системи (Т, К) (крива 2) від тривалості її оброблення у гідродинамічному кавітаторі (τ , с)

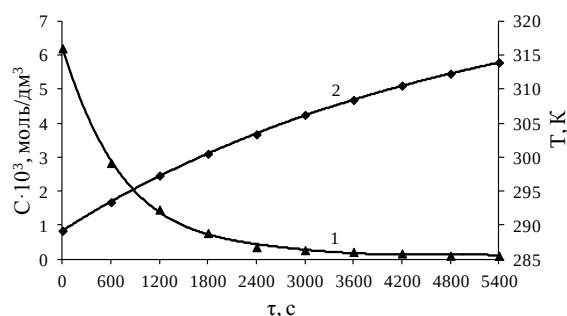
Як і у випадку акустичної кавітації, збільшення тиску на вході у гідродинамічний кавітатор від 0,3 (рисунок 4) до 0,39 МПа (рисунок 5) зумовило більший приріст температури реакційної системи внаслідок її кавітаційного оброблення впродовж 5400 с – 24,2 К проти 29,3 К відповідно. При цьому ступінь деградації толуену зменшувався на 6,4 % – від 95,8 до 89,4 %. Ймовірно, це зумовлено збільшенням швидкості рекомбінації утворених радикалів внаслідок суттєвого зростання їх концентрації і, як наслідок, зменшенням частки радикалів, які беруть участь у трансформації толуену.



Тиск на вході у кавітатор, МПа: 0,39

Рисунок 5 – Залежність концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (крива 1) і температури реакційної системи (Т, К) (крива 2) від тривалості її оброблення у гідродинамічному кавітаторі (τ , с)

Отже, раціональне значення тиску на вході у гідродинамічний кавітатор, за якого досягали максимального ступеня деградації толуену, становило 0,3 МПа. Цю величину й було обрано для досліджень ефективності комбінованої кавітаційно-реагентної технології деградації толуену (рисунок 6).



Тиск на вході у кавітатор, МПа: 0,3;
Мольне співвідношення реагентів, моль/дм³:
толуен : H₂O₂ = 1:5

Рисунок 6 – Залежність концентрації толуену ($C \cdot 10^3$, моль/дм³) (крива 1) і температури реакційної системи (Т, К) (крива 2) від тривалості її кавітаційно-реагентного оброблення у гідродинамічному кавітаторі (τ , с)

У випадку сумісного застосування гідродинамічної кавітації (тиск на вході у кавітатор – 0,3 МПа) і гідрогену пероксиду спостерігали незначне збільшення приросту температури (24,7 К) реакційної системи і величини ступеня деградації толуену (98,3 %) порівняно із використанням тільки гідродинамічної кавітації.

Значення констант швидкості деградації толуену за різних енергетичних і реагент-

них режимів оброблення імітату стічних вод у гідродинамічному кавітаторі наведено у таблиці 3.

Таблиця 3 – Константи швидкості деградації толуену за різних енергетичних і реагентних режимів оброблення імітату стічних вод у гідродинамічному кавітаторі

Режим оброблення	Константа швидкості деградації толуену ($k \cdot 10^4$), s^{-1}
Кавітаційний безреагентний (тиск на вході у кавітатор – 0,3 МПа)	9,5
Кавітаційний безреагентний (тиск на вході у кавітатор – 0,39 МПа)	12,0
Комбінований кавітаційно-реагентний (тиск на вході у кавітатор – 0,3 МПа)	13,1

Неузгодженість значень констант швидкості за різних значень тиску на вході у гідродинамічний кавітатор ($9,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ за тиску 0,3 МПа і $12 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ за тиску 0,39 МПа) із величиною ступеня очищення за цих же значень тиску (95,8 % за тиску 0,3 МПа і 89,4 % за тиску 0,39 МПа) можна пояснити тим, що константу швидкості традиційно розраховують на основі значень концентрації, які знаходяться на прямолинійній ділянці залежності концентрації толуену від часу кавітаційного оброблення.

