

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ВІСНИК

ЧЕРКАСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Технічні науки

Заснований у грудні 1996 р.

3/2019

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

Свідцтво 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**

**МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО,
ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ
СУЧАСНИХ МАШИНОБУДІВНИХ
І ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ**

Відповідальний за випуск:
д.т.н., професор Г. С. Столяренко

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

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

3-2019

ВІСНИК

**Черкаського державного
технологічного університету**

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

VISNYK

**Cherkaskogo derzhavnogo
tehnologichnogo universitetu**

TECHNICAL SCIENCE

3 • 2019

**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,
CiteFactor,
Google Академія,
ResearchBib – Academic Resource Index,
Ulrich's Periodicals Directory,
WorldCat
Наукова періодика України

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

pISSN 2306-4412 / eISSN 2306-4455

Затверджено науково-технічною
радою Черкаського державного
технологічного університету,
протокол № 4 від 23.09.2019 р.

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

© Черкаський державний
технологічний університет, 2019
© Автори, 2019

ЗМІСТ

АВТОМАТИЗАЦІЯ І ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

<i>Петрищев О. М., Базіло К. В.</i> Побудова математичної моделі біморфного п'єзоелектричного трансформатора.....	5
<i>Bazilo C. V., Lavdandkyi A. O., Zaika V. M.</i> Development of indication system of mobile ultrasonic surgical instrument	15
<i>Філімонов С. О., Філімонова Н. В., Бачеріков Д. С., Мусан А. О.</i> Розробка п'єзодвигуна для біопротеза	20
<i>Никольский В. В., Никольский М. В., Лысенко В. Е.</i> Модель пьезоэлектрического преобразователя клапана подачи газа в судовой дизель-генератор	25

ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ

<i>Рудницький В. М., Мельник О. Г., Мельник Р. П.</i> Технологія опису лінійних і нелінійних криптографічних перетворень.....	31
<i>Хорошко В. О., Бобок І. І.</i> Удосконалення методу виявлення результатів клонування в цифровому зображенні	38
<i>Коваленко І. І., Давиденко Є. О., Швед А. В.</i> Методика пошуку асоціативних правил	50

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ, ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

<i>Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А., Колінько С. О., Цибулін В. В.</i> Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі	56
<i>Концевой А. Л., Концевой С. А.</i> Моделирование двопотокового очищения газа от оксиду карбону (IV) раствором моноэтаноламина	68
<i>Осика В. А., Коптюх Л. А., Комаха В. О., Шульга О. С.</i> Формування якості паперу-основи для виготовлення водожиронепроникних пакувальних матеріалів.....	76

У РАМКАХ РЕАЛІЗАЦІЇ МІЖНАРОДНИХ ПРОЕКТІВ

«Water Harmony», Water Harmony (Erasmus+), «Water Harmony (Eurasia-II)»

<i>Косогина И. В., Клименко Н. А., Савчина Л. А., Курий С. А., Астрелин И. М., Самсоны-Тодорова Е. А.</i> Сорбция сульфаниловой кислоты и ионов меди активированным углем, модифицированным оксидами металлов	83
<i>Skiba M. I., Pivovarov O. A., Vorobyova V. I.</i> Green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic application for the degradation of organic pollutants	92
<i>Столяренко Г. С., Азизов Р. О., Туницкий Б. И.</i> Электроактивационная очистка минерализованных вод	98
<i>Солодовник Т. В., Толстопапова Н. М., Фомина Н. М., Якименко І. К.</i> Дослідження процесів очищення забарвлених розчинів при використанні неорганічних коагулянтів та природного флокулянта	108
<i>Гевод В. С., Борисов И. А., Чернова А. С.</i> Адсорбция поверхностно-активных веществ на воздушных пузырьках и влияние соотношения их размеров на производительность пузырьково-пленочной экстракции.....	118
<i>Столяренко Г. С., Черний Т. С., Фомина Н. М., Шморгул А. И.</i> Гидрометаллургическая технология переработки цинксодержащих шламов сточных вод производства химволокна	127
<i>Толстопапова Н. М., Обушенко Т. І., Баранюк Н. В.</i> Флотоекстракція барвника активного яскраво-червоного 5 СХ з водних розчинів.....	138
<i>Коваль М. Г., Фомина Н. М., Столяренко Г. С.</i> Вдосконалення технології очищення стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва шляхом впровадження процесів кавітації й електроактивації та можливості повторного використання стічних вод	145

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО, ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ
СУЧАСНИХ МАШИНОБУДІВНИХ І ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

<i>Осипенко В. І., Тімченко О. В., Кондаков А. В.</i> Моделирование тепловых процессов формирования единичной лунки розрядами сучасних генераторів електроерозійних вирізних верстатів	154
<i>Філімонова Н. В., Філімонов С. О., Батраченко О. В., Орел В. В.</i> Вплив обробки тиском на структурно-механічні та органолептичні властивості готових ковбасних виробів	163

CONTENTS

AUTOMATION AND CONSTRUCTION OF DEVICES

<i>Petrishchev O. N., Bazilo C. V.</i> Construction of mathematical model of bimorph piezoelectric transformer	5
<i>Bazilo C. V., Lavdandkyi A. O., Zaika V. M.</i> Development of indication system of mobile ultrasonic surgical instrument	15
<i>Filimonov S. O., Filimonova N. V., Bacherikov D. S., Misan A. O.</i> Development of piezoelectric motor for bioprosthesis	20
<i>Nikolskyi V. V., Nikolskyi M. V., Lisenko V. E.</i> Model of piezoelectric actuator of gas admission valve in marine diesel generator	25

INFORMATION TECHNOLOGIES

<i>Rudnytskyi V. M., Melnyk O. G., Melnyk R. P.</i> Technology of describing linear and nonlinear cryptographic transformations	31
<i>Khoroshko V. O., Bobok I. I.</i> Improvement of the method for identifying of cloning results in a digital image	38
<i>Kovalenko I. I., Davydenko Ye. O., Shved A. V.</i> Method for associative rules search	50

CHEMICAL TECHNOLOGIES AND ENGINEERING, ECOLOGICAL SECURITY

<i>Kirichenko O. V., Dibrova O. S., Motrichuk R. B., Vaschenko V. A., Kolinko S. O., Tsybulin V. V.</i> Investigation of the influence of strength of charges of pyrotechnic nitrate-metal mixtures on fire safety of products on their basis	56
<i>Kontsevoi A. L., Kontsevoi S. A.</i> Modeling of two-flow gas purification from carbon monoxide (IV) by monoethanolamine solution	68
<i>Osyka V. A., Koptiukh L. A., Komakha V. O., Shulga O. S.</i> Base paper quality formation for manufacture of water-resistant packaging materials	76

WITHIN THE FRAMEWORK OF IMPLEMENTATION
OF «Water Harmony», Water Harmony (Erasmus+), «Water Harmony (Eurasia-II)»
INTERNATIONAL PROJECTS

<i>Kosogina I. V., Klymenko N. A., Savchyna L. A., Kyrii S. A., Astrelin I. M., Samsoni-Todorova E. A.</i> Sorption of sulfanilic acid and copper ions by activated carbon modified with metal oxides	83
<i>Skiba M. I., Pivovarov O. A., Vorobyova V. I.</i> Green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic application for the degradation of organic pollutants	92
<i>Stolyarenko G. S., Azizov R. O., Tupitskiy B. I.</i> Electroactivated purification of mineralized waters	98
<i>Solodovnik T. V., Tolstopalova N. M., Fomina N. M., Yakymenko I. K.</i> Study of the processes of colored solutions purification using inorganic coagulants and natural flocculant	108
<i>Gevod V. S., Borisov I. A., Chernova A. S.</i> Adsorption of surface-active substances on air bubbles and the influence of their sizes relationship on the performance of bubble-film extraction	118
<i>Stolyarenko G. S., Cherniy T. S., Fomina N. M., Shmorgun A. I.</i> Hydrometallurgical technology of processing of zinc-containing wastewater sludges of chemical fiber production	127
<i>Tolstopalova N. M., Obushenko T. I., Baranuk N. V.</i> The solvent sublation of Reactive Red 2 from water solutions	138
<i>Koval M. G., Fomina N. M., Stolyarenko G. S.</i> Improvement of the technology of wastewater treatment of dyeing and finishing production by the implementation of cavitation and electroactivation processes and the possibility of wastewater use	145

MATERIALS SCIENCE, TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT
OF MODERN MACHINE-BUILDING AND FOOD PLANTS

<i>Osypenko V. I., Timchenko O. V., Kondakov A. V.</i> Modeling of thermal processes of a single crater formation by discharges of modern generators of EDM cutting machines	154
<i>Filimonova N. V., Filimonov S. O., Batrachenko O. V., Orel V. V.</i> Influence of pressure processing on structural, mechanical and organoleptic properties of sausage products	163

УДК 621.373.826.032:534.232.082.73

[0000-0001-7529-9076] **О. М. Петрищев, д.т.н., професор,**
Державне підприємство «Київський державний
науково-дослідний інститут гідропріладів»
[0000-0002-1571-401X] **К. В. Базіло, к.т.н., доцент**
Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна

ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ БІМОРФНОГО П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОГО ТРАНСФОРМАТОРА

Рішення задачі про збудження коливань поперечного вигину в біморфному п'єзоелектричному трансформаторі наразі є актуальним для багатьох галузей, де застосовуються пристрої на основі п'єзоматеріалів. Кінцевою метою математичного моделювання фізичного стану коливальних п'єзокерамічних елементів є якісний і кількісний опис характеристик і параметрів існуючих у них електричних і пружних полів. Математична модель п'єзоелектричних трансформаторів, що працюють з використанням коливань поперечного вигину в біморфному п'єзоелектричному елементі, побудована з мінімальною кількістю припущень, які спрощують реальну ситуацію. Це дає можливість стверджувати, що запропонована схема побудови доставляє математичні моделі, достатньою мірою адекватні реальним об'єктам і існуючим у них фізичним процесам. Розглянуто конструкцію і особливості математичного опису біморфного п'єзоелектричного елемента, принцип дії якого базується на використанні вісесиметричних коливань поперечного вигину; отримано рішення задачі про порушення коливань поперечного вигину в біморфному п'єзоелектричному елементі. Побудовано математичну модель дискового біморфного п'єзоелектричного трансформатора з симетричним електричним навантаженням у вторинному електричному колі з урахуванням повного набору геометричних, фізико-механічних та електричних параметрів. В результаті дослідження математичної моделі реального пристрою можна визначити той набір геометричних, фізико-механічних та електричних параметрів реального об'єкта, який забезпечує реалізацію технічних показників функціонального елемента п'єзоелектроніки, обумовлених у технічному завданні. Вартість збережених ресурсів становить комерційну ціну математичної моделі.

Ключові слова: п'єзоелектричний трансформатор, біморфний елемент, фізичні процеси, математичний опис.

Вступ. П'єзокераміка завдяки своїм унікальним властивостям має застосування в різних галузях техніки і технології. Виробники п'єзокераміки, елементів і компонентів на її основі, намагаючись повніше задовольнити сучасні вимоги ринку, проводять дослідження і конструкторські роботи з метою поліпшення параметрів кераміки, розробляють її нові типи, на що виділяються значні фінансові кошти. З метою здешевлення продукції розробляються нові технології, що є більш енергозберігаючими і дають змогу автоматизувати процеси виробництва [1, 2].

У силовій електроніці електромагнітні трансформатори були домінуючим компонентом для перетворення електроенергії. Тенденція силових перетворювачів йде в напрямі вищої ефективності і меншого об'єму. Дослідження показали, що п'єзоелектричні транс-

форматори (ПТ) можуть конкурувати з традиційними електромагнітними трансформаторами як за ефективністю, так і за густиною потужності [3-6]. Тому ПТ є перспективною галуззю досліджень [7].

П'єзоелектричні трансформатори широко застосовуються в радіоелектроніці. Відсутність у ПТ обмоток і магнітної системи, можливість застосування планарної конструкції, висока економічність і надійність істотно поліпшують масогабаритні показники радіоелектронних вузлів [8, 9]. Найбільше застосування ПТ знаходять у високовольтних джерелах вторинного електроживлення (ДВЕЖ) і в пристроях, де потрібен великий коефіцієнт перетворення напруги, зокрема в медичній техніці [10].

Метою роботи є рішення задачі про збудження коливань поперечного вигину в біморфному п'єзоелектричному трансформаторі.

Огляд літератури. Існує безліч публікацій, присвячених створенню та дослідженню математичних моделей п'єзоелектричних перетворювачів. Починаючи з монографії [11], основи розрахунку передавальних характеристик п'єзоелектричних перетворювачів розглядалися, наприклад, в роботах [12-15].

Однак у багатьох роботах описані тільки процеси, що відбуваються в п'єзоелектричному диску з поверхнею, яка повністю покрита електродами. Існує також ряд робіт різного характеру, присвячених рішенням задачі електромеханічних коливань п'єзоелементів з поділеними електродами (трансформаторного типу).

Роботи, присвячені розрахунку параметрів і характеристик п'єзоелектричних перетворювачів, можна розділити на дві групи. Перша група включає роботи, що ґрунтуються на польовій (як у роботі [16]) моделі п'єзокерамічного диска, наприклад [12, 13]. Друга група включає роботи, що базуються на використанні еквівалентних схем, наприклад [14, 15]. Математичні моделі п'єзоелектричних перетворювачів, побудовані на основі аналізу так званих еквівалентних кіл, не враховують той очевидний факт, що рухи матеріальних частинок п'єзоелектричного диска повинні задовольняти другому і третьому законам Ньютона. Ігнорування цієї фундаментальної позиції виводить ці моделі за межі механіки деформованого твердого тіла і, як наслідок, гарантовано визначає їх неадекватність реальним об'єктам і фізичним процесам, що відбуваються в них.

Тому актуальним завданням є розробка математичної моделі біморфного п'єзоелектричного трансформатора.

Матеріали та методи. Розглянемо конструкцію дискового п'єзоелектричного трансформатора, розрахункову схему якого зображено на рисунку 1.

На рисунку 1 позицією 1 показана нерухома опора, позицією 2 – металевий диск, позицією 3 – два однакові п'єзокерамічні диски. Поверхні дисків, які знаходяться в механічному контакті з металевим диском, повністю електродовані і приклеєні високомолекулярним струмопровідним клеєм до металевої круглої пластини. Металева пластина заземлена. На зовнішніх поверхнях п'єзокерамічних дисків розташовуються два кільцеві електроди. На рисунку 1, б зображено вигляд зверху на дисковий біморфний п'єзоелектричний

трансформатор. Позицією 4 на рисунку 1, б показаний кільцевий електрод первинного електричного кола. Точно такий же електрод є на зовнішній поверхні нижнього п'єзокерамічного диска. На цю пару кільцевих електродів подається різниця електричних потенціалів від джерела електричних сигналів з вихідним електричним опором Z_1 .

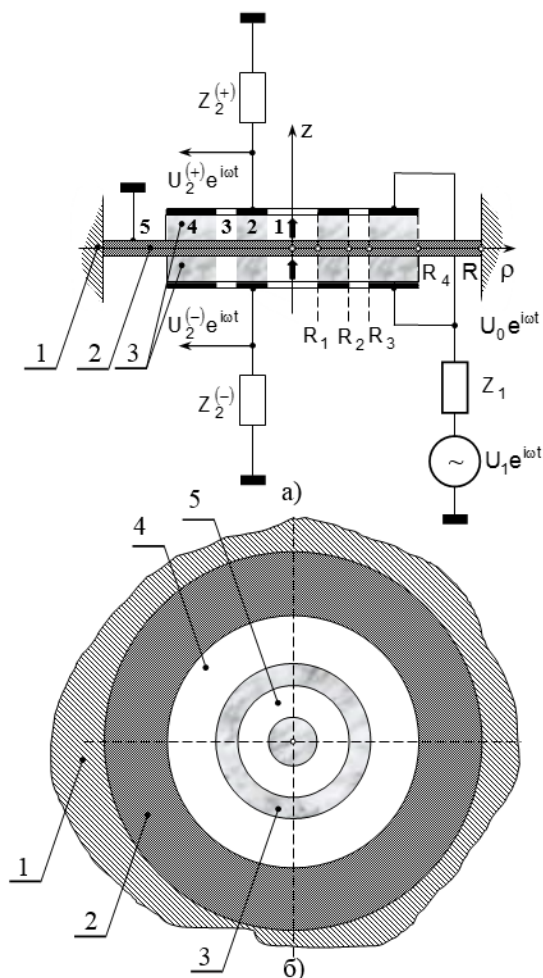


Рисунок 1 – Розрахункова схема біморфного дискового п'єзоелектричного трансформатора

Напрямки електричної поляризації п'єзокерамічних дисків зображено на рисунку 1, а жирними стрілками. При такому механічному поєднанні п'єзокерамічних дисків електричний потенціал $U_0 e^{i\omega t}$ на парі кільцевих електродів первинного електричного кола завдяки зворотному п'єзоелектричному ефекту створює згинальні моменти в області № 4, які змінюються в часі за законом $e^{i\omega t}$ (рисунку 1, а), тобто в кільці $R_3 \leq \rho \leq R_4$. Під дією цих згинальних моментів вся конструкція починає здійснювати осесиметричні коливання поперечного вигину. Виникаючі при

цьому деформації формують в об'ємі п'єзокерамічних дисків змінну в часі за законом $e^{i\omega t}$ електричну поляризацію. На кільцевих електродних вторинного електричного кола дискового п'єзоелектричного трансформатора (позиція 5 на рисунку 1, б) виникають електричні заряди, які своїм електричним полем змушують рухатися вільні носії електрики в провідниках, які з'єднують електричні навантаження (символи $Z_2^{(\pm)}$ на рисунку 1, а) з електродами вторинного електричного кола. В результаті проходження електричного струму на електричних навантаженнях $Z_2^{(\pm)}$ формуються електричні потенціали $U_2^{(\pm)}e^{i\omega t}$, які є вихідними електричними сигналами розглянутого функціонального елемента п'єзоелектроніки.

У загальному випадку можлива ситуація, коли $Z_2^{(+)} \neq Z_2^{(-)}$. Внаслідок цього амплітудні значення вихідних потенціалів $U_2^{(+)} \neq U_2^{(-)}$. Це змушує визначити математичну модель дискового біморфного п'єзоелектричного трансформатора в такий спосіб:

$$K^{(\pm)} = \frac{U_2^{(\pm)}}{U_1}. \quad (1)$$

Вже неодноразово було показано, що обчислення коефіцієнта трансформації, тобто побудова математичної моделі п'єзоелектричного трансформатора, неминуче стикається з проблемою визначення коефіцієнта електроакустичного зв'язку між потенціалами на електродах вторинного та первинного електричного кола. Ця проблема ефективно вирішується після визначення в явному вигляді співвідношень для розрахунку компонентів вектора зміщення матеріальних частинок п'єзоелектрика в різних областях (вільних від електродів і з електродами на поверхні) п'єзоелектричного трансформатора.

Визначимо зміщення матеріальних частинок у різних областях п'єзокерамічних дисків трансформатора.

На рисунку 1, а цифрами 1, 2, 3 і 4 пронумеровані різні за своїми фізичними властивостями області п'єзокерамічних дисків.

В областях непарних номерів відсутнє електродне покриття на зовнішніх поверхнях дисків. З цієї причини в об'ємі областей № 1 і № 3 аксіальний компонент $D_z^{(\pm)}$ вектора електричної індукції дорівнює нулю, і фізичний стан цих областей повністю визначається уза-

гальненим законом Гука, який у разі тонких дисків, що коливаються в вакуумі, записується в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} {}^{(n)}\sigma_{\rho\rho}^{(\pm)} &= -zc_{11}^D \left(\frac{\partial^2 w_n}{\partial \rho^2} + \frac{k_D}{\rho} \frac{\partial w_n}{\partial \rho} \right), \quad n = 1; 3, \\ {}^{(n)}\sigma_{\phi\phi}^{(\pm)} &= -zc_{11}^D \left(k_D \frac{\partial^2 w_n}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial w_n}{\partial \rho} \right), \quad {}^{(n)}D_z^{(\pm)} = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

де w_n – прогин в області номера n ; c_{11}^D – модуль пружності.

В областях з парними номерами $m = 2; 4$ фізичний стан деформованої п'єзокераміки визначається наступними співвідношеннями:

$$\begin{aligned} {}^{(m)}\sigma_{\rho\rho}^{(\pm)} &= -zc_{11}^D \left(\frac{\partial^2 w_m}{\partial \rho^2} + \frac{k_D}{\rho} \frac{\partial w_m}{\partial \rho} \right) \pm \\ &\pm (h + \alpha/2) \frac{(e_{31}^*)^2}{\chi_{33}^\sigma} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial w_m}{\partial \rho} \right) \pm e_{31}^* \frac{U_m^{(\pm)}}{\alpha}, \\ {}^{(m)}\sigma_{\phi\phi}^{(\pm)} &= -zc_{11}^D \left(k_D \frac{\partial^2 w_m}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial w_m}{\partial \rho} \right) \pm \\ &\pm (h + \alpha/2) \frac{(e_{31}^*)^2}{\chi_{33}^\sigma} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial w_m}{\partial \rho} \right) \pm e_{31}^* \frac{U_m^{(\pm)}}{\alpha}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} {}^{(m)}D_z^{(\pm)} &= \mp (h + \alpha/2) \frac{(e_{31}^*)^2}{\chi_{33}^\sigma} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial w_m}{\partial \rho} \right) \mp \chi_{33}^\sigma \frac{U_m^{(\pm)}}{\alpha}, \\ m &= 2; 4, \end{aligned} \quad (4)$$

де $U_4^{(\pm)} = U_0$.

У металевій пластині напружено-деформований стан визначається стандартним чином:

$$\begin{aligned} {}^{(k)}\sigma_{\rho\rho}^{(\pm)} &= -\frac{Ez}{1-\nu^2} \left(\frac{\partial^2 w_k}{\partial \rho^2} + \frac{\nu}{\rho} \frac{\partial w_k}{\partial \rho} \right), \quad k = 1, 2, 3, 4, 5, \\ {}^{(k)}\sigma_{\phi\phi}^{(\pm)} &= -\frac{Ez}{1-\nu^2} \left(\nu \frac{\partial^2 w_k}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial w_k}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

де область № 5 – це кільце $R_4 \leq R$ (рисунк 1, а).

Лінійна густина згинальних моментів $M_\rho^{(k)}$ ($k = 1, \dots, 5$) задається наступними співвідношеннями:

– області п'єзокерамічних дисків з непарними номерами $n = 1; 3$:

$$M_\rho^{(n)} = -D_1^{(n)} \left(\frac{\partial^2 w_n}{\partial \rho^2} + \frac{\eta_n}{\rho} \frac{\partial w_n}{\partial \rho} \right), \quad (6)$$

де згинальна жорсткість

$$D_1^{(n)} = \frac{2}{3} c_{11}^D [(\alpha + h)^3 - h^3] + \frac{2Eh^3}{3(1-\nu^2)}; \quad \eta_n = \frac{D_2^{(n)}}{D_1^{(n)}};$$

$$D_2^{(n)} = \frac{2}{3} c_{12}^D \left[(\alpha + h)^3 - h^3 \right] + \frac{2E\nu h^3}{3(1-\nu^2)};$$

– області дисків з парними номерами $m = 2; 4$:

$$M_\rho^{(m)} = -D_1^{(m)} \left(\frac{\partial^2 w_m}{\partial \rho^2} + \frac{\eta_m}{\rho} \frac{\partial w_m}{\partial \rho} \right) + M_0^{(m)}, \quad (7)$$

де $D_1^{(m)} = D_{n3} - D_0 + D_m$; $\eta_m = D_2^{(m)} / D_1^{(m)}$;

$$D_2^{(m)} = k_d D_{n3} - D_0 + \nu D_m; \quad D_{n3} = \frac{2}{3} c_{11}^D \left[(\alpha + h)^3 - h^3 \right];$$

$$D_0 = 2\alpha(h + \alpha/2)^2 \frac{(e_{31}^*)^2}{\chi_{33}^\sigma}; \quad D_m = \frac{2Eh^3}{3(1-\nu^2)}; \quad M_0^{(m)} -$$

додаткові згинальні моменти, обумовлені зворотним п'єзоелектричним ефектом. При цьому

$$M_0^{(2)} = e_{31}^* (h + \alpha/2) \left[U_2^{(-)} + U_2^{(+)} \right] \text{ і}$$

$$M_0^{(4)} = 2e_{31}^* (h + \alpha/2) U_0.$$

Лінійна густина згинального моменту в межах металевго кільця $R_4 \leq \rho \leq R$ визначається стандартним чином:

$$M_\rho^{(5)} = -D_m \left(\frac{\partial^2 w_5}{\partial \rho^2} + \frac{\nu}{\rho} \frac{\partial w_5}{\partial \rho} \right). \quad (8)$$

Лінійна густина поперечних сил Q_k на k -ій ділянці біморфного п'єзоелектричного трансформатора розраховується за формулою

$$Q_k = D_1^{(k)} \left(\frac{\partial^3 w_k}{\partial \rho^3} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 w_k}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial w_k}{\partial \rho} \right), \quad k = 1, \dots, 5, \quad (9)$$

де $D_1^{(5)} \equiv D_m$.

Загальне рішення рівняння сталих гармонійних коливань поперечного вигину для різних областей біморфного дискового п'єзоелектричного трансформатора має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} w_1(\rho) &= A_1 J_0(\lambda_1 \rho) + A_2 I_0(\lambda_1 \rho), \\ w_2(\rho) &= A_3 J_0(\lambda_2 \rho) + A_4 N_0(\lambda_2 \rho) + A_5 I_0(\lambda_2 \rho) + A_6 K_0(\lambda_2 \rho), \\ w_3(\rho) &= A_7 J_0(\lambda_1 \rho) + A_8 N_0(\lambda_1 \rho) + A_9 I_0(\lambda_1 \rho) + A_{10} K_0(\lambda_1 \rho), \\ w_4(\rho) &= A_{11} J_0(\lambda_2 \rho) + A_{12} N_0(\lambda_2 \rho) + A_{13} I_0(\lambda_2 \rho) + A_{14} K_0(\lambda_2 \rho), \\ w_5(\rho) &= A_{15} J_0(\lambda \rho) + A_{16} N_0(\lambda \rho) + A_{17} I_0(\lambda \rho) + A_{18} K_0(\lambda \rho), \end{aligned} \quad (10)$$

де $A_1, \dots, A_{18}$ – константи, що підлягають визначенню; λ_1 і λ_2 – хвильові числа згинальних коливань у непарних і парних за номером областях активної зони біморфного п'єзоелектричного елемента; λ – хвильове число згинальних коливань металевго кільця $R_4 \leq \rho \leq R$. Хвильові числа задаються формулами:

$$\lambda_1 = \sqrt[4]{2(h\rho_m + \alpha\rho_{n3})\omega^2 / D_1^{(1)}},$$

$$\lambda_2 = \sqrt[4]{2(h\rho_m + \alpha\rho_{n3})\omega^2 / D_1^{(2)}}, \quad \lambda = \sqrt[4]{2h\rho_m\omega^2 / D_m},$$

де ρ_m і ρ_{n3} – густина металевго пластинки і п'єзокераміки.

Коефіцієнти $A_1, \dots, A_{18}$, що входять до складу загальних рішень (10), повинні забезпечувати безперервність (зшивання) характеристик напружено-деформованого стану різних областей п'єзоелектричного трансформатора на умовних межах $\rho = R_1, \dots, R_4$. Цей факт записується в такий спосіб:

$$w_j(R_j) = w_{j+1}(R_j),$$

$$\left. \frac{\partial w_j(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R_j} = \left. \frac{\partial w_{j+1}(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R_j},$$

$$M_\rho^{(j)}(R_j) = M_\rho^{(j+1)}(R_j),$$

$$Q_j(R_j) = Q_{j+1}(R_j), \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (11)$$

Умови (11) доставляють 16 алгебраїчних рівнянь, до складу яких входять 18 коефіцієнтів $A_1, \dots, A_{18}$, що підлягають визначенню. Відсутні два рівняння доставляють умови закріплення контуру $\rho = R$ металевго пластинки. Будемо вважати, що контур $\rho = R$ жорстко защемлений. Це означає, що повинні бути виконані такі умови:

$$w_5(R) = 0,$$

$$\left. \frac{\partial w_5(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R} = 0. \quad (12)$$

Умови зшивання рішень (11) і граничні умови (12) утворюють неоднорідну систему з 18 лінійних алгебраїчних рівнянь, до складу якої входить рівно 18 шуканих констант $A_1, \dots, A_{18}$. Ця система рівнянь вирішується відносно шуканих констант єдиним чином. Символічний запис цієї системи рівнянь має наступний вигляд:

$$m_{jk} A_k = P_j, \quad j, k = 1, \dots, 18. \quad (13)$$

При запису системи рівнянь (13) передбачається виконання підсумовування по двічі повторюваному індексу k . Коефіцієнти m_{jk} і праві частини P_j в системі рівнянь (13) визначаються наступними виразами:

$$m_{11} = J_0(\Omega_{11}); \quad \Omega_{11} = \lambda_1 R_1; \quad m_{12} = I_0(\Omega_{11});$$

$$m_{13} = -J_0(\Omega_{21}); \quad \Omega_{21} = \lambda_2 R_1;$$

$$m_{14} = -N_0(\Omega_{21}); \quad m_{15} = -I_0(\Omega_{21}); \quad m_{16} = -K_0(\Omega_{21});$$

$$m_{17} \div m_{1,18} = 0; \quad P_1 = 0; \quad m_{21} = -J_1(\Omega_{11});$$

$$\begin{aligned}
m_{22} &= I_1(\Omega_{11}); m_{23} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} J_1(\Omega_{21}); m_{24} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} N_1(\Omega_{21}) \\
; m_{25} &= -\frac{\lambda_2}{\lambda_1} I_1(\Omega_{21}); m_{26} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} K_1(\Omega_{21}); \\
m_{27} \div m_{2,18} &= 0; P_2 = 0; \\
m_{31} &= -\left[J_0(\Omega_{11}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{11}} J_1(\Omega_{11}) \right]; \\
m_{32} &= \left[I_0(\Omega_{11}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{11}} I_1(\Omega_{11}) \right]; \\
m_{33} &= \frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[J_0(\Omega_{21}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{21}} J_1(\Omega_{21}) \right]; \\
m_{34} &= \frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[N_0(\Omega_{21}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{21}} N_1(\Omega_{21}) \right]; \\
m_{35} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[I_0(\Omega_{21}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{21}} I_1(\Omega_{21}) \right]; \\
m_{36} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[K_0(\Omega_{21}) + \frac{1-\eta_2}{\Omega_{21}} K_1(\Omega_{21}) \right]; \\
m_{37} \div m_{3,18} &= 0; P_3 = -\frac{M_0^{(2)}}{D_1^{(1)} \lambda_1^2}; m_{41} = J_1(\Omega_{11}); \\
m_{42} &= I_1(\Omega_{11}); m_{43} = -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} J_1(\Omega_{21}); \\
m_{44} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} N_1(\Omega_{21}); m_{45} = -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} I_1(\Omega_{21}); \\
m_{46} &= \frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} K_1(\Omega_{21}); m_{47} \div m_{4,18} = 0; \\
P_4 &= 0; m_{51} = m_{52} = 0; m_{53} = J_0(\Omega_{22}); \Omega_{22} = \lambda_2 R_2; \\
m_{54} &= N_0(\Omega_{22}); m_{55} = I_0(\Omega_{22}); m_{56} = K_0(\Omega_{22}); \\
m_{57} &= -J_0(\Omega_{12}); \Omega_{12} = \lambda_1 R_2; m_{58} = -N_0(\Omega_{12}); \\
m_{59} &= -I_0(\Omega_{12}); m_{5,10} = -K_0(\Omega_{12}); \\
m_{5,11} \div m_{5,18} &= 0; P_5 = 0; m_{61} = m_{62} = 0; \\
m_{63} &= -J_1(\Omega_{22}); m_{64} = -N_1(\Omega_{22}); m_{65} = I_1(\Omega_{22}); \\
m_{66} &= -K_1(\Omega_{22}); m_{67} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} J_1(\Omega_{12}); \\
m_{68} &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1(\Omega_{12}); m_{69} = -\frac{\lambda_1}{\lambda_2} I_1(\Omega_{12}); \\
m_{6,10} &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} K_1(\Omega_{12}); \\
m_{6,11} \div m_{6,18} &= 0; P_6 = 0; m_{71} = m_{72} = 0; \\
m_{73} &= -\left[J_0(\Omega_{22}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{22}} J_1(\Omega_{22}) \right];
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_{74} &= -\left[N_0(\Omega_{22}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{22}} N_1(\Omega_{22}) \right]; \\
m_{75} &= \left[I_0(\Omega_{22}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{22}} I_1(\Omega_{22}) \right]; \\
m_{76} &= \left[K_0(\Omega_{22}) + \frac{1-\eta_2}{\Omega_{22}} K_1(\Omega_{22}) \right]; \\
m_{77} &= \frac{D_1^{(1)} \lambda_1^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[J_0(\Omega_{12}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{12}} J_1(\Omega_{12}) \right]; \\
m_{78} &= \frac{D_1^{(1)} \lambda_1^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[N_0(\Omega_{12}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{12}} N_1(\Omega_{12}) \right]; \\
m_{79} &= -\frac{D_1^{(1)} \lambda_1^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[I_0(\Omega_{12}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{12}} I_1(\Omega_{12}) \right]; \\
m_{7,10} &= -\frac{D_1^{(1)} \lambda_1^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[K_0(\Omega_{12}) + \frac{1-\eta_1}{\Omega_{12}} K_1(\Omega_{12}) \right]; \\
m_{7,11} \div m_{7,18} &= 0; P_7 = \frac{M_0^{(2)}}{D_1^{(2)} \lambda_2^2}; m_{81} \div m_{82} = 0; \\
m_{83} &= J_1(\Omega_{22}); m_{84} = N_1(\Omega_{22}); m_{85} = I_1(\Omega_{22}); \\
m_{86} &= -K_1(\Omega_{22}); m_{87} = -\frac{D_1^{(1)} \lambda_1^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} J_1(\Omega_{12}); \\
m_{88} &= -\frac{D_1^{(1)} \lambda_1^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} N_1(\Omega_{12}); m_{89} = -\frac{D_1^{(1)} \lambda_1^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} I_1(\Omega_{12}); \\
m_{8,10} &= \frac{D_1^{(1)} \lambda_1^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} K_1(\Omega_{12}); m_{8,11} \div m_{8,18} = 0; \\
P_8 &= 0; m_{91} \div m_{96} = 0; m_{97} = J_0(\Omega_{13}); \Omega_{13} = \lambda_1 R_3; \\
m_{98} &= N_0(\Omega_{13}); m_{99} = I_0(\Omega_{13}); m_{9,10} = K_0(\Omega_{13}); \\
m_{9,11} &= -J_0(\Omega_{23}); \Omega_{23} = \lambda_2 R_3; m_{9,12} = -N_0(\Omega_{23}); \\
m_{9,13} &= -I_0(\Omega_{23}); m_{9,14} = -K_0(\Omega_{23}); \\
m_{9,15} \div m_{9,18} &= 0; P_9 = 0; m_{10,1} \div m_{10,6} = 0; \\
m_{10,7} &= -J_1(\Omega_{13}); m_{10,8} = -N_1(\Omega_{13}); m_{10,9} = I_1(\Omega_{13}); \\
m_{10,10} &= -K_1(\Omega_{13}); m_{10,11} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} J_1(\Omega_{23}); \\
m_{10,12} &= \frac{\lambda_2}{\lambda_1} N_1(\Omega_{23}); m_{10,13} = -\frac{\lambda_2}{\lambda_1} I_1(\Omega_{23}); \\
m_{10,14} &= \frac{\lambda_2}{\lambda_1} K_1(\Omega_{23}); m_{10,15} \div m_{10,18} = 0; P_{10} = 0; \\
m_{11,1} \div m_{11,6} &= 0; \\
m_{11,7} &= -\left[J_0(\Omega_{13}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{13}} J_1(\Omega_{13}) \right]; \\
m_{11,8} &= -\left[N_0(\Omega_{13}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{13}} N_1(\Omega_{13}) \right];
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_{11,9} &= \left[I_0(\Omega_{13}) - \frac{1-\eta_1}{\Omega_{13}} I_1(\Omega_{13}) \right]; \\
m_{11,10} &= \left[K_0(\Omega_{13}) + \frac{1-\eta_1}{\Omega_{13}} K_1(\Omega_{13}) \right]; \\
m_{11,11} &= \frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[J_0(\Omega_{23}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{23}} J_1(\Omega_{23}) \right]; \\
m_{11,12} &= \frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[N_0(\Omega_{23}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{23}} N_1(\Omega_{23}) \right]; \\
m_{11,13} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[I_0(\Omega_{23}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{23}} I_1(\Omega_{23}) \right]; \\
m_{11,14} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^2}{D_1^{(1)} \lambda_1^2} \left[K_0(\Omega_{23}) + \frac{1-\eta_2}{\Omega_{23}} K_1(\Omega_{23}) \right]; \\
m_{11,15} \div m_{11,18} &= 0; P_{11} = -\frac{M_0^{(4)}}{D_1^{(1)} \lambda_1^2}; m_{12,1} \div m_{12,6} = 0; \\
m_{12,7} &= J_1(\Omega_{13}); m_{12,8} = N_1(\Omega_{13}); \\
m_{12,9} &= I_1(\Omega_{13}); m_{12,10} = -K_1(\Omega_{13}); \\
m_{12,11} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} J_1(\Omega_{23}); m_{12,12} = -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} N_1(\Omega_{23}); \\
m_{12,13} &= -\frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} I_1(\Omega_{23}); m_{12,14} = \frac{D_1^{(2)} \lambda_2^3}{D_1^{(1)} \lambda_1^3} K_1(\Omega_{23}); \\
m_{12,15} \div m_{12,18} &= 0; P_{12} = 0; \\
m_{13,1} \div m_{13,10} &= 0; m_{13,11} = J_0(\Omega_{24}); \Omega_{24} = \lambda_2 R_4; \\
m_{13,12} &= N_0(\Omega_{24}); m_{13,13} = I_0(\Omega_{24}); \\
m_{13,14} &= K_0(\Omega_{24}); m_{13,15} = -J_0(\Omega_4); \Omega_4 = \lambda R_4; \\
m_{13,16} &= -N_0(\Omega_4); m_{13,17} = -I_0(\Omega_4); \\
m_{13,18} &= -K_0(\Omega_4); P_{13} = 0; m_{14,1} \div m_{14,10} = 0; \\
m_{14,11} &= -J_1(\Omega_{24}); m_{14,12} = -N_1(\Omega_{24}); \\
m_{14,13} &= I_1(\Omega_{24}); m_{14,14} = -K_1(\Omega_{24}); \\
m_{14,15} &= \frac{\lambda}{\lambda_2} J_1(\Omega_4); m_{14,16} = \frac{\lambda}{\lambda_2} N_1(\Omega_4); \\
m_{14,17} &= -\frac{\lambda}{\lambda_2} I_1(\Omega_4); \\
m_{14,18} &= \frac{\lambda}{\lambda_2} K_1(\Omega_4); P_{14} = 0; m_{15,1} \div m_{15,10} = 0; \\
m_{15,11} &= -\left[J_0(\Omega_{24}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{24}} J_1(\Omega_{24}) \right]; \\
m_{15,12} &= -\left[N_0(\Omega_{24}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{24}} N_1(\Omega_{24}) \right]; \\
m_{15,13} &= \left[I_0(\Omega_{24}) - \frac{1-\eta_2}{\Omega_{24}} I_1(\Omega_{24}) \right]; \\
m_{15,14} &= \left[K_0(\Omega_{24}) + \frac{1-\eta_2}{\Omega_{24}} K_1(\Omega_{24}) \right]; \\
m_{15,15} &= \frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[J_0(\Omega_4) - \frac{1-\nu}{\Omega_4} J_1(\Omega_4) \right]; \\
m_{15,16} &= \frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[N_0(\Omega_4) - \frac{1-\nu}{\Omega_4} N_1(\Omega_4) \right]; \\
m_{15,17} &= -\frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[I_0(\Omega_4) - \frac{1-\nu}{\Omega_4} I_1(\Omega_4) \right]; \\
m_{15,18} &= -\frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \left[K_0(\Omega_4) + \frac{1-\nu}{\Omega_4} K_1(\Omega_4) \right]; \\
P_{15} &= \frac{M_0^{(4)}}{D_1^{(2)} \lambda_2^2}; m_{16,1} \div m_{16,10} = 0; m_{16,11} = J_1(\Omega_{24}); \\
m_{16,12} &= N_1(\Omega_{24}); m_{16,13} = I_1(\Omega_{24}); \\
m_{16,14} &= -K_1(\Omega_{24}); m_{16,15} = -\frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} J_1(\Omega_4); \\
m_{16,16} &= -\frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} N_1(\Omega_4); m_{16,17} = -\frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} I_1(\Omega_4); \\
m_{16,18} &= \frac{D_{\mathcal{M}} \lambda^3}{D_1^{(2)} \lambda_2^3} K_1(\Omega_4); P_{16} = 0; \\
m_{17,1} \div m_{17,14} &= 0; m_{17,15} = J_0(\Omega); \Omega = \lambda R; \\
m_{17,16} &= N_0(\Omega); m_{17,17} = I_0(\Omega); m_{17,18} = K_0(\Omega); \\
P_{17} &= 0; m_{18,1} \div m_{18,14} = 0; m_{18,15} = -J_1(\Omega); \\
m_{18,16} &= -N_1(\Omega); m_{18,17} = I_1(\Omega); \\
m_{18,18} &= -K_1(\Omega); P_{18} = 0.
\end{aligned}$$