Також зафіксовано збільшення інтенсивності поглинання реакційною системою (А, відн. од.) за довжин хвиль: 275, 280, 285 і 290 нм. Найбільш яскраво це виражено для реакційної системи «толуен-гідрогену пероксид» (таблиця 4). Аналогічно до досліджень з акустичною кавітацією, збільшення інтенсивності поглинання за вищезазначених довжин хвиль переконливо свідчить про утворення інтермедіату – бензойної кислоти. Однак необхідно підкреслити, що за довжини хвилі 230 нм у випадку застосування гідродинамічної кавітації зміна інтенсивності поглинання реакційною системою в часі має екстремальний характер із мінімумом за тривалості оброблення 4200 с.

Таблиця 4 – Інтенсивність поглинання реакційною системою «толуен-гідрогену пероксид» за тиску на вході у кавітатор 0,3 МПа і різних довжин хвиль

Довжина хвилі, нм	Тривалість оброблення, с	А, відн. од.
275	0	0,041
	600	0,043
	1200	0,047
	1800	0,049
	2400	0,050
	3000	0,050
	3600	0,051
	4200	0,051
	4800	0,051
280	5400	0,052
	0	0,030
	600	0,031
	1200	0,033
	1800	0,034
	2400	0,035
	3000	0,037
	3600	0,039
	4200	0,042
285	4800	0,045
	5400	0,047
	0	0,027
	600	0,030
	1200	0,033
	1800	0,035
	2400	0,037
	3000	0,037
	3600	0,040
290	4200	0,042
	4800	0,043
	5400	0,044
	0	0,026
	600	0,029
	1200	0,031
	1800	0,033
	2400	0,033
	3000	0,035
	3600	0,037
	4200	0,039
	4800	0,041
	5400	0,041

Порівняння констант швидкості деградації толуену (таблиці 1, 3) і ступенів деградації (рисунки 3, 6) для комбінованих технологій (акустична кавітація+H₂O₂; гідродинамічна кавітація+H₂O₂) свідчить, що гідродинамічна кавітація є ефективнішою, ніж акустична.

Висновки:

1. Збільшення питомої потужності ультразвукового випромінювання від 53,3 до 83,3 Вт/дм³ зумовило зменшення ступеня деградації толуену на 11,2 % (від 82,5 до 71,3 %), а константи швидкості – у 2,5 разу (від $5,6 \cdot 10^{-4}$ до $2,2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹), що можна пояснити двома факторами: утворенням бабстонів і зміною структури рідини відповідно до кінетичної теорії Френкеля.

2. Застосування комбінованої технології (акустична кавітація+гідрогену пероксид) дало змогу підвищити ступінь деградації толуену до 84 %, а величину константи швидкості – на 26,8 % (від $5,6 \cdot 10^{-4}$ до $7,1 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹).

3. Збільшення тиску на вході у гідродинамічний кавітатор від 0,3 до 0,39 МПа спричинило зменшення ступеня деградації толуену на 6,4 % (від 95,8 до 89,4 %), що зумовлено збільшенням швидкості рекомбінації утворених радикалів внаслідок суттєвого зростання їх концентрації і, як наслідок, зменшенням частки радикалів, які беруть участь у трансформації толуену.

4. Комбінація гідродинамічної кавітації і реагентного оброблення (гідрогену пероксид) дала змогу підвищити ступінь деградації толуену на 2,5 % (від 95,8 до 98,3 %).

5. Порівняння констант швидкості деградації толуену і ступенів деградації для комбінованих технологій (акустична кавітація+H₂O₂; гідродинамічна кавітація+H₂O₂) свідчить, що гідродинамічна кавітація є значно ефективнішою, ніж акустична.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення впливу різних окисників (зокрема, реактиву Фентона, натрію гіпохлориту), мольного співвідношення забруднювач: окисник на ступінь деградації органічних сполук.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом (реєстраційний номер проекту Ф82/43168; договір Ф82/220-2019 від 28.10.2019 р.).