У разі, коли $U_2^{(-)} = U_2^{(+)} = U_2$, загальне рішення системи рівнянь (13) записується в наступному вигляді:

$$A_k = (-1)^k (\beta_{k2} U_2 + \beta_{k0} U_0), \quad (14)$$

де β_{k2} і β_{k0} – чутливості зміщень матеріальних частинок (розмірність метр, поділених на вольт) біморфного п'єзoeлектричного трансформатора до потенціалів U_2 і U_0 . Числові значення чутливості β_{k2} і β_{k0} задаються наступними виразами:

$$\begin{aligned}
\beta_{k2} &= \frac{2e_{31}^* (h + \alpha/2)}{D_1^{(1)} \lambda_1^2 \Delta_0} \left[\Delta_{k3} - \frac{D_1^{(1)} \lambda_1^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \Delta_{k7} \right], \\
\beta_{k0} &= \frac{2e_{31}^* (h + \alpha/2)}{D_1^{(1)} \lambda_1^2 \Delta_0} \left[\Delta_{k,11} - \frac{D_1^{(1)} \lambda_1^2}{D_1^{(2)} \lambda_2^2} \Delta_{k,15} \right],
\end{aligned}$$

де Δ_0 – головний визначник системи рівнянь (13), тобто визначник матриці розміром 18×18 , складеної з коефіцієнтів при шуканих константах $A_1, \dots, A_{18}$; Δ_{kj} ($j = 3; 7; 11; 15$) – ви-

значники матриць розміром 17×17 , які виходять з вихідної матриці викреслюванням k -го стовпця і j -го рядка.

Для того щоб знайти коефіцієнт електроакустичного зв'язку між потенціалами U_2 і U_0 , визначимо потенціал U_2 .

Так як $U_2^{(-)} = U_2^{(+)} = U_2$, то досить визначити один з струмів $I_2^{(\pm)}$ у провіднику, який з'єднує один із електродів вторинного електричного кола п'єзоелектричного трансформатора з відповідним електричним навантаженням. Амплітудне значення $I_2^{(+)}$ струму в навантаженні $Z_2^{(+)}$ визначається стандартним чином

$$I_2^{(+)} = -i\omega Q_2^{(+)} = -2\pi i\omega \int_{R_1}^{R_2} \rho^{(2)} D_z^{(+)}(\rho) d\rho. \quad (15)$$

Підставляючи в формулу (15) визначення $^{(2)}D_z^{(+)}(\rho)$, задане виразом (4), отримуємо наступний результат:

$$I_2^{(+)} = 2\pi i\omega e_{31}^* (h + \alpha/2) \left[R_2 \frac{\partial w_2(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_2} - R_1 \frac{\partial w_2(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_1} \right] + i\omega C_2^\sigma U_2^{(+)}, \quad (16)$$

де $C_2^\sigma = \pi(R_2^2 - R_1^2)\chi_{33}^\sigma/\alpha$ – динамічна електрична ємність кільцевої області верхнього п'єзокерамічного диска під електродом вторинного електричного кола п'єзоелектричного трансформатора.

Першу похідну функції $w_2(\rho)$, яка пропорційна кутам поворотів циліндричних перерізів кільцевої області $R_1 \leq \rho \leq R_2$ всього п'єзоелектричного трансформатора, з урахуванням виразу (14) можна записати в наступному вигляді:

$$\rho \frac{\partial w_2(\rho)}{\partial \rho} = \lambda_2 \rho [\Xi_{22}(\lambda_2 \rho) U_2^{(+)} + \Xi_{20}(\lambda_2 \rho) U_0], \quad (17)$$

$$\Xi_{2j}(\lambda_2 \rho) = \beta_{3j} J_1(\lambda_2 \rho) - \beta_{4j} N_1(\lambda_2 \rho) + \beta_{5j} I_1(\lambda_2 \rho) - \beta_{6j} K_1(\lambda_2 \rho)$$

де ($j = 0; 2$); частотно залежні коефіцієнти β_{kj} визначені в коментарях до формули (14).

Використовуючи розрахункове співвідношення (17) у формулі (16), доходимо висновку, що

$$I_2^{(+)} = 2\pi i\omega e_{31}^* (h + \alpha/2) [\Psi_{22}(\lambda_2, \Gamma_2) U_2^{(+)} + \Psi_{22}(\lambda_2, \Gamma_2) U_0] + i\omega C_2^\sigma U_2^{(+)}, \quad (18)$$

де $\Psi_{2j}(\lambda_2, \Gamma_2) = \lambda_2 R_2 \Xi_{2j}(\lambda_2 R_2) - \lambda_2 R_1 \Xi_{2j}(\lambda_2 R_1)$, ($j = 0; 2$); символ Γ_2 означає набір геометричних параметрів області № 2.

Оскільки $U_2^{(+)} = Z_2^{(+)} I_2^{(+)}$, то з визначення (18) випливає, що

$$U_2^{(+)} [1 - i\omega C_2^\sigma Z_2^{(+)} - 2\pi i\omega Z_2^{(+)} e_{31}^* (h + \alpha/2) \Psi_{22}(\lambda_2, \Gamma_2)] = 2\pi i\omega Z_2^{(+)} e_{31}^* (h + \alpha/2) \Psi_{20}(\lambda_2, \Gamma_2) U_0.$$

З останньої рівності визначається коефіцієнт електроакустичного зв'язку $K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2)$:

$$K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2) = \frac{U_2^{(+)}}{U_0} = \frac{2\pi i\omega Z_2^{(+)} e_{31}^* (h + \alpha/2) \Psi_{20}(\lambda_2, \Gamma_2)}{1 - i\omega C_2^\sigma Z_2^{(+)} - 2\pi i\omega Z_2^{(+)} e_{31}^* (h + \alpha/2) \Psi_{22}(\lambda_2, \Gamma_2)}, \quad (19)$$

де символом Π_2 позначений набір геометричних, фізико-механічних та електричних параметрів області № 2 біморфного п'єзоелектричного трансформатора.

Для завершення побудови математичної моделі дискового біморфного п'єзоелектричного трансформатора необхідно визначити потенціал U_0 на кільцевих електродах первинного електричного кола.

Дотримуючись того, що було отримано раніше, можна записати, що

$$U_0 = \frac{U_1 Z_B^{(4)}}{Z_B^{(4)} + Z_1} = \frac{U_1 Z_4^{(+)}}{Z_4^{(+)} + 2Z_1}, \quad (20)$$

де $Z_B^{(4)} = Z_4^{(+)}/2$ – електричний імпеданс області № 4 біморфного п'єзоелектричного трансформатора; $Z_4^{(+)}$ – електричний імпеданс кільцевої області № 4 верхнього п'єзокерамічного диска. Електричний імпеданс $Z_4^{(+)}$ визначається законом Ома для ділянки електричного кола, який записується в такий спосіб

$$Z_4^{(+)} = \frac{U_0}{I_4^{(+)}} = \frac{U_0}{-i\omega Q_4^{(+)}}, \quad (21)$$

де $I_4^{(+)}$ і $Q_4^{(+)}$ – амплітудне значення струму в провіднику і електричний заряд на кільцевому електроді первинного електричного кола.

З визначення (4) випливає

$$Q_4^{(+)} = -2\pi e_{31}^* (h + \alpha/2) \left[R_4 \frac{\partial w_4(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_4} - R_3 \frac{\partial w_4(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_3} \right] - C_4^\sigma U_0, \quad (22)$$

де $C_4^\sigma = \pi(R_4^2 - R_3^2)\chi_{33}^\sigma/\alpha$ – динамічна електрична ємність кільцевого об'єму верхнього п'єзокерамічного диска п'єзоелектричного трансформатора.

$$\text{Оскільки } \rho \frac{\partial w_4(\rho)}{\partial \rho} = U_0 \Xi_{40}(\lambda_2 \rho),$$

де

$$\begin{aligned} \Xi_{40}(\lambda_2 \rho) = & \lambda_2 \rho \left\{ \left[\beta_{11,2} K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2) + \beta_{11,0} \right] J_1(\lambda_2 \rho) - \right. \\ & - \left[\beta_{12,2} K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2) + \beta_{12,0} \right] N_1(\lambda_2 \rho) - \\ & - \left[\beta_{13,2} K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2) + \beta_{13,0} \right] I_1(\lambda_2 \rho) - \\ & \left. - \left[\beta_{14,2} K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2) + \beta_{14,0} \right] K_1(\lambda_2 \rho) \right\}, \end{aligned}$$

то вираз (22) можна записати в такому вигляді:

$$Q_4^{(+)} = -C_4^\sigma U_0 \left[\Psi_{40}(\lambda_2, \Gamma_4) + 1 \right], \quad (23)$$

де

$$\Psi_{40}(\lambda_2, \Gamma_4) = \frac{2e_{31}^*(h + \alpha/2)\alpha}{(R_4^2 - R_3^2)\chi_{33}^\sigma} \left[\Xi_{40}(\lambda_2 R_4) - \Xi_{40}(\lambda_2 R_3) \right];$$

символ Γ_4 означає набір геометричних параметрів області № 4.

Підставляючи вираз (23) у визначення (21) електричного імпедансу $Z_4^{(+)}$, отримуємо наступний результат:

$$Z_4^{(+)} = \frac{1}{i\omega C_4^\sigma \left[\Psi_{40}(\lambda_2, \Gamma_4) + 1 \right]}.$$

Після цього з виразу (20) визначається потенціал U_0 :

$$U_0 = \frac{U_1}{1 + 2i\omega C_4^\sigma Z_1 \left[\Psi_{40}(\lambda_2, \Gamma_4) + 1 \right]}.$$

Підставляючи знайдене значення U_0 у формулу (19), знаходимо, що

$$\frac{U_2^{(+)}}{U_0} = \frac{U_2^{(+)}}{U_1} \left\{ 1 + 2i\omega C_4^\sigma Z_1 \left[\Psi_{40}(\lambda_2, \Gamma_4) + 1 \right] \right\} = K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2).$$

З останнього запису випливає, що

$$K^{(+)}(\omega, \Pi) = \frac{K_0^{(2)}(\omega, \Pi_2)}{1 + 2i\omega C_4^\sigma Z_1 \left[\Psi_{40}(\lambda_2, \Gamma_4) + 1 \right]}. \quad (24)$$

Вираз (24) має сенс математичної моделі дискового біморфного п'єзоелектричного трансформатора з симетричним електричним навантаженням у вторинному електричному колі.

Висновки. Основний результат статті можна зафіксувати наступним чином: розглянуто конструкцію і особливості математичного опису біморфного п'єзоелектричного елемента, принцип дії якого базується на використанні осесиметричних коливань поперечного вигину; отримано рішення задачі про порушення коливань поперечного вигину в біморфному п'єзоелектричному елементі. Побудовано математичну модель дискового біморфного п'єзоелектричного трансформатора з симетрич-

ним електричним навантаженням у вторинному електричному колі з урахуванням повного набору геометричних, фізико-механічних та електричних параметрів.

Список літератури

- [1] С. Жуков, "Пьезокерамика и перспективы ее применения", *МТТ. Техно plus*, № 5, с. 56-60, 2009.
- [2] Ю. А. Смирнов, и А. В. Муханов, *Электронные и микропроцессорные системы управления автомобилей: учеб. пособ.* Санкт-Петербург: Лань, 2012.
- [3] T. Bove, W. Wolny, E. Ringgaard, and K. Breboel, "New type of piezoelectric transformer with very high power density", *Applications of Ferroelectrics*, vol. 1, pp. 321-324, 2000. doi: 10.1109/ISAF.2000.941564.
- [4] A. M. Flynn, and S. R. Sanders, "Fundamental limits on energy transfer and circuit considerations for piezoelectric transformers", *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 17, pp. 8-14, 2002. doi: 10.1109/63.988662.
- [5] W. Shao, L. Chen, C. Pan, Y. Liu, and Z. Feng, "Power density of piezoelectric transformers improved using a contact heat transfer structure", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 59, pp. 73-81, 2012. doi: 10.1109/TUFFC.2012.2157.
- [6] E. Horsley, M. Foster, and D. Stone, "State-of-the-art piezoelectric transformer technology", in *EPE*, 2007, pp. 1-10.
- [7] T. Andersen, M. A. E. Andersen, and O. C. Thomsen, "Simulation of piezoelectric transformers with COMSOL", in *Proc. 2012 COMSOL Conf. in Milan*. [Online]. Available: https://www.comsol.dk/paper/download/151765/andersen_paper.pdf
- [8] А. А. Ерофеев, Г. А. Данов, и В. Н. Фролов, *Пьезокерамические трансформаторы и их применение в радиоэлектронике*. Москва: Радио и связь, 1988.
- [9] А. И. Ладик, и А. И. Сташкевич, *Изделия электронной техники. Пьезоэлектрические и электромеханические приборы*. Москва: Радио и связь, 1993.
- [10] С. Г. Бочкарев, Б. Б. Педько, и В. П. Каменцев, "Амплитудный и частотный способы управления работой пьезотрансформаторов в радиоэлектронных устрой-

- ствах", *Вестник ТвГУ. Серия: Физика*, № 4 (6), с. 110-114, 2004.
- [11] В. В. Лавриненко, *Пьезоэлектрические трансформаторы*. Москва: Энергия, 1975.
- [12] А. В. Богдан, О. Н. Петрищев, Ю. И. Якименко, и Ю. Ю. Яновская, "Исследование характеристик пьезоэлектрического трансформатора на основе радиальных колебаний в тонких пьезокерамических дисках", *Электроника и связь. Тематический выпуск: Электроника и нанотехнологии*, ч. 1, с. 269-274, 2009.
- [13] А. В. Богдан, О. Н. Петрищев, Ю. И. Якименко, и Ю. Ю. Яновская, "Математическое моделирование колебаний тонких пьезокерамических дисков для создания функциональных элементов пьезоэлектроники", *Электроника и связь. Тематический выпуск: Электроника и нанотехнологии*, ч. 2, с. 35-42, 2009.
- [14] M. Peerasaksothol, S. Srilomsak, P. Laoratanakul, and T. Kulworawanichpong, "Design and implementation of ring-dot piezoelectric ballasts for 36-W fluorescent lamps", *European Journal of Scientific Research*, vol. 64, no. 2, pp. 189-205, 2011.
- [15] D. Livingston, K. P. Kumar, and N. Venugopal, "Modelling and simulation of multiple piezo-electric transformer converters", *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol. 3, no. 8, pp. 237-245, 2013.
- [16] О. Н. Петрищев, и К. В. Базіло, "Принципы математического моделирования трансформаторов, работающих на планарных осесимметричных колебаниях пьезокерамических дисков", *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, № 3, с. 10-20, 2015 (*Технічні науки*).
- References**
- [1] S. Zhukov, "Piezoceramics and prospects of its application", *MTT. Tekhno plus*, no. 5, pp. 56-60, 2009 [in Russian].
- [2] Yu. A. Smirnov, and A. V. Mukhanov, *Electronic and microprocessor control systems of cars*. St. Petersburg, Lan, 2012 [in Russian].
- [3] T. Bove, W. Wolny, E. Ringgaard, and K. Breboel, "New type of piezoelectric transformer with very high power density", *Applications of Ferroelectrics*, vol. 1, pp. 321-324, 2000.
doi: 10.1109/ISAF.2000.941564.
- [4] A. M. Flynn, and S. R. Sanders, "Fundamental limits on energy transfer and circuit considerations for piezoelectric transformers", *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 17, pp. 8-14, 2002.
doi: 10.1109/63.988662.
- [5] W. Shao, L. Chen, C. Pan, Y. Liu, and Z. Feng, "Power density of piezoelectric transformers improved using a contact heat transfer structure", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 59, pp. 73-81, 2012.
doi: 10.1109/TUFFC.2012.2157.
- [6] E. Horsley, M. Foster, and D. Stone, "State-of-the-art piezoelectric transformer technology", in *EPE*, pp. 1-10, 2007.
- [7] T. Andersen, M. A. E. Andersen, and O. C. Thomsen, "Simulation of piezoelectric transformers with COMSOL", in *Proc. 2012 COMSOL Conf. in Milan*. [Online]. Available: https://www.comsol.dk/paper/download/151765/andersen_paper.pdf
- [8] A. A. Erofeev, G. A. Danov, and V. N. Frolov, *Piezoceramic transformers and their application in radio electronics*. Moscow, Radio i svyaz, 1988 [in Russian].
- [9] A. I. Ladik, and A. I. Stashkevich, *Electronic products. Piezoelectric and electromechanical devices*. Moscow, Radio i svyaz, 1993 [in Russian].
- [10] S. G. Bochkarev, B. B. Pedko, and V. P. Kamentsev, "Amplitude and frequency methods of controlling the operation of piezotransformers in electronic devices", *Vestnik TvGU. Seriya: Fizika*, no. 4 (6), pp. 110-114, 2004 [in Russian].
- [11] V. V. Lavrinenko, *Piezoelectric transformers*. Moscow: Energiya, 1975 [in Russian].
- [12] A. V. Bogdan, O. N. Petrishev, Yu. I. Yakimenko, and Yu. Yu. Yanovskaya, "Investigation of characteristics of piezoelectric transformer based on radial oscillations in thin piezoceramic disks", *Elektronika i svyaz. Tematicheskii vyipusk: Elektronika i nanotekhnologii*, part 1, pp. 269-274, 2009 [in Russian].
- [13] A. V. Bogdan, O. N. Petrishev, Yu. I. Yakimenko, and Yu. Yu. Yanovskaya, "Mathematical modelling of oscillations of thin

- piezoceramic disks for creating functional elements of piezoelectronics", *Elektronika i svyaz. Tematicheskiy vyipusk: Elektronika i nanotehnologii*, part 2, pp. 35-42, 2009 [in Russian].
- [14] M. Peerasaksophol, S. Srilomsak, P. Laoratanakul, and T. Kulworawanichpong, "Design and implementation of ring-dot piezoelectric ballasts for 36-W fluorescent lamps", *European Journal of Scientific Research*, vol. 64, no. 2, pp. 189-205, 2011.
- [15] D. Livingston, K. P. Kumar, and N. Venugopal, "Modelling and simulation of multiple piezoelectric transformer converters", *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol. 3, no. 8, pp. 237-245, 2013.
- [16] O. N. Petrishchev, and C. V. Bazilo, "Principles of mathematical modeling of transformers operating on planar axisymmetric oscillations of piezoceramic discs", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, no. 3, pp. 10-20, 2015 [in Russian].

O. N. Petrishchev, Dr. Sc. (Eng.), professor,
Kyiv Scientific Research Institute of Hydrodevices
C. V. Bazilo, Ph. D. (Eng.), associate professor
Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkassy, 18006, Ukraine

CONSTRUCTION OF MATHEMATICAL MODEL OF BIMORPH PIEZOELECTRIC TRANSFORMER

Introduction. Piezoceramic transformers are most widely used in high-voltage sources of secondary power supply and in devices where a large voltage conversion ratio is needed, in particular, in medical technology.

Purpose is to solve the problem of the excitation of transverse bending oscillations in bimorph piezoelectric transformer. The ultimate goal of mathematical modelling of physical state of oscillating piezoceramic elements consists in qualitative and quantitative description of characteristics and parameters of electric and elastic fields existing in them.

Methodology. Mathematical model of piezoelectric transformers operation using transverse bending vibrations in a bimorph piezoelectric element is constructed with a minimal number of assumptions simplifying the real situation. This allows to state that the proposed construction scheme delivers mathematical models that are sufficiently adequate to real objects and physical processes that exist in them.

Results. Construction and features of mathematical description of bimorph piezoelectric element, the principle of which is based on the use of axisymmetric transverse bending oscillations, are considered. The solution of the problem of transverse bending oscillations excitation in bimorph piezoelectric element by the difference of electric potentials is obtained.

Originality. Mathematical model of disk bimorph piezoelectric transformer with symmetrical electrical loads in secondary electrical circuit taking into account a complete set of geometrical, physical, mechanical and electrical parameters is built.

Practical value. As a result of research of real device's mathematical model a set of geometrical, physical, mechanical and electrical parameters of a real object can be determined which provides the realization of technical parameters of piezoelectric functional element specified in technical specifications. The cost of the saved resources is the commercial price of mathematical model.

Keywords: piezoelectric transformer, bimorph element, physical processes, mathematical description.

UDC 616-72

[0000-0002-1571-401X] **C. V. Bazilo**, Ph.D. (Eng.), associate professor,
[0000-0002-1596-4123] **A. O. Lavdanskyi**, Ph.D. (Eng.),
[0000-0001-5965-0233] **V. M. Zaika**, Ph.D. (Eng.)

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

DEVELOPMENT OF INDICATION SYSTEM OF MOBILE ULTRASONIC SURGICAL INSTRUMENT

Prevalence of gunshot wounds in modern world is associated with criminalization of society, terrorist threats, increase of a number of local military conflicts and civil unrest. The search and development of methods for reducing blood loss, accelerating the healing of postoperative wounds and scars resorption is an important task of modern surgery, the solution of which is facilitated by the use of ultrasound. The use of ultrasonic surgery in military medicine and the use of piezoelectric elements as the source of ultrasound are perspective.

Primary surgical treatment of wounds is the main method of preventing the development of severe infectious complications of gunshot wounds. When using an ultrasonic surgical instrument, an urgent task is to disinfect it before and after the operation.

The purpose of this work is to develop an indication system for a mobile ultrasonic surgical instrument.

A monochrome OLED display is used to indicate the state and interaction with the user in a mobile ultrasonic surgical instrument. STM32 series microcontroller is used to work with the display. The indication system provides a display of the current value of power, time and battery charge. The following items of adjusting menu are available: frequency, power, sterilization, clock, information. The power value is presented in percent as a scale from 0 % to 100 %. The sterilization time of adjusting menu provides a maximum sterilization time of 99 minutes and 59 seconds. The handle of the surgical instrument has all basic control elements for ease of use and simplicity. Proposed surgical instrument is mobile and can be used in extreme conditions. It does not require the use of a power cord. Li-ion batteries are used to ensure the mobility of the instrument.

This work has been made within the framework of a state budgetary research topic “Development of mobile highly effective ultrasonic surgical instrument for military and civil medicine”

Keywords: ultrasound, surgical instrument, indication system.

Introduction. Prevalence of gunshot wounds in modern world is associated with criminalization of society, terrorist threats, increase of a number of local military conflicts and civil unrest [1]. The main method of preventing the development of severe infectious complications of gunshot wounds is surgery – primary surgical treatment of wounds [2]. The use of ultrasonic surgery using piezoelectric elements, which play the role of ultrasound sources, is perspective [3-5].

The issue of providing the population of Ukraine with high-quality surgical equipment is

an important component of ensuring the constitutional right of citizens to health care (Article 49 of the Constitution of Ukraine).

In [6], the advantages and possibilities of using ultrasonic surgery were considered and a study of piezoelectric transducers for ultrasonic surgery was conducted. In [8], a model of ultrasonic surgical instrument, which is shown in Figure 1, and a disinfection technique for the destruction of the pathogen in the cutting part of ultrasonic surgical instrument were developed.



Figure 1 – The model of mobile ultrasonic surgical instrument

The main advantages of the developed surgical instrument are its mobility and autonomy, which is ensured by Li-ion batteries, reliability and long service life of active elements from piezoceramics, ease of operation and ease of management due to the use of an ergonomic handle.

The **purpose** of this work, which is a continuation of the cycle of works [6-8], is the development of indication system for a mobile ultrasonic surgical instrument.

Materials and methods. The device uses a monochrome white "OLED" display [9], with size of 0.91" and with resolution 128 by 32 pixels to indicate status and to interact with the user. The device uses the U8glib library to control display [10] and the STM32 series microcontroller [11].

The device is controlled by three keys – right or plus, left or minus, and center key (short press forward, long press back). When the device is turned on, the project logo will appear for 1 second (Figure 2).



Figure 2 – Project logo when the device is turned on

The device enters the operating mode. The frequency and power that have been set beforehand are set. The main screen shows the current value of power, clock and battery level (Figure 3). You can change the power from the main screen by pressing the left and right keys to increase and decrease the power respectively. The minimum power value is 0%, the maximum power value is 100%.

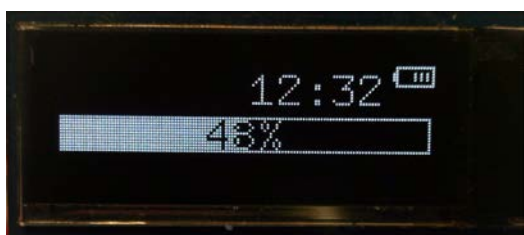


Figure 3 – The main screen of the device

Pressing the center key enters the device's settings menu. The available settings menu items are shown in Figures 4-6. These are the following items: "Frequency", "Power", "Sterilization", "Clock", "Information". To enter the corresponding settings menu, select the item with the right and left keys (item will be highlighted) and press the central key. To return to the device's main screen, long-press the central key.

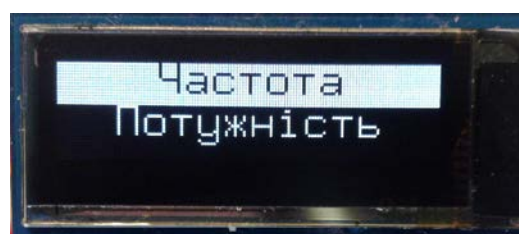


Figure 4 – Settings menu, the first screen

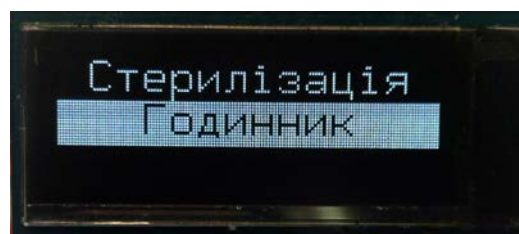


Figure 5 – Settings menu, the second screen

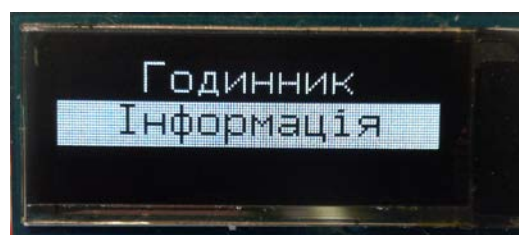


Figure 6 – Settings menu, the third screen

The frequency setting menu is shown in Figure 7. The frequency value is given by a digit. A short press of the central key is used to select a digit. The digits are selected cyclically, starting with the oldest (tens of thousands). The selected digit is highlighted. Use the left and right keys to increase or decrease the value. If the digit goes from value 9 to value 0, then one is automatically added to the higher digit; if the digit goes from 0 to 9, one is subtracted from the higher digit. The minimum frequency is 10000 Hz, the maximum is 99999 Hz. Pressing the left or right key for a long time increases or decreases the frequency automatically. To exit the frequency setting menu, long-press the central key. The frequency value is applied as it is entered, but is only stored in nonvolatile memory when exiting the menu.



Figure 7 – Frequency setting menu

The power setting menu is shown in Figure 8. The value is presented in percentage from 0% to 100%. The power value is changed by pressing the right and left keys. With a long press of the right or left key, the power value increases or decreases automatically. The power value is applied as it is entered, but is only stored in non-volatile memory when exiting the menu. To exit the power settings menu, long-press the central key.

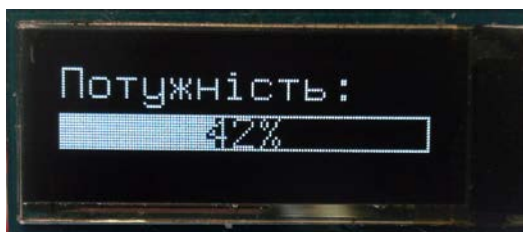


Figure 8 – Power setting menu

The sterilization time setting menu is shown in Figure 9. The time value is set by the digit in the same way as the frequency setting menu. The sterilization process will start for the time set in this menu. The first two digits in the menu are responsible for the number of minutes, the last two digits are for the number of seconds. The maximum sterilization time is 99 minutes and 59 seconds. To start sterilization mode, use the center key to go to item marked "Start" and press the left or right key. The value of the item will change to "Stop" (Figure 10) and the countdown of sterilization will start. To stop the sterilization mode, use the central key to go to item marked "Stop" and press the left or right key. The value of the item will change to "Start" and the countdown of sterilization will stop. To exit the sterilization time settings menu, long-press the center key. The sterilization mode will not be switched off when exiting the menu, the countdown will occur in the background.

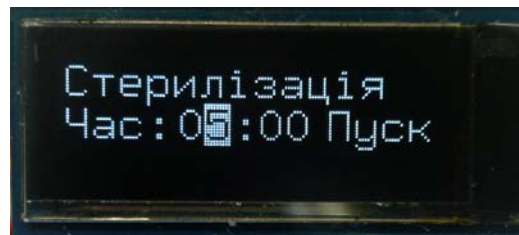


Figure 9 – Sterilization mode menu

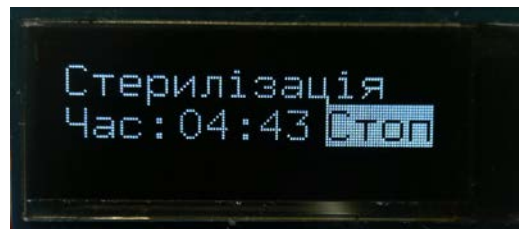


Figure 10 – Operation of the sterilization mode

The clock setting menu is shown in Figure 11. The clock setting is similar to the frequency setting menu. You only need to set the clock once, when you switch on the device for the first time. The clock will continue to work even in the absence of main power (due to backup battery power). To exit the clock settings menu, long-press the center key.



Figure 11 – Clock setting menu

Information about device developers is shown in the menu item "Information" and is shown in Figure 12. Use the left and right keys to scroll through information screens. Screens are switched cyclically. To exit the information menu, long-press the central key.

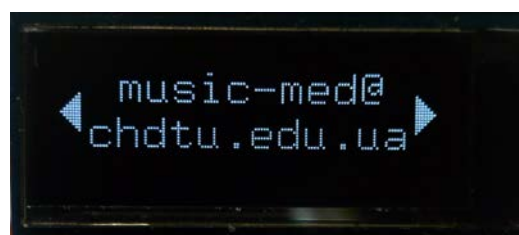


Figure 12 – Information about developers

Conclusions. This work was made within the framework of a state budgetary research topic "Development of mobile highly effective ultrasonic surgical instrument for military and civil medicine" (State registration number 0117U007474).

Indication system for a mobile ultrasonic surgical instrument based on an OLED display was developed, operation principles of indication system were considered. Further research may focus on mobile ultrasonic surgical instrument testing.

References

- [1] A. V. Kopchak, V. A. Rybak, and Yu. I. Marukhno, "Pathogenesis and approaches to the treatment in gunshot wounds of the maxillo-facial area in specialized multidisciplinary hospital", *Meditsina neotlozhnyih sostoyaniy*, no. 7, pp. 94-105, 2015 [in Ukrainian].
- [2] *Military and emergency surgery: guidelines. Issue 1: Gunshot wounds and their treatment* Kharkiv: KhNMU, 2013 [in Ukrainian].
- [3] S. V. Hrynyuk, and N. Yu Lebedyns'ka, "Peculiarities of bacterial control over postoperative complications of wounds in surgical patients", *Medychni perspektivy*, vol. XVI, no. 1, pp. 65-67, 2011 [in Ukrainian].
- [4] A. A. Viltsanyuk, R. A. Lutkovskiy, and M. A. Khutoryanskyi, "New approaches to the prevention of postoperative wound supuration", *Kharkivska khirurhichna shkola*, no. 4, pp. 22-25, 2011 [in Ukrainian].
- [5] G. M. Semenov, *Modern surgical instruments*. St. Petersburg: Piter, 2013 [in Russian].
- [6] C. V. Bazilo, Yu. Yu. Bondarenko, V. M. Zaika, Yu. A. Petrushko, and L. O. Fedoruk, "Application of piezoelectric elements in ultrasonic surgery", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, no. 4, pp. 53-56, 2016 [in Ukrainian].
- [7] C. V. Bazilo, Yu. Yu. Bondarenko, V. M. Zaika, Yu. A. Petrushko, and L. O. Fedoruk, "Method of formation of ultrasonic oscillations in a surgical instrument": Patent of Ukraine no. 116996, 2017 [in Ukrainian].
- [8] C. V. Bazilo, V. M. Zaika, and Yu. Yu. Bondarenko, "Development of disinfection system of ultrasonic surgical instrument", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, no. 4, pp. 63-67, 2018 [in Ukrainian].
- [9] B. Geffroy, P. Le Roy, and C. Prat, "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies", *Polymer international*, vol. 55, no. 6, pp. 572-582, 2006.
- [10] U8glib library for monochrome displays. [Online]. Available: <https://github.com/olikraus/u8g2>
- [11] C. Novello, *Mastering STM32. A step-by-step guide to the most complete ARM Cortex-M platform, using a free and powerful development environment based on Eclipse and GCC*. Leanpub, 2017.