Список використаних джерел

[1] Ю. В. Сухацький, та З. О. Знак, "Флотація як стадія кавітаційно-флотаційної технології очищення водних гетерогенних середовищ від дисперсних твердих

частинок та органічних сполук", *Хімія, технологія речовин та їх застосування*, вип. 2, № 1, с. 53-58, 2019.

doi: 10.23939/ctas2019.01.053.

[2] Ю. В. Сухацький, "Дослідження ефективності кавітаційно-флотаційної технології очищення рідкофазних середовищ від дисперсних частинок", *Науковий вісник НЛТУ України*, вип. 26.4, с. 295-303, 2016.

[3] G. Thoma, M. Gleason, and V. Popov, "Sonochemical treatment of benzene/toluene contaminated wastewater", *Environmental Progress*, vol. 17, no. 3, pp. 154-160, 1998.

[4] P. R. Gogate, and P. N. Patil, "Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes". *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 25, pp. 60-69, 2015. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.08.016.

[5] L. P. Ramteke, and P. R. Gogate, "Treatment of toluene, benzene, naphtalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 247-260, 2015. doi: 10.1016/j.jiec.2015.02.022.

[6] Z. O. Znak, Yu. V. Sukhatskiy, O. I. Zin et al., "The decomposition of the benzene in cavitation fields", *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 1 (116), pp. 72-77, 2018.

[7] P. Thanekar, S. Garg, and P. R. Gogate, "Hybrid treatment strategies based on hydrodynamic cavitation, advanced oxidation processes, and aerobic oxidation for efficient removal of naproxen", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019. doi: 10.1021/acs.iecr.9b01395.

[8] M. Prisciandaro, M. Capocelli, A. Lancia et al., "On the comparison and the synergistic effect of chemical AOP and hydrodynamic cavitation", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 39, pp. 1783-1788, 2014. doi: 10.3303/CET1439298.

[9] Z.-Y. Dong, K. Zhang, and R.-H. Yao, "Degradation of refractory pollutants by hydrodynamic cavitation: key parameters to degradation rates". *Journal of Hydrodynamics*, vol. 31 (4), 2018. doi: 10.1007/s42241-018-0131-5.

- [10] P. G. Suryawanshi, V. M. Bhandari, L. G. Sorokhaibam et al., "Solvent degradation studies using hydrodynamic cavitation", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 295-304, 2018. doi: 10.1002/ep.12674.
- [11] А. Н. Теплых, и Е. А. Илларионова, "Количественное определение метронидазола спектрофотометрическим методом", *Сибирский медицинский журнал*, № 5, с. 48-50, 2009.
- [12] L. Qiu, Y. Wang, H. Li et al., "Photocatalytic oxidation of toluene on fluorine doped TiO₂/SiO₂ catalyst under simulant sunlight in a flat reactor", *Catalysts*, vol. 8 (12), pp. 596-607, 2018. doi: 10.3390/catal8120596.
- References**
- [1] Yu. V. Sukhatskiy, and Z. O. Znak, "Flotation as a stage of cavitation-flotation technology for the treatment of aqueous heterogeneous media from dispersive solids and organic compounds", *Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, vol. 2, no. 1, pp. 53-58, 2019 [in Ukrainian]. doi: 10.23939/ctas2019.01.053.
- [2] Yu. V. Sukhatskiy, "The study of the efficiency of cavitation-flotation technology of the liquid phase media purification from dispersed particles". *Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy*, vol. 26.4, pp. 295-303, 2016 [in Ukrainian].
- [3] G. Thoma, M. Gleason, and V. Popov, "Sonochemical treatment of benzene/toluene contaminated wastewater", *Environmental Progress*, vol. 17, no. 3, pp. 154-160, 1998.
- [4] P. R. Gogate, and P. N. Patil, "Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes". *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 25, pp. 60-69, 2015. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.08.016.
- [5] L. P. Ramteke, and P. R. Gogate, "Treatment of toluene, benzene, naphtalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 247-260, 2015. doi:10.1016/j.jiec.2015.02.022.
- [6] Z. O. Znak, Yu. V. Sukhatskiy, O. I. Zin et al., "The decomposition of the benzene in cavitation fields", *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 1 (116), pp. 72-77, 2018.
- [7] P. Thanekar, S. Garg, and P. R. Gogate, "Hybrid treatment strategies based on hydrodynamic cavitation, advanced oxidation processes, and aerobic oxidation for efficient removal of naproxen", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019. doi: 10.1021/acs.iecr.9b01395.
- [8] M. Prisciandaro, M. Capocelli, A. Lancia et al., "On the comparison and the synergistic effect of chemical AOP and hydrodynamic cavitation", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 39, pp. 1783-1788, 2014. doi: 10.3303/CET1439298.
- [9] Z.-Y. Dong, K. Zhang, and R.-H. Yao, "Degradation of refractory pollutants by hydrodynamic cavitation: key parameters to degradation rates". *Journal of Hydrodynamics*, vol. 31 (4), 2018. doi: 10.1007/s42241-018-0131-5.
- [10] P. G. Suryawanshi, V. M. Bhandari, L. G. Sorokhaibam et al., "Solvent degradation studies using hydrodynamic cavitation", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 295-304, 2018. doi: 10.1002/ep.12674.
- [11] А. Н. Теплых, and Е. Н. Илларионова, "Quantification of metronidazole by spectrophotometric method", *Sibirskij medicinskij zhurnal*, no. 5, pp. 48-50, 2009 [in Russian].
- [12] L. Qiu, Y. Wang, H. Li et al., "Photocatalytic oxidation of toluene on fluorine doped TiO₂/SiO₂ catalyst under simulant sunlight in a flat reactor", *Catalysts*, vol. 8 (12), pp. 596-607, 2018. doi: 10.3390/catal8120596.