Список літератури

- [1] А. В. Копчак, В. А. Рибак, та Ю. І. Марухно, "Патогенез і принципи лікування вогнепальних поранень щелепно-лицевої ділянки в умовах багатопрофільного закладу", *Медицина неотложных состояний*, № 7, с. 94-105, 2015.
- [2] *Хірургія військова та надзвичайних ситуацій: метод. вказівки. Тема 1: Вогнепальні поранення та їх лікування*. Харків: ХНМУ, 2013.
- [3] С. В. Гринюк, та Н. Ю. Лебединська, "Особливості проведення бактеріального контролю за післяопераційними ускладненнями ран у хірургічних хворих", *Медичні перспективи*, т. XVI, № 1, с. 65-67, 2011.
- [4] О. А. Вільцанюк, Р. А. Лутковський, та М. О. Хutoryanskyi, "Нові підходи до профілактики нагноєння післяопераційної рани", *Харківська хірургічна школа*, № 4, с. 22-25, 2011.
- [5] Г. М. Семенов, *Современные хирургические инструменты*. Санкт-Петербург: Питер, 2013.
- [6] К. В. Базіло, Ю. Ю. Бондаренко, В. М. Заїка, Ю. А. Петрушко, та Л. О. Федорук, "Застосування п'єзоелектричних елементів в ультразвуковій хірургії", *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, № 4, с. 53-56, 2016 (*Технічні науки*).
- [7] К. В. Базіло, Ю. Ю. Бондаренко, В. М. Заїка, Ю. А. Петрушко, та Л. О. Федорук, "Спосіб створення ультразвукових коливань в хірургічному інструменті": пат.

- України на корисну модель № 116996. № 201613588, грудень 29, 2016. Опубл. червень 12, 2017. Бюл. № 11.
- [8] К. В. Базіло, В. М. Заїка, та Ю. Ю. Бондаренко, "Розробка системи знезараження ультразвукового хірургічного інструменту", *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, № 4, с. 63-67, 2018 (*Технічні науки*).
- [9] B. Geffroy, P. Le Roy, and C. Prat, "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies", *Polymer international*, vol. 55, no. 6, pp. 572-582, 2006.
- [10] U8glib library for monochrome displays. [Online]. Available: <https://github.com/olikraus/u8g2>
- [11] C. Novello, *Mastering STM32. A step-by-step guide to the most complete ARM Cortex-M platform, using a free and powerful development environment based on Eclipse and GCC*. Leanpub, 2017.

К. В. Базіло, к.т.н., доцент,

А. О. Лавданський, к.т.н.,

В. М. Заїка, к.т.н.,

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

РОЗРОБКА СИСТЕМИ ІНДИКАЦІЇ МОБІЛЬНОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО ХІРУРГІЧНОГО ІНСТРУМЕНТУ

Поширеність вогнепальних поранень пов'язана з криміналізацією суспільства, терористичними загрозами, збільшенням кількості локальних військових конфліктів і громадських заворушень. Основним методом попередження розвитку важких інфекційних ускладнень вогнепальних поранень є операція – первинна хірургічна обробка ран. Перспективним є застосування ультразвукової хірургії з використанням п'єзоелектричних елементів, котрі відіграють роль джерел ультразвуку.

Пошук і розробка методів зниження крововтрати, прискорення загоєння післяопераційних ран і розсмоктування рубців є важливими завданнями сучасної хірургії, перспективним розв'язанням яких є застосування ультразвукової хірургії з використанням п'єзоелектричних елементів, котрі відіграють роль джерел ультразвуку.

Метою роботи є розробка системи індикації мобільного ультразвукового хірургічного інструменту.

Для індикації стану та взаємодії з користувачем у мобільному ультразвуковому хірургічному інструменті використовується монохромний OLED-дисплей. Для роботи з дисплеєм використано мікроконтролер серії STM32. На дисплеї передбачено відображення поточного значення потужності, часу та заряду батареї. Доступні такі пункти меню налаштувань: частота, потужність, стерилізація, годинник, інформація. Величина потужності представлена шкалою від 0 % до 100 %. Максимальне значення часу стерилізації дорівнює 99 хвилин і 59 секунд. Основними перевагами розробленого хірургічного інструменту є його мобільність та автономність, що забезпечується шляхом використання Li-ion акумуляторів, надійність і значний строк служби активних елементів з п'єзокераміки, зручність в експлуатації та простота в керуванні за рахунок використання ергономічної рукоятки.

Робота виконана в рамках науково-дослідної роботи Черкаського державного технологічного університету «Розробка мобільного високоефективного ультразвукового хірургічного інструменту для військової та цивільної медицини».

Ключові слова: ультразвук, хірургічний інструмент, система індикації.

[0000-0003-1727-3286] **С. О. Філімонов**, к.т.н., доцент,

e-mail: s.filimonov@chdtu.edu.ua

[0000-0001-9241-1760] **Н. В. Філімонова**, к.т.н., старший викладач,

e-mail: nv.filimonova2015@gmail.com

Д. С. Бачеріков, аспірант,

e-mail: ababka94@gmail.com

А. О. Мисан, аспірант

e-mail: andreyka.misan@gmail.com

Черкаський державний технологічний університет

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

РОЗРОБКА П'ЄЗОДВИГУНА ДЛЯ БІОПРОТЕЗА

Нині в усьому світі розробка, дослідження і створення п'єзоелектричних двигунів є досить актуальною і важливою проблемою, що привертає велику кількість дослідників. Такий інтерес обумовлений перспективою створення малогабаритних п'єзоелектричних двигунів.

Основною метою цієї статті є дослідження та вдосконалення п'єзодвигунів задля використання їх у біопротезах як актуаторів.

Проведено аналіз закордонних конструкцій п'єзодвигунів. Визначено, що існуючі конструкції мають ряд недоліків, основні з яких – висока керуюча напруга, малий діапазон переміщення рухомої частини та складність виготовлення конструкції. Розроблено вдосконалену конструкцію п'єзодвигуна на основі біморфних п'єзоелементів. Виготовлено дослідний зразок розробленого п'єзодвигуна та отримано результати досліджень, котрі показали, що при використанні такого п'єзодвигуна збільшиться діапазон коливань та зменшиться амплітуда керуючого сигналу.

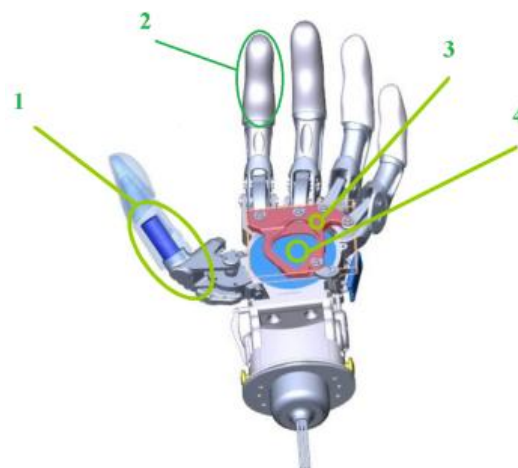
Ключові слова: біопротез, п'єзоелектричний двигун, біморфний п'єзоелемент.

Вступ. Біопротези використовують для відновлення рук з різними рівнями ампутації, а також у випадках вродженого недорозвитку верхніх кінцівок [1].

Окрім медичного призначення, біопротези широко використовуються у військовій сфері, зокрема в робототехніці, а також застосовуються в науково-дослідницькій сфері як маніпулятори, що працюють з небезпечними речовинами. На рисунку 1 зображено конструкцію біопротеза [2].

Одним із основних елементів, який впливає на роботу біопротеза і точність виконання рухів пальців, є двигуни. Двигуни бувають різних видів, найбільш поширеними є електромагнітні двигуни.

Електромагнітні мікроелектродвигуни (колекторні, крокові та безколекторні) нині досягли вершини мініатюризації. При подальшому зменшенні розмірів ускладнюється процес складання, а також втрачається ефективність двигуна.



1 – електродвигун;
2 – прогумовані кінцівки протеза;
3 – вузол переміщення пальців;
4 – головний привід біопротеза
Рисунок 1 – Конструкція біопротеза

Для намотки котушок статора доводиться використовувати тонший дріт, який має вищий опір. Так, при зменшенні розмірів колекторних мікроелектродвигунів до 6 мм

більша частка електричної енергії перетворюється в тепло, а не в механічну енергію. У більшості випадків для отримання лінійних приводів на базі електродвигунів є необхідним застосування додаткових механічних передач і редукторів, які перетворюють обертальний рух у поступальний і забезпечують потрібну точність позиціонування. При цьому зростають розміри всього пристрою, а значна частина енергії витрачається на подолання тертя в механічній передачі.

Діаграма, зображена на рисунку 2, показує, що при розмірах, менших 7 мм (діаметр корпусу двигуна), вигідніше застосовувати п'єзoeлектричні двигуни, а не електромагнітні [3].

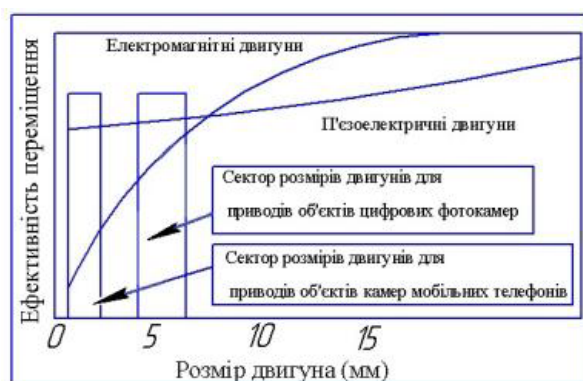


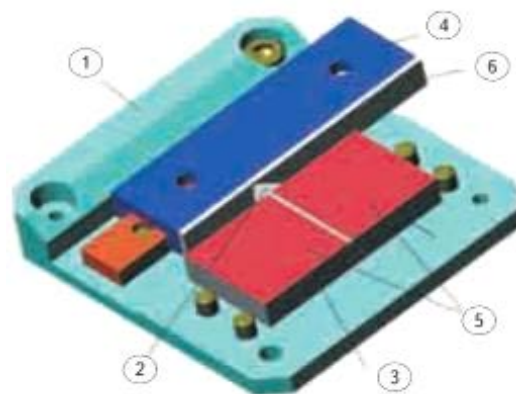
Рисунок 2 – Діаграма ефективності використання двигунів різних типів

Основними перевагами п'єзoeлектричних двигунів є: широкий діапазон регулювання частот обертання ($0-300 \text{ хв}^{-1}$), можливість малих, у межах оберту вала, переміщень (частки кутових секунд), високий момент на валу, великий гальмівний момент на валу в знеструмленому стані, безінерційність, безшумна робота, малі маса та габарити, простота системи управління, відсутність передавальних механізмів і необхідності їх обслуговування, мале енергоспоживання, іскровибухобезпечність [3].

Один із видів конструкцій п'єзодвигунів, що використовуються як актуатори в біопротезі, наведено на рисунку 3 [4]. П'єзодвигун працює наступним чином. На два керамічні електроди подаються імпульси з частотою в десятки і сотні кілогерц. Завдяки коливанням п'єзокерамічної пластини 3 виконується рух рухомої каретки 4.

Основними недоліками цієї конструкції є: великі габарити, малий діапазон переми-

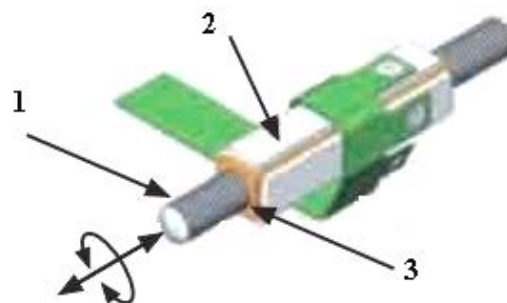
щення рухомої частини, висока керуюча напруга.



1 – нерухома кераміка; 2 – алюмінієвий виштовхувач; 3 – керамічний п'єзоактуатор; 4 – рухома каретка; 5 – збуджувальний електрод; 6 – фрикціон

Рисунок 3 – П'єзодвигун фірми PI

На рисунку 4 зображено схему і конструкцію резонансного п'єзoeлектричного двигуна Squiggle фірми NST [5]. Основними елементами п'єзoeлектричного двигуна є: чотиригранна металева муфта (з немагнітного матеріалу) з внутрішньою різьбою, ходовий гвинт і чотири пластини п'єзокераміки. Пластини п'єзокераміки прикріплені на гранях металевої муфти.



1 – ходовий вал; 2 – п'єзокераміка, 3 – металевий профіль з різьбою

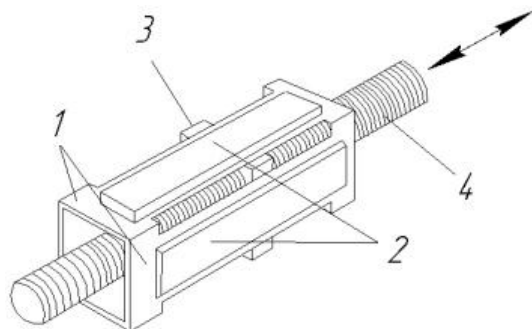
Рисунок 4 – П'єзодвигун серії SQL

Керування здійснюється за допомогою двох сигналів, що зсунуті по фазі на 90° .

Основними недоліками цієї конструкції є висока керуюча напруга та складність виготовлення конструкції.

Метою роботи є вдосконалення п'єзoeлектричного двигуна задля його використання в біопротезах як актуатора.

Для вирішення цієї проблеми авторами запропоновано конструкцію п'єзодвигуна, яку зображено на рисунку 5.



1 – мідна пластина; 2 – біморфний п'єзоелемент;
3 – чотиригранна металева гайка;
4 – ходовий вал

Рисунок 5 – Будова п'єзоелектричного двигуна вдосконаленої конструкції

На рисунку 6 зображено експериментальний зразок вдосконаленого п'єзоелектричного двигуна.



Рисунок 6 – Експериментальний зразок розробленого п'єзоелектричного двигуна

Особливістю п'єзодвигуна розробленої конструкції є використання біморфних п'єзоелементів. Біморфний п'єзоелемент – це тонка металева пластина, до якої приклеєний п'єзоелемент, лицьові поверхні якого покриті електродами [6].

Біморфні п'єзоелементи між собою з'єднані на торцях мідних пластин за допомогою пайки, а чотиригранна металева гайка нерухомо закріплена по центру біморфного п'єзоелемента, де наявна максимальна амплітуда коливань.

При подачі двофазної напруги на протилежні пари пластин п'єзокераміки виникають механічні коливання, які передаються металевій гайці. В результаті ходовий вал обертається і лінійно переміщується відносно

муфти. Змінюючи зрушення фаз, можна змінювати напрямок руху гвинта.

Біморфні п'єзоелементи 2 складаються з металевої пластини, виконаної з напівтвердої латуні Л63 розміром 35x8x0,3 мм. П'єзоелементи з п'єзокераміки ЦТС-19 мають розміри 29x7x1 мм. Використання біморфних п'єзоелементів 2 дозволило знизити їх резонансну частоту до декількох сотень герц.

Коефіцієнт жорсткості біморфних п'єзоелементів 2 можна визначити за формулою [7, 8]

$$k_{1-4} = 3 \left[\lambda_B L^3 + (L - l) \Delta \right]^{-1}, \quad (1)$$

де

$$\Delta = \lambda_M - \lambda_B,$$

$$\lambda_M = E_M J_M,$$

$$\lambda_B = E_M J_M + E_{II} J_{II}^* = \frac{12}{b \left(E_M h_M^3 + E_{II} h_{II}^3 \left(1 + 3 \left(1 + \frac{h_M}{h_{II}} \right)^2 \right) \right)},$$

E_M – модуль пружності металевої пластини;

E_{II} – модуль пружності п'єзоелемента, який можна знайти через піддатливість поляризованої п'єзокераміки; $E_{II} = (s_{11}^E)^{-1}$;

$$J_M = \frac{b h_M^3}{12};$$

$$J_{II}^* = J_{II} + \frac{(h_M + h_{II})^2}{4} \Omega_{II}; \quad J_{II} = \frac{b h_{II}^3}{12}; \quad \Omega_{II} = b h_{II};$$

b – ширина біморфного п'єзоелемента; h_M – товщина металевої пластини; h_{II} – товщина п'єзоелемента.

Для визначення форми механічних коливань, резонансної частоти та максимальної амплітуди коливань використовувався пакет програм COMSOL Multiphysics [9, 10].

На рисунку 7 зображено результати чисельного моделювання коливань одного з чотирьох біморфних п'єзоелементів.

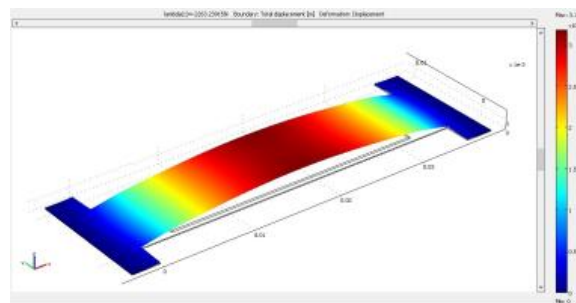


Рисунок 7 – Результати чисельного моделювання коливань біморфного п'єзоелемента

З рисунка 7 видно, що біморфний п'єзо-елемент має вигнуту форму коливань. Амплітуда коливань становить 0,3 мкм, частота коливань – 226 Гц.

Використання біморфних п'єзоелементів у розробленому п'єзоелектричному двигуні дозволило збільшити амплітуду коливань та зменшити амплітуду керуючого сигналу.

Отримані дані можна використовувати при проектуванні пристроїв, де використовуються п'єзокерамічні актуатори.

Список літератури

- [1] М. В. Архипов, В. Ф. Головин, и В. В. Журавлев, "Обзор состояния робототехники в восстановительной медицине", *Мехатроника, автоматизация, управление*, № 8, с. 42–50, Москва, 2011.
- [2] Ю. А. Попадюха, "Особенности бiónических протезов верхних конечностей", *Молодіжний науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Фізичне виховання і спорт: журнал / уклад. А. В. Цюсь, та А. І. Альошина. Луцьк: Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, вип. 25, с. 26–42, 2017.*
- [3] А. Самарин, "Миниатюрные пьезоэлектрические двигатели", *Компоненты и технологии*, № 10, с. 36–41, Москва, 2006.
- [4] В. Л. Ланин, и И. Петухов, "Пьезодвигатели в технологическом оборудовании микросварки", *Технологии в электронной промышленности*, № 4, с. 64–69, 2012.
- [5] D. A. Henderson, and L. Sheryl, Piezoelectric motors move miniaturization forward. New scale technologies. Available: <http://www.newscaletech.com>
- [6] В. М. Шарапов, и С. А. Филимонов, "Сканер для зондовых наномикроскопов на основе биморфных пьезоэлементов", *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: VII Междунар. семинар. Минск, 2008, с. 204–209.*
- [7] В. М. Шарапов, М. П. Мусиенко, и Е. В. Шарапова, *Пьезокерамические датчики*. Москва: Техносфера, 2006.
- [8] V. Sharapov, *Piezoceramic sensors*. New York: Springer Verlag, 2011.

- [9] L. Spicci, and M. Cati, "Thermal analysis of a piezo-disk ultrasound probe", in *Comsol Conference*. Paris, 2012.
- [10] В. Я. Гальченко, Ю. Ю. Бондаренко, С. О. Филимонов, и Н. В. Филимонова, "Определение влияния геометрических параметров пьезокерамической пластины на амплитудные характеристики линейного пьезодвигателя", *Електротехніка і електромеханіка: журнал*, № 1, с. 17–22, 2019.
doi: 10.20998/2074-272X.2019.1.03.

References

- [1] M. V. Arkhipov, V. F. Golovin, and V. V. Zhuravlev, "The review of robotics state in restorative medicine", *Mekhanotronika, avtomatizatsiya, upravleniye*, no. 8, pp. 42–50, Moscow, 2011 [in Russian].
- [2] Yu. A. Popadiukha, "Peculiarities of bionic prostheses of upper extremities", *Molodizhnyi naukovyi visnyk Skhidnoievropetskoho natsionalnoho universytetu imeni Lesi Ukrainky. Fizychne vykhovannia i sport: journ. Lutsk: Skhidnoievrop. nats. un-t im. Lesi Ukrainky, iss. 25, pp. 26–42, 2017 [in Ukrainian].*
- [3] A. Samarin, "Microsized piezoelectric motors", *Komponenty i tekhnologiyi*, no. 10, pp. 36–41, Moscow, 2006 [in Russian].
- [4] V. L. Lanin, and I. Petukhov, "Piezoelectric motors in microwelding technological equipment", *Tekhnologiyi v elektronnoi promyshlennosti*, no. 4, pp. 64–69, 2012 [in Russian].
- [5] D. A. Henderson, and L. Sheryl, Piezoelectric motors move miniaturization forward. New scale technologies. Available: <http://www.newscaletech.com>
- [6] V. M. Sharapov, and S. A. Filimonov, "Scanner for probe nanomicroscopes based on bimorph piezoelements", *Metodologicheskiye aspekty skaniruiushchei zondovoi mikroskopiyy: VII Internat. seminar. Minsk, 2008, pp. 204–209 [in Russian].*
- [7] V. M. Sharapov, M. P. Musienko, and E. V. Sharapova, *Piezoceramic sensors*. Moscow: Technosfera, 2006 [in Russian].
- [8] V. Sharapov, *Piezoceramic sensors*. New York: Springer Verlag, 2011.
- [9] L. Spicci, and M. Cati, "Thermal analysis of a piezo-disk ultrasound probe", in *Comsol Conference*. Paris, 2012.

- [10] V. Ya. Galchenko, Yu. Yu. Bondarenko, S. O. Filimonov, and N. V. Filimonova, "Determination of the influence of geometric parameters of piezoceramic plate on amplitude characteristics of linear piezomotor", *Elektrotehnika i Elektromehanika*, no. 1, pp. 17–22, 2019 [in Russian]. doi: 10.20998/2074-272X.2019.1.03.

S. O. Filimonov, Ph. D., associate professor,

e-mail: s.filimonov@chdtu.edu.ua

N. V. Filimonova, Ph. D., senior lecturer,

e-mail: nv.filimonova2015@gmail.com

D. S. Bacherikov, graduate student,

e-mail: ababka94@gmail.com

A. O. Misan, graduate student

e-mail: andreyka.misan@gmail.com

Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

DEVELOPMENT OF PIEZOELECTRIC MOTOR FOR BIOPROSTHESIS

Currently, worldwide, the development and research of piezoelectric motors is a very relevant and important problem that attracts a large number of researchers. The interest in this problem is due to the prospect of creating small piezoelectric motors. This allows to obtain unique devices in which electric vibrations turn into rotary movement, in addition, the rotating moment that develops on the shaft of such an engine is so large that eliminates the need for a mechanical gearbox to increase the torque. The world leaders in the production of piezoelectric motors are the following companies: Physik Instrumente (PI), New Scale Technologies and others.

The main purpose of this paper is to study and improve piezomotors, for the use in bioprostheses as actuators.

Piezomotors are the main element of many microelectromechanical systems that are used in military sphere, in particular in robotics, and also in scientific research instruments. But all these piezoelectric motors have a number of disadvantages, the main of which are: high control voltage, small range of movement of the moving parts, the complexity of manufacturing structures, and large dimensions that reduce their application in various fields.

Based on the drawbacks of these constructions, we have proposed and developed our own piezoelectric motor design, and simulated one biomorphic plate in the COMSOL Multiphysics program package. With the COMSOL Multiphysics program, forms of mechanical oscillations, deformations, resonance frequency of bending oscillations, and maximum amplitude of oscillations are determined. Also, in this paper, the coefficient of stiffness of bimorph piezoelements is given, thus, a qualitative mathematical model can significantly reduce the time and costs for the development of bimorph piezoelements.

The use of bimorph piezoelectric cells in the developed piezoelectric motor increases the amplitude of oscillations, and reduces the amplitude of the control signal. The obtained data can be used in the design of devices where piezoceramic actuators are used.

Keywords: bioprosthesis, piezoelectric motor, bimorph piezoelement.

УДК 681.587.72:004,3'144:621.4(045)

[0000-0002-8123-4233] **В. В. Никольский, д.т.н., профессор,**
профессор кафедры технической эксплуатации флота

e-mail: prof.nikolskyi@ukr.net

[0000-0002-3387-7402] **М. В. Никольский, к.т.н.,**

ст. преподаватель кафедры автоматизации дизельных и газотурбинных установок

e-mail: markdezert@ukr.net

Национальный университет «Одесская морская академия»

ул. Дидрихсона, 8, Одесса, 65029, Украина

[0000-0001-7643-9931] **В. Е. Лысенко, м.н.с. научно-исследовательской части**

e-mail: Victor.Lisenko.1990@gmail.com

ЧНУ им. Петра Могилы,

улица 68 Десантников, 10, Николаев, Николаевская область, 54003, Украина

МОДЕЛЬ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ КЛАПАНА ПОДАЧИ ГАЗА В СУДОВОЙ ДИЗЕЛЬ-ГЕНЕРАТОР

Повышение требований безопасности и обеспечение работоспособности судовых двухтопливных дизелей, используемых на газозавозах и утилизирующих испаряющийся газ из грузовых танков, требует применения устройств на новых физических принципах. В настоящее время для управления клапаном подачи газа используется электромагнитный преобразователь – соленоид, в процессе эксплуатации которого наблюдается неполное открытие / закрытие, приводящее к частым отказам и метановому скольжению. Целью исследования является создание модели пьезоэлектрического преобразователя на основе наборного столба пьезоэлектрических шайб для клапана подачи газа в судовой дизель-генератор. Разработан типовой блок модели пьезоэлектрической шайбы с продольной поляризацией в среде электронного моделирования SimInTech, создана библиотека типовых блоков. Проведены исследования динамики поведения, позволившие проверить процессы в пьезоэлектрическом преобразователе на соответствие требованиям ко времени срабатывания и перемещения клапана. Установлено, что размеры пьезоэлектрического столба для осуществления требуемого перемещения в несколько раз превосходят размеры электромагнитного соленоида, а время срабатывания удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Ключевые слова: клапан подачи газа, GAV, пьезоэлектрический преобразователь, судовые двухтопливные дизель-генераторы, SimInTech.

Введение. При работе судовых двухтопливных дизелей (тип DF) [1] наблюдаются перебои в работе клапанов подачи газа SOGAV-250, обусловленные процессами, протекающими в электромагнитном соленоиде [2]. В [3] предложена конструкция клапана с пьезоэлектрическим преобразователем из наборного столба.

Цель статьи – создание модели пьезоэлектрического преобразователя перемещения клапана подачи газа в судовой двухтопливный дизель в среде электронного моделирования для определения возможности совершения перемещения клапана на расстояние

0.4 мм за время не более 2 мс при развиваемом усилии блока прижимных пружин 100 Н.

Основная часть. В [4, 5] предложены конструкции наборных столбов на основе пьезошайб с продольной поляризацией, поперечным сечением S_0 и первоначальной толщиной l_0 . (рисунок 1), получившие развитие при создании систем управления подачей топлива в WARTSILA 12RT-Flex96C в [6].

Так, длина наборного столба изменяется под действием электрического поля E в направлении действия поля на значение Δ , перемещая исполнительный орган – клапан подачи газа массой m_0 , сочлененный с его сво-

бодным концом. Кроме исполнительного органа, перемещаются также элементы объема активной части пьезоэлемента, масса которого m_k , как правило, меньше массы исполнительного органа. Поэтому инерционностями перемещающихся элементарных объемов пьезоэлемента пренебрегают. Наборный столб закреплен одним концом на корпусе клапана и эта его часть не принимает участия в движении. Суммарная приведенная подвижная масса m_Σ равна, кг,

$$m_\Sigma = m_0 + 0.382m_k.$$

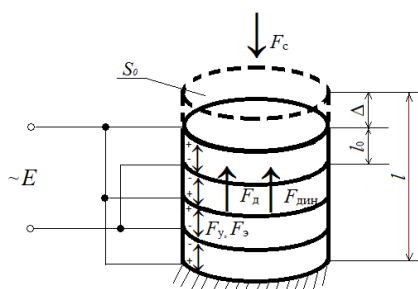


Рисунок 1 – Конструкция наборного столба пьезоэлектрических шайб с продольной поляризацией

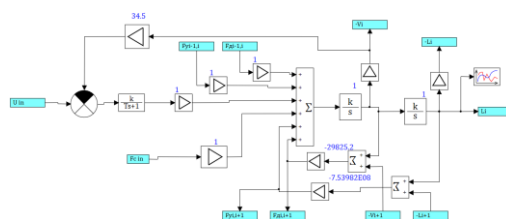
Модель составлена с учетом третьего закона Ньютона для сил, действующих на столб:

$$F_y = F_3 - F_d - F_{дин} - F_c,$$

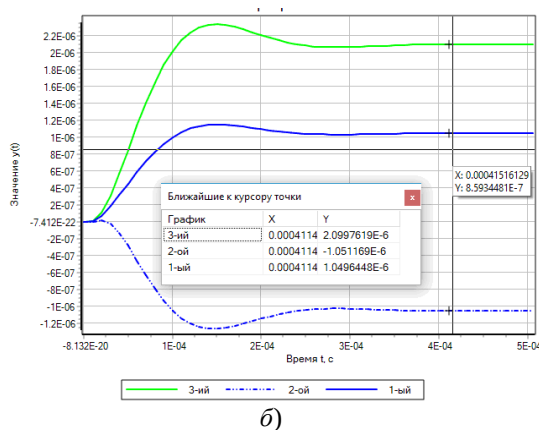
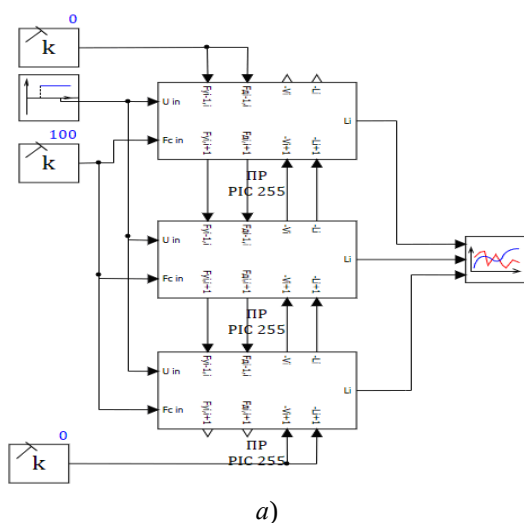
где $F_y = K_y \Delta$ – усилие упругой деформации, Н; $F_3 = d_n Y S_0 E$ – усилие в пьезоэлементе, вызванное приложенным электрическим полем, Н; F_c – статическое усилие, приложенное к столбу со стороны исполнительного органа, Н; $F_d = -K_d(d\Delta/dt)$ – демпфирующее усилие в пьезоэлементе, Н; $F_{дин} = -m_\Sigma(d^2\Delta/dt^2)$ – динамическое усилие в пьезоэлементе, Н; $K_y = Y S_0 / l_0$ – коэффициент упругости пьезоэлемента, Н/м; K_d – коэффициент внутреннего демпфирования пьезоэлемента, кг/с; m_Σ – эквивалентная приведенная суммарная масса подвижных частей, кг; Δ – деформация пьезоэлемента, мм; l_0 – первоначальная толщина шайбы, мм; σ – механическое напряжение, Н/м²; Y – модуль Юнга, Н/м²; d_n – пьезомодуль, Кл/Н; E – напряженность поля, В/м.

В качестве исходной модели наборного столба была принята структурная схема типового блока составного столба [4], реализация которых была осуществлена на аналоговых вычислительных машинах.

Нами была составлена субмодель типового блока в среде электронного моделирования SimInTech [7], которая представлена на рисунке 2.



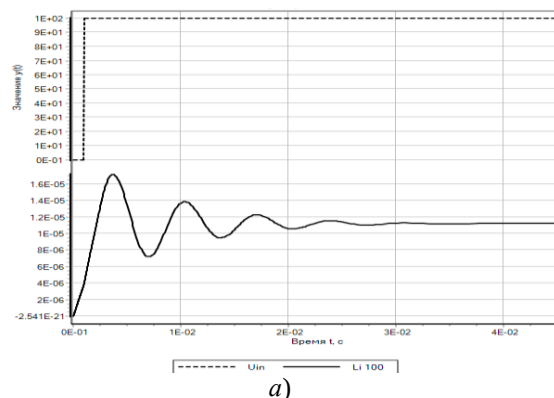
длительностью 0.076 с, что соответствует фазам открытия клапана подачи газа при частоте вращения судового дизель-генератора 800 об/мин. Время отклика при подаче «ступеньки» составило менее 2 мс, однако присутствует колебательность системы, достигающая 20 % от максимального перемещения и продолжающаяся до наступления момента закрытия клапана. Время до установившегося процесса составляет 30 мс. Это означает, что весь цикл подачи газа будут происходить колебания клапана.



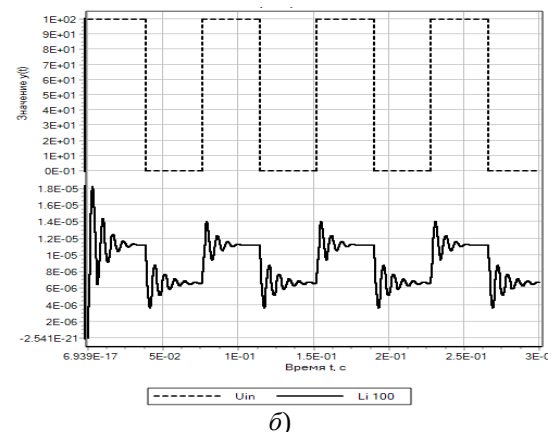
а) модель; б) график зависимости $\Delta = f(t)$

Рисунок 4 – Исследование поведения наборного столба на PIC255:

В [4, с. 139-140] упоминалось, что внутри типового блока присутствует целый ряд коэффициентов масштабирования K_y и K_d , которые настраиваются, исходя из ожидаемых результатов. Поэтому были проведены исследования для двух значений этих коэффициентов: 1 и 0.5 (рисунок 6).



а)



б)

а) реакция на «ступеньку»;
б) реакция на «меандр»

Рисунок 5 – Исследование поведения наборного столба из 100 ПЭ на основе PIC255

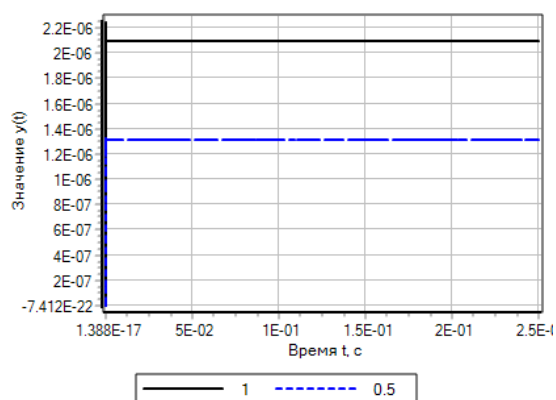


Рисунок 6 – Исследование при изменении масштабирующих коэффициентов K_y и K_d

В результате было установлено, что перемещение свободного конца наборного столба уменьшается практически в 2 раза.

На рисунке 7 представлены исследования столбов из 3 и 60 пьезоэлектрических шайб при изменении входного напряжения от 0 до +100 В (рисунок 7, а) и столба из 60 шайб при подаче двухполярного сигнала управления от -100 В до +100 В (рисунок 7, б).

В результате моделирования установлено, что на рисунке 7, а столб не возвращается в начальное состояние, а при подаче двупольного сигнала управления (рисунок 7, б) возвращается в исходное состояние. Однако в этом случае может произойти разрушение конструкции, о чём говорится в инструкции по монтажу наборных столбов НПФ «Элпа», в частности «... при установке не путать полярность во избежание выхода из строя» [10].

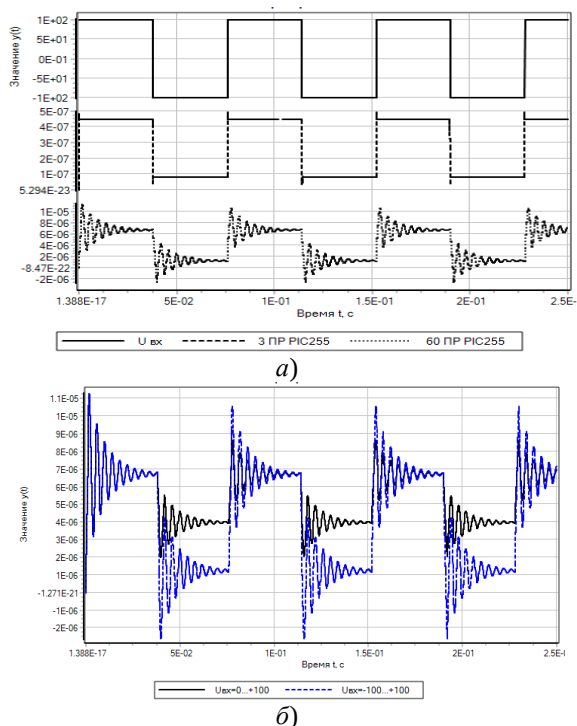


Рисунок 7 – Исследование перемещения наборных столбов при однополярном (а) и двупольном (б) напряжении сигнала управления

Выводы. Составлена модель типового блока пьезоэлектрической шайбы в среде электронного моделирования SimInTech на основе сегнетожесткой керамики, которая позволяет получить максимальное перемещение.