Yu. V. Suchatskiy, Ph. D., senior researcher,
Z. O. Znak, D. Sc., professor,
S. M. Kapatsila, student,
I. B. Sadova, student

Lviv Polytechnic National University
S. Bandery str. 12, Lviv, 79013, Ukraine

CAVITATION IN COMBINED TECHNOLOGIES OF WASTEWATER TREATMENT FROM TOLUENE

The use of acoustic and hydrodynamic cavitation and their combinations with other methods (reagent treatment – hydrogen peroxide, Fenton reagent, ozone, etc.) for wastewater treatment from dispersed solids and organic compounds is analyzed. The feasibility of combining cavitation with reagent treatment to increase the degree of pollutant degradation has been demonstrated. A characteristics of the spectroscopy method in ultraviolet and visible spectral ranges is given to determine the concentration of toluene in wastewater imitation. The dependences of toluene concentration and the reaction system temperature on the duration of cavitation treatment at different values of the specific power of ultrasonic radiation, the pressure at the entrance to hydrodynamic cavitator, different reagent modes are presented. The degree of toluene degradation and the rate constant of this process for different parameters of cavitation processing are calculated. It is found that an increase in the specific power of ultrasonic radiation from 53.3 to 83.3 W/dm³ has caused a decrease in the degree of toluene degradation by 11.2 % (from 82.5 to 71.3 %), and the rate constant by 2.5 times (from $5.6 \cdot 10^{-4}$ to $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), which is explained by two factors: the formation of Babstones and the change in the structure of the fluid according to Frenkel's kinetic theory. It is established that the use of combined technology (acoustic cavitation + hydrogen peroxide) allows to increase the rate of toluene degradation from 82.5 to 84 % and the rate constant by 26.8 % (from $5.6 \cdot 10^{-4}$ to $7.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). It is determined that the combination of hydrodynamic cavitation and reagent treatment (hydrogen peroxide) allows to increase the rate of toluene degradation by 2.5 % (from 95.8 to 98.3 %). By comparing the rate constants of toluene degradation and the degradation rates for combined technologies (acoustic cavitation + H₂O₂; hydrodynamic cavitation + H₂O₂), it is found that hydrodynamic cavitation is much more efficient than acoustic one.

Keywords: cavitation, ultrasonic radiation, hydrodynamic cavitator, toluene, hydrogen peroxide, benzoic acid, combined technologies.