Среда электронного моделирования в сжатое время позволила построить модель большого количества элементов, однотипных по структуре и, иногда, с однотипными параметрами.

Составлены модели наборных столбов из трех и десяти пьезошайб на основе пьезокерамики PIC255, SP-4 и ЦТС-19, которые внесены в библиотеку Палитры компонент среды электронного моделирования SimInTech, в частности, группу элементов Актуатор.

В результате моделирования пьезоэлектрического преобразователя в виде наборного столба установлено, что блоки из трех и шестидесяти шайб удовлетворяют требованиям, предъявляемым к быстродействию клапана подачи газа судового двухтопливного среднеоборотного дизель-генератора. Однако для увеличения перемещения необходимо использовать более 200 элементов, что приводит к увеличению габаритных размеров, в несколько раз превосходящих размеры соленоида.

Увеличение перемещения при минимальных размерах столбов возможно при использовании дифференциальных конструкций [11], мультипликаторов в виде коромысел и рычагов [6, 9].

Для уменьшения колебаний возможно использование методов коррекции динамических свойств – последовательная коррекция и с помощью гибких и жестких обратных связей, использование управляемых источников тока [4], цифровых ПИД регуляторов и Fuzzy logic [6].

Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на разработку конструкций клапана с пьезоэлектрическим преобразователем с приемлемыми масса-габаритными показателями.

Список литературы

- [1] Wartsila Service Letters #444 SL87-223/UM MC/MCE Engines. Super-VIT Fuel Pumps: Adjustment & Maintenance. [Online]. Available: <http://marengine.com/ufiles/SL87-223.pdf>. Accessed on: 12.06.2017.
- [2] JUSSI PEURALA, "Model-based design, modelling and simulation of digital hydraulic GAS admission valve", M.S. thesis, 132 p., 12 Appendix pages, May 2014. [Online]. Available: <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/22251/peurala.pdf;sequence=1>. Accessid on: 25.07.2019.
- [3] В. В. Нікольський, В. Є. Лисенко, та М. В. Нікольський, "Використання п'єзоприводу для клапана подачі газу двохпаливного двигуна внутрішнього згоряння", *Автоматизація судових технічних средств*: науч.-техн. сб., вып. 23, с. 65-69, 2017.
- [4] А. А. Никольский, *Точные двухканальные следящие электроприводы с пьезокомпенсаторами*. Москва: Энергоатомиздат, 1988.

- [5] V. Nikolskyi, Ye. Ozhenko, K. Berezhnyi, and V. Lisenko, "Fuzzy logic positioning system of ship's diesel generators actuating mechanisms", на *Міжнар. наук.-практ. конф. Інформаційні технології та комп'ютерне моделювання*, м. Івано-Франківськ, 14–18 травня 2018 року, Івано-Франківськ, 2018, с. 211–215.
- [6] Е. М. Оженко, "Моделі, методи та засоби покращення системи подачі палива судового дизеля на базі п'єзоелектричних перетворювачів", дис. ... канд. техн. наук: 05.13.05, Одеса, 2018.
- [7] В. В. Никольский, В. Е. Лысенко, и М. В. Никольский, "Исследование влияния свойств и параметров пьезокерамики на перемещение актуатора в SimInTech", на *VII Міжнар. наук.-техн. конф. Датчики, прилади та системи – 2019*, Черкаси, 2019, 6 с., в печати.
- [8] SimInTech [Online]. Available: http://simintech.ru/?page_id=9. Accessed on: 25.07.2019.
- [9] PI Piezoelectric Ceramic Products: fundamentals, characteristics and applications [Online]. Available: https://static.physikinstrumente.com/fileadmin/user_upload/pi_ceramic/files/catalog_CAT/PI_CAT125E_R3_Piezoelectric_Ceramic_Products.pdf. Accessed on: 25.07.2019.
- [10] Инструкция по применению микроактуаторов МПМА. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.elpapiezo.ru/Primenenie_MPMA.pdf. Дата обращения: 25.07.2019.
- [11] А. А. Бобцов, В. И. Бойков, С. В. Быстров, и В. В. Григорьев, *Исполнительные устройства и системы для микроперемещений*. СПб ГУ ИТМО, 2011 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/822.pdf>. Дата обращения: 25.07.2019.
- [12] Wartsila Service Letters #444 SL87-223/UM MC/MCE Engines. Super-VIT Fuel Pumps: Adjustment & Maintenance. [Online]. Available: <http://marengine.com/ufiles/SL87-223.pdf>. Accessed on: 12.06.2017.
- [13] JUSSI PEURALA, "Model-based design, modelling and simulation of digital hydraulic GAS admission valve", M.S. thesis, 132 p., 12 Appendix pages, May 2014. [Online]. Available: <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/22251/peurala.pdf;sequence=1>. Accessed on: 25.07.2019.
- [3] V. Nikolskyi, V. Lisenko, and M. Nikolskyi, "Use of a piezoelectric valve for the gas supply valve of a two-fuel internal combustion engine", *Avtomatizatsiya sudovyh tehnikeskih sredstv*, no. 23. pp. 65–69, Odesa: NU OMA, 2017 [in Ukrainian].
- [4] A. A. Nikolskyi, *Precise two-channel servo drives with piezocompensators*. Moscow: Energoatomizdat, 1988 [in Russian].
- [5] V. Nikolskyi, Ye. Ozhenko, K. Berezhnyi, and V. Lisenko (2018) "Fuzzy logic positioning system of ship's diesel generators actuating mechanisms", in *Informatsiini tehnolohiyi ta kompjuterne modelyuvannya: Internat. sci. and pract. conf. ITCM-2018, Precarpath. Nation. Univ., Ivano-Frankivsk*, 2018, pp. 211–215.
- [6] Ye. M. Ozhenko, "Models, methods and means of improving the system of fuel diesel fuel supply on the basis of piezoelectric transducers", thesis for Ph.D. (Engineering) in specialty 05.13.05, Odesa, 2018 [in Ukrainian].
- [7] V. Nikolskyi, V. Lisenko, and M. Nikolskyi, "Investigation of the influence of the properties and parameters of piezoceramics on the movement of the actuator in SimInTech", in *Datchyky, prylady ta systemy – 2019*, 6 p., in press [in Russian].
- [8] SimInTech. [Online]. Available: http://simintech.ru/?page_id=9.
- [9] PI Piezoelectric Ceramic Products: fundamentals, characteristics and applications. [Online]. Available: https://static.physikinstrumente.com/fileadmin/user_upload/pi_ceramic/files/catalog_CAT/PI_CAT125E_R3_Piezoelectric_Ceramic_Products.pdf. Accessed on: 25.07.2019.
- [10] Instructions for the use of microactuator MPMA. [Online]. Available: https://www.elpapiezo.ru/Primenenie_MPMA.pdf. Accessed on 25.07.2019 [in Russian].
- [11] A. A. Bobtsov, V. I. Boykov, S. V. Bystrov, and V. V. Grigoryev, *Actuators and systems for micromotion*. St. Petersburg, 2011 [Online]. Available: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/822.pdf> [in Russian].

References

V. V. Nikolskyi, Dr. Sc. (Eng.), professor,

M. V. Nikolskyi, Ph. D. (Eng.),

National University "Odessa Maritime Academy", Didrikhson str., 8, Odessa, 65029, Ukraine

V. E. Lisenko,

Petro Mohyla Black Sea National University, 68 Desantnykiv str., 10, Mykolaiv, 54003, Ukraine

MODEL OF PIEZOELECTRIC ACTUATOR OF GAS ADMISSION VALVE IN MARINE DIESEL GENERATOR

The increase of safety requirements and ensuring of the operability of marine dual-fuel diesel engines which are used on gas carriers and utilize evaporating gas from cargo tanks requires the use of devices based on new physical principles. Currently, an electromagnetic transducer – a solenoid, during the operation of which an incomplete opening / closing is observed, leading to frequent failures and methane slip, is used to control the gas admission valve.

Typical block of a model of piezoelectric washer with longitudinal polarization in the SimInTech electronic modeling environment based on PIC255 ferro-rigid ceramics, which allows to obtain maximum displacement, has been developed. The environment of electronic modeling allows in a short time to build a model of a large number of elements of the same type in the structure and, sometimes, with the same type of parameters, which give a gain compared to MathLab Simulink. Compiled piezo-washer models based on PIC255, SP-4, and $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ -19 piezoceramics are listed in the SimInTech Electronic Modeling Component Palette library in the Actuator group of elements. As a result of modeling a piezoelectric transducer in the form of a stacked column, it has been found that blocks of three and sixty washers satisfy the requirements for the speed of the gas admission valve in marine dual-fuel medium-speed diesel generator. However, to increase the displacement, more than 200 elements are necessary, which leads to an increase in overall dimensions several times greater than the dimensions of the solenoid. An increase in the displacement with the minimum dimensions of the pillars is possible using differential structures, reinforcing elements in the form of rockers and levers.

Keywords: gas admission valve, GAV, piezoelectric actuator, marine dual-fuel diesel engines, SimInTech.

В. В. Нікольський, М. В. Нікольський, В. Є. Лисенко

МОДЕЛЬ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА КЛАПАНА ПОДАЧІ ГАЗУ В СУДНОВИЙ ДИЗЕЛЬ-ГЕНЕРАТОР

Підвищення вимог безпеки і забезпечення працездатності суднових двопаливних дизелів, які використовуються на газовозах і утилізують газ, що випаровується з вантажних танків, вимагає застосування пристроїв на нових фізичних принципах. Нині для управління клапаном подачі газу використовується електромагнітний перетворювач – соленоїд, в процесі експлуатації якого спостерігається неповне відкриття / закриття, що призводить до частих відмов і метанового ковзання. У статті розглянуто створення моделі п'єзоелектричного перетворювача переміщення клапана подачі газу в судновий двопаливний дизель-генератор у середовищі електронного моделювання для визначення можливості здійснення переміщення клапана на відстань 0,4 мм за час не більше 2 мс при зусиллі блока притискових пружин 100 Н. Складено модель типового блока п'єзоелектричної шайби з поздовжньою поляризацією в середовищі електронного моделювання SimInTech на основі сегнетожорсткої кераміки, яка дає змогу отримати максимальне переміщення, створено бібліотеку типових блоків. Складено моделі набірних стовпів з трьох і десяти п'єзошайб на основі п'єзокераміки PIC255, SP-4 і ЦТС-19, які внесені в бібліотеку Палітри компонентів середовища електронного моделювання SimInTech, зокрема, групу елементів Актуатор. Середовище електронного моделювання в стислі терміни дало змогу побудувати модель значної кількості елементів, однотипних за структурою, і, іноді, – з однотипними параметрами. Проведено дослідження динаміки поведінки, що дало змогу перевірити процеси в п'єзоелектричному перетворювачі на відповідність вимогам до часу спрацьовування і переміщення клапана. Встановлено, що розміри п'єзоелектричного стовпа для здійснення необхідного переміщення в кілька разів перевищують розміри електромагнітного соленоїда, а час спрацьовування задовольняє вимогам, що висуваються. Для зменшення коливань можливе використання методів корекції динамічних властивостей.

Ключові слова: клапан подачі газу, GAV, п'єзоелектричний перетворювач, суднові двопаливні дизель-генератори, SimInTech.

[0000-0003-3473-7433] **В. М. Рудницький¹**, д.т.н., професор,
e-mail: rvp_2008@ukr.net

[0000-0002-9671-108X] **О. Г. Мельник²**, к.т.н., ст. наук. співробітник,
e-mail: melnyk.olja.2014@gmail.com

[0000-0002-5622-5642] **Р. П. Мельник²**, к.т.н.
e-mail: indigo211212@gmail.com

¹Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

²Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України
вул. Онопрієнка, 8, м. Черкаси, 18034, Україна

ТЕХНОЛОГІЯ ОПИСУ ЛІНІЙНИХ І НЕЛІНІЙНИХ КРИПТОГРАФІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

За результатами проведеного дослідження встановлено, що запропонована нами залежність розрахунку кількості операцій криптографічного перетворення, що базується на рекурентному поєднанні потужностей множин операцій меншої розрядності та елементарних функцій, є коректною і математично описує процес побудови множин нових операцій. Ґрунтуючись на результатах дослідження, можна вважати, що розробка єдиної технології синтезу та дослідження як лінійних, так і нелінійних операцій криптографічного перетворення інформації є можливою. Цей підхід дає можливість не тільки розраховувати кількість операцій криптографічного перетворення інформації, а й будувати самі операції шляхом поєднання відомих операцій криптоперетворення та елементарних функцій більшої розрядності.

Запропонований підхід створює передумови для розробки єдиної технології опису та синтезу як лінійних, так і нелінійних операцій криптоперетворення.

Ключові слова: захист інформації, операції криптографічного перетворення, синтез операцій, розрядність, технологія синтезу.

Постановка проблеми. На сьогодні найбільш ефективним способом захисту інформації від несанкціонованого доступу є криптографічні перетворення [1]. Основними їх задачами є забезпечення математичними методами такого захисту інформації, при якому навіть у випадках перехоплення викрадачами й обробки будь-якими способами з використанням останніх досягнень науки і техніки зміст інформації може бути розкритий тільки протягом певного заданого часу.

Одним із шляхів вдосконалення існуючих криптографічних систем захисту інформації та розробки нових криптографічних алгоритмів є розширення спектра операцій, на основі яких вони будуються. Тому задача синтезу нових операцій криптографічного перетворення інформації є актуальною.

Аналіз останніх досліджень. Серед останніх досліджень і публікацій варто виділити: [2, 3], де представлено результати проведеного обчислювального експерименту по знаходженню елементарних операцій для криптографічного кодування інформації, а

також проведено розрахунок кількості елементарних операцій для криптографічного перетворення залежно від розрядності, [4–6], де викладено основні теоретичні й практичні аспекти криптографічного, стенографічного захисту інформації, та [7], що присвячена підвищенню ефективності алгоритмів комп'ютерної криптографії за рахунок розробки нових мікрокриптопримітивів на основі використання нових синтезованих операцій криптографічного перетворення інформації, де також представлено наукові результати нових методів синтезу функцій та операцій криптографічного перетворення інформації.

Однак у цих дослідженнях не було розглянуто питання щодо побудови операцій шляхом поєднання відомих операцій криптоперетворення та елементарних функцій більшої розрядності.

Метою роботи є дослідження залежності розрахунку кількості операцій, що базується на рекурентному поєднанні потужностей множин операцій меншої розрядності та елементарних функцій для опису процесу побудови

дови множин нових операцій, а також вивчення питання можливості розробки єдиної технології синтезу та дослідження як лінійних, так і нелінійних операцій криптографічного перетворення інформації.

Виклад основного матеріалу. Результати, отримані під час обчислювального експерименту щодо визначення дворозрядних логічних функцій за допомогою розробленого програмного комплексу [4], можна структурно представити у вигляді таблиці 1. У таблиці представлений повний набір логічних функцій двох змінних.

перименту щодо визначення дворозрядних логічних функцій за допомогою розробленого програмного комплексу [4], можна структурно представити у вигляді таблиці 1. У таблиці представлений повний набір логічних функцій двох змінних.

Таблиця 1 – Логічні функції двох змінних

x_2	x_1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
0	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1
1	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1

Для подальших досліджень нам необхідно представити логічні функції у вигляді логічних операцій, що їм відповідають. Зобра-

зимо ці логічні операції двох змінних в аналітичному представленні (таблиця 2).

Таблиця 2 – Аналітичне представлення логічної операції двох змінних

0	0	8	$\bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2$
1	$x_1 \cdot x_2$	9	$x_1 \oplus x_2 \oplus 1 = \overline{x_1 \oplus x_2}$
2	$x_1 \cdot \bar{x}_2$	10	$\bar{x}_1$
3	x_2	11	$x_1 \vee \bar{x}_2 = \overline{\bar{x}_1 \cdot x_2}$
4	$\bar{x}_1 \cdot x_2$	12	$\bar{x}_2$
5	x_1	13	$\bar{x}_1 \vee x_2 = \overline{x_1 \cdot \bar{x}_2}$
6	$x_1 \oplus x_2$	14	$\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2 = \overline{x_1 \cdot x_2}$
7	$x_1 \vee x_2 = \overline{\bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2}$	15	1

У системах захисту інформації використовуються тільки логічні функції, що мають однакову кількість нулів і одиниць у таблицях істинності [3], а саме 6 дворозрядних елемен-

тарних функцій (3, 5, 6, 9, 10, 12), що представлені в таблиці 3. Ці елементарні функції використовуються для синтезу дворозрядних операцій криптографічного перетворення.

Таблиця 3 – Дворозрядні елементарні функції для синтезу операцій криптографічного перетворення інформації

x_2	x_1	3	5	6	9	10	12
0	0	0	0	0	1	1	1
0	1	0	1	1	0	0	1
1	0	1	0	1	0	1	0
1	1	1	1	0	1	0	0
	x_2	x_1	$x_1 \oplus x_2$	$x_1 \oplus x_2 \oplus 1 = \overline{x_1 \oplus x_2}$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	

Оскільки криптографічні операції синтезуються на основі вибраних елементарних функцій та являють собою композицію відповідних функцій перетворення, то застосуємо дворозрядні елементарні функції для синтезу

операцій криптографічного перетворення інформації. Приклад поєднання елементарних функцій в операції криптографічного перетворення представлений у таблиці 4.

Таблиця 4 – Результати застосування дворозрядних елементарних функцій для синтезу операцій криптографічного перетворення інформації

x_2	x_1	$F_{3,5} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$		$F_{6,5} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$		$F_{3,6} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$		$F_{5,3} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$		$F_{5,6} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$		$\dots$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\dots$
0	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	
1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0	1	
1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	0	
		x_2	x_1	$x_1 \oplus x_2$	x_1	x_2	$x_1 \oplus x_2$	x_1	x_2	x_1	$x_1 \oplus x_2$	$\dots$

Виходячи з наведеного прикладу поєднання елементарних функцій в операції криптографічного перетворення, що наведені в

таблиці 4, сформуємо повну групу дворозрядних операцій криптографічного перетворення інформації, представлену в таблиці 5.

Таблиця 5 – Повна група дворозрядних операцій криптографічного перетворення інформації

№	операція	№	операція	№	операція	№	операція
1	$F_{3,5} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	7	$F_{3,10} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	13	$F_{12,5} = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	19	$F_{12,10} = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
2	$F_{6,5} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	8	$F_{6,10} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	14	$F_{9,5} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	20	$F_{9,10} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
3	$F_{3,6} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$	9	$F_{3,9} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	15	$F_{12,6} = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$	21	$F_{12,9} = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$
4	$F_{5,3} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	10	$F_{5,12} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	16	$F_{10,3} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	22	$F_{10,12} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$
5	$F_{5,6} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$	11	$F_{5,9} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	17	$F_{10,6} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$	23	$F_{10,9} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$
6	$F_{6,3} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \\ x_2 \end{bmatrix}$	12	$F_{6,12} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	18	$F_{9,3} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	24	$F_{9,12} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus x_2 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$

Проаналізувавши наукові дослідження [7-8], можна зробити припущення, що використання операцій криптографічного перетворення інформації більшої розрядності дозволить зменшити час криптографічної обробки інформації. Тому спробуємо отримати на ос-

нові дворозрядних операцій криптографічного перетворення інформації трирозрядні операції. Приклад синтезу трирозрядної операції криптографічного перетворення інформації представлено в таблиці 6.

Таблиця 6 – Приклад синтезу трирозрядної операції криптографічного перетворення інформації

x_3	x_2	x_1					
0	0	0	0	0	0	$F_{3,5} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F = \begin{cases} F_{3,5} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}, & \text{якщо } x_3 = 0 \\ F_{3,6} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}, & \text{якщо } x_3 = 1 \end{cases}$
0	0	1	0	0	1		
0	1	0	0	1	0		
0	1	1	0	1	1		
1	0	0	1	0	0	$F_{3,6} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus x_2 \end{bmatrix}$	
1	0	1	1	0	1		
1	1	0	1	1	1		
1	1	1	1	1	0		

В роботах [7-9] висвітлено результати проведеного обчислювального експерименту, в ході якого було знайдено 70 елементарних функцій для криптографічного перетворення інформації. Однак форми представлення поєднання елементарних функцій в операції базуються на використанні різних математичних апаратів, що створює непереборні складності в одночасному застосуванні всіх класифікованих та досліджених операцій криптоперетворення.

На сьогодні кількість операцій криптоперетворення визначається через факторіальну залежність потужності множини кодових слів. У цих розрахунках відсутнє значення потужностей елементарних функцій. Можна допустити, що, знайшовши спосіб поєднання множин потужностей кодових слів та елемен-

тарних функцій при розрахунку граничної кількості операцій криптоперетворення, будуть створені передумови для розробки єдиного підходу до синтезу як лінійних, так і нелінійних операцій.

Проекспериментуємо з множинами кодових слів та елементарних функцій.

Кількість трирозрядних операцій визначається за формулою $K_3^0 = 2^3! = 8!$

Кількість трирозрядних елементарних функцій визначається за формулою $K_3^\Phi = C_{2^3}^{2^2} = C_8^4 = \frac{8!}{4!(8-4)!} = 70$.

Визначимо кількість дворозрядних операцій: $K_2^0 = 2^2! = 4! = 24$.

Якщо трирозрядні операції задавати як:

x ₃	x ₂	x ₁		
0	0	0	F _{2,i}	$F_{3,k} = \begin{cases} x_3 \\ F_{2,i}, \text{ якщо } x_3 = 0 \\ F_{2,j}, \text{ якщо } x_3 = 1 \end{cases}$ $i, j \in \{1, 2, \dots, 4!\} , k \in \{1, 2, \dots, 8!\}$
0	0	1		
0	1	0		
0	1	1		
1	0	0	F _{2,j}	
1	0	1		
1	1	0		
1	1	1		

$$\frac{K_3^0}{K_2^0 \cdot K_2^0} = \frac{8!}{4! \cdot 4!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4) \cdot (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4)} = \frac{5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = \frac{5 \cdot 7 \cdot 2}{1} = 70$$

Оскільки $K_3^\Phi = 70$, то можна допустити, що: $K_3^0 = K_2^0 \cdot K_2^0 \cdot K_3^\Phi$.

Виходячи з виразу, отримаємо модель синтезу трирозрядної операції:

x ₃	x ₂	x ₁		
0	0	0	F _{2,i}	$F_{3,k} = \begin{cases} f_{3,n} \\ F_{2,i}, \text{ якщо } f_{3,n} = 0 \\ F_{2,j}, \text{ якщо } f_{3,n} = 1 \end{cases}$ $i, j \in \{1, 2, \dots, 4!\}, k \in \{1, 2, \dots, 8!\},$ $n \in \{1, 2, \dots, 70\}$
0	0	1		
0	1	0		
0	1	1		
1	0	0	F _{2,j}	
1	0	1		
1	1	0		
1	1	1		

Перевіримо цю модель синтезу для розрахунку кількості дворозрядних операцій криптоперетворення інформації.

Оскільки кількість дворозрядних операцій $K_2^0 = 2^2! = 4! = 24$, то кількість дворозрядних елементарних функцій буде визначатися як $K_2^\Phi = C_{2^2}^{2^1} = C_4^2 = 6$; кількість однорозрядних операцій – $K_1^0 = 2^1! = 2! = 2$, тоді кількість

дворозрядних операцій – $K_2^0 = K_1^0 \cdot K_1^0 \cdot K_2^\Phi = (K_1^0)^2 \cdot K_2^\Phi = 2^2 \cdot 6 = 24$.

Кількість трирозрядних операцій – $K_3^0 = 2^3! = 8!$, кількість трирозрядних елементарних функцій – $K_3^\Phi = C_{2^3}^{2^2} = C_8^4 = \frac{8!}{4!(8-4)!} = 70$.

Кількість дворозрядних операцій – $K_2^0 = 2^2! = 4! = 24$.

x_2	x_1		
0	0	0	$F_{2,i}$
0	1	0	
1	0	1	$F_{2,j}$
1	1	1	

$$F_{2,k} = \begin{cases} f_{2,n} \\ F_{1,i}, \text{ якщо } f_{2,n} = 0 \\ F_{1,j}, \text{ якщо } f_{2,n} = 1 \end{cases}$$

$i, j \in \{1, 2\}, k \in \{1, 2, \dots, 4!\}, n \in \{1, 2, \dots, 6\}$

Розрахуємо кількість дворозрядних операцій:

$$K_2^0 = K_1^0 \cdot K_1^0 \cdot K_2^\Phi = (K_1^0)^2 \cdot K_2^\Phi = 2^2 \cdot 6 = 24.$$

Кількості дворозрядних операцій збіглися.

Перевіримо вираз для розрахунку кількості чотирирозрядних операцій криптоперетворення інформації.

Кількість чотирирозрядних операцій – $K_4^0 = 2^4! = 16!$

Кількість чотирирозрядних елементарних функцій –

$$K_4^\Phi = C_{2^4}^{2^3} = C_{16}^8 = \frac{16!}{8!8!} = 12870.$$

Кількість трирозрядних операцій – $K_3^0 = 2^3! = 8! = 40320.$

$$K_4^0 = K_3^0 \cdot K_3^0 \cdot K_4^\Phi.$$

Отриманий результат дозволяє стверджувати, що запропонована залежність розрахунку кількості операцій, яка базується на рекурентному поєднанні потужностей множин операцій меншої розрядності та елементарних функцій, є коректною і математично описує процес побудови множин нових операцій. Виходячи з цього, можна стверджувати, що можливо розробити єдину технологію синтезу та дослідження як лінійних, так і нелінійних операцій криптографічного перетворення інформації.

Висновок. Запропонований підхід дає можливість:

- розраховувати кількість операцій криптографічного перетворення інформації;
- будувати самі операції шляхом поєднання відомих операцій криптоперетворення та елементарних функцій більшої розрядності;
- створює передумови для розробки єдиної технології опису та синтезу як лінійних, так і нелінійних операцій криптоперетворення.

Список літератури

[1] Thomas W. Cusick, and Pantelimon Stănică, *Cryptographic Boolean functions and applications*. Academic Press, 2009.

[2] В. Г. Бабенко, С. В. Рудницький, та Р. П. Мельник, "Визначення множини трирозрядних елементарних операцій криптографічного перетворення", *Вісник інженерної академії України*, вип. 3 (4), с. 77–79, 2012.

[3] В. Н. Рудницький, Р. П. Мельник, и О. Г. Мельник, "Повышение быстродействия систем защиты информации", на *международ. науч.-практ. конф. Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации «ЧС – 2012»*. Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2012, с. 224.

[4] В. Н. Рудницький, С. В. Пивнева, В. Г. Бабенко, И. В. Миронец, А. В. Дмитришин, и Ю. В. Барышев, *Криптографическое кодирование: методы и средства реализации*: монография. Тольятти, 2013.

[5] В. Н. Рудницький, В. Я. Мильчевич, В. Г. Бабенко, Р. П. Мельник, С. В. Рудницький, и О. Г. Мельник, *Криптографическое кодирование: методы и средства реализации (часть 2)*: монография. Харьков: Щедрая усадьба плюс, 2014.

[6] *Криптографическое кодирование*: колл. монография / под ред. В. Н. Рудницкого, и В. Я. Мильчевича. Харьков: Щедрая усадьба плюс, 2014.

[7] *Криптографічне кодування: обробка та захист інформації* / під ред. В. М. Рудницького. Харків: ДІСА ПЛЮС, 2018.

[8] В. М. Рудницький, І. В. Миронец, та В. Г. Бабенко, "Систематизація повної множини логічних функцій для криптографічного перетворення інформації", *Системи обробки інформації*, вип. 8 (98), с. 184–188, 2011.

[9] В. М. Рудницький, В. Г. Бабенко, С. В. Рудницький, "Метод синтезу матричних моделей операцій криптографічного кодування та декодування інформації", *Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил*, вип. 4 (33), с. 198–200, 2012.

- [10] В. М. Рудницький, В. Г. Бабенко, та С. В. Рудницький, "Метод синтезу матричних моделей операцій криптографічного перекодування інформації", *Захист інформації*, № 3 (56), с. 50-56, 2012.

References

- [1] Thomas W. Cusick, and Pantelimon Stănică, *Cryptographic Boolean functions and applications*. Academic Press, 2009.
- [2] V. G. Babenko, S. V. Rudnyckyj, and R. P. Melnyk, "Determination of the set of three-element elementary operations of cryptographic transformation", *Visnyk inzhenernoyi akademiyi Ukrayiny*, no. 3 (4), pp. 77-79, 2012 [in Ukrainian].
- [3] V. M. Rudnyckyj, R. P. Melnyk, and O. G. Melnyk, "Improving the performance of information security systems", in *Coll. Materials Internat. Sci.-Pract. Conf. "Chrezvychnyye situatsiyi: teoriya, praktika, innovatsiyi" "ChS – 2012"*. Gomel: GGTU im. P. O. Sukhogo, 2012, p. 224 [in Russian].
- [4] V. N. Rudnyckyj, S. V. Pivneva, V. G. Babenko, I. V. Mironets, A. V. Dmitrishyn, and Yu. V. Baryshev, *Cryptographic coding: methods and means of implementation*: monograph, Toliatty, 2013 [in Russian].
- [5] V. N. Rudnyckyj, V. Ya. Milchevich, V. G. Babenko, R. P. Melnik, S. V. Rudnyckyj, and O. G. Melnik, *Cryptographic coding: methods and means of implementation (part 2)*: monograph. Kharkiv: Shchedraia usadba plus, 2014 [in Russian].
- [6] *Cryptographic coding*: coll. monograph, V. N. Rudnyckyj and V. Ya. Milchevich, Eds. Kharkiv: Shchedraia usadba plus, 2014 [in Russian].
- [7] *Cryptographic encoding: processing and protecting information*, V. M. Rudnyckyj, Ed. Kharkiv: DISA PLIUS, 2018 [in Ukrainian].
- [8] V. M. Rudnyckyj, I. V. Myronets, and V. G. Babenko, "Systematization of a complete set of logical functions for the cryptographic transformation of information", *Systemy obrobky informatsii*, no. 8 (98), pp. 184-188, 2011 [in Ukrainian].
- [9] V. M. Rudnyckyj, V. G. Babenko, and S. V. Rudnyckyj, "Method of synthesis of matrix models of operations of cryptographic encoding and decoding of information", *Zbirnyk naukovykh prats Kharkivskoho universytetu Povitrianykh Syl*, no. 4 (33), pp. 198-200, 2012 [in Ukrainian].
- [10] V. M. Rudnyckyj, V. G. Babenko, and S. V. Rudnyckyj, "Method of synthesis of matrix models of operations of cryptographic transcoding of information", *Zakhyst informatsii*, no. 3 (56), pp. 50-56, 2012 [in Ukrainian].

V. M. Rudnytskyi¹, D. Tech. Sc., professor,
e-mail: rvn_2008@ukr.net

O. G. Melnyk², Ph. D., senior researcher,
e-mail: melnyk.olja.2014@gmail.com

R. P. Melnyk², Ph. D.,
e-mail: indigo211212@gmail.com

¹Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

²Cherkasy Institute of Fire Safety named after Chornobyl Heroes
of National University of Civil Defence of Ukraine,
Onoprienko str., 8, Cherkasy, 18034, Ukraine

TECHNOLOGY OF DESCRIBING LINEAR AND NONLINEAR CRYPTOGRAPHIC TRANSFORMATIONS

The paper deals with the study of the dependence of the calculation of the number of operations, based on recurrent combination of capacities of sets of operations of lower bit rate and elementary functions to describe the process of construction of sets of new operations. The possibility of developing a single technology for the synthesis and investigation of both linear and nonlinear operations of

cryptographic transformation of information is studied. An attempt has been made to obtain three-bit operations based on two-bit operations of cryptographic information conversion.

For this purpose, logical functions are presented in the form of logical operations of two variables corresponding to them in analytical representation. Two-bit elementary functions in the operation of cryptographic information transformation are combined. The study calculates the number of two-bit, three-bit and four-bit elementary functions, two-bit, three-bit and four-bit operations.

According to the results of the study, it is found that our proposed dependence of the calculation of the number of operations of cryptographic transformation, based on recurrent combination of capacities of sets of operations of lower bit rate and elementary functions, is correct and mathematically describes the process of constructing the sets of new operations. Based on the results of this study, it can be considered that the development of a single technology for the synthesis and investigation of both linear and nonlinear operations of cryptographic transformation of information is possible. This approach allows not only to calculate the number of operations of cryptographic information conversion, but also to construct the operations themselves by combining known cryptographic transformation operations and elementary higher bit functions.

The proposed approach creates the preconditions for the development of a single technology for the description and synthesis of both linear and nonlinear crypto-transformation operations.

Keywords: information protection, operations of cryptographic transformation, synthesis of operations, digit capacity, technology of synthesis.

[0000-0001-6213-7086]

В. О. Хорошко, д.т.н., професор,

Національний авіаційний університет

просп. Космонавта Комарова 1, м. Київ, 03680, Україна

[0000-0003-4548-0709]

І. І. Бобок, к.т.н.

Одеський національний політехнічний університет

просп. Шевченка, 1, м. Одеса, 65044, Україна

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ВИЯВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ КЛОНУВАННЯ В ЦИФРОВОМУ ЗОБРАЖЕННІ

Одним із найпоширеніших інструментів, що застосовується при неавторизованих змінах цифрових зображень, залишається клонування. Задача виявлення клонування привертає увагу фахівців у галузі захисту інформації, але остаточного розв'язку на сьогоднішній день не отримала. В роботі запропоновано модифікацію існуючого методу виявлення результатів клонування в цифровому зображенні, в тому числі в умовах додаткових до клонування збурних дій, що не відрізняються для клону/прообразу, та малих розмірів клону/прообразу. Модифікація методу має своєю метою забезпечення його ефективної роботи в умовах деяких геометричних перетворень, яких часто зазнає клон на практиці. Мета роботи досягається шляхом заміни принципу побудови матриці **G** мінімальних блокових відмінностей, що ставиться у співвідношення цифровому зображенню, яке піддається експертизі, і яка є основним предметом дослідження в методі. Елемент **G**, який відображає найменшу відмінність конкретного блока від будь-якого іншого блока зображення, отримується з урахуванням відмінностей сингулярних спектрів блоків, значення яких не змінюються при геометричних перетвореннях, що розглядаються. Запропонований удосконалений метод забезпечує при тестуванні абсолютне значення показника $TRP = 100\%$, унеможливаючи пропуск клонованого зображення в умовах відсутності його постобробки чи наявності геометричних перетворень клону, крім цього, він є ефективним в умовах мультиклонування, коли одному прообразу відповідає декілька клонів, які зазнали (різних) геометричних перетворень.

Ключові слова: цифрове зображення, порушення цілісності, клон, прообраз, геометричні перетворення, сингулярний спектр, матриця мінімальних блокових відмінностей.

Вступ. Для забезпечення ефективної перевірки цілісності цифрового зображення (ЦЗ) важливу роль відіграє питання виявлення результатів обробки зображення засобами графічних редакторів (Adobe Photoshop, Gimp та ін.), які на сьогоднішній день є загальнодоступними, забезпечують якісні перетворення зображень і часто використовуються не тільки з розважальними цілями.

Одним із найпоширеніших інструментів, що застосовується при неавторизованих змінах ЦЗ, залишається клонування, реалізоване в усіх сучасних графічних редакторах. При клонуванні відбувається заміна частини (частин) ЦЗ іншою частиною (частинами) того ж ЦЗ. В отриманому результаті області, що змінилися, називаються клонами, а оригінальні області, що послужили основою для клонів, називаються їх прообразами. Задача виявлення клонування привертає увагу багатьох су-

часних фахівців у галузі захисту інформації [1–3], але остаточного розв'язку на сьогоднішній день не отримала.

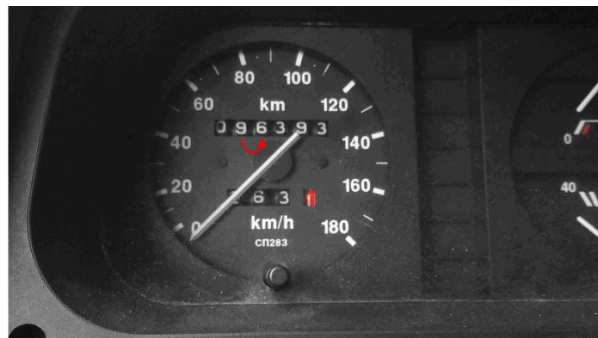
Нещодавно в [4, 5] було запропоновано метод **KL** виявлення результатів клонування в ЦЗ в умовах наявності/відсутності додаткової до клонування постобробки зображення (у тому числі за рахунок значних збурних дій (ЗД)), який за своєю ефективністю перевищує сучасні аналоги, зокрема, виявляючи області клону/прообразу, розміри яких значно менші, ніж ті, на які розраховані інші існуючі методи. Завдяки цьому саме **KL** заслуговує на додаткову увагу. Умовою застосування **KL** є відсутність відмінностей у постобробці клону й прообразу. Однак на практиці дуже часто клон піддається деяким перетворенням для його кращої «адаптації» в умовах нової області розташування в межах зображення, а також для навмисного ускладнення процесу його

виявлення, часто – геометричним перетворенням: він може бути повернутим на якийсь кут (порівняно з розташуванням прообразу), відбитий дзеркально відносно вертикальної або/і горизонтальної осі (рисунок 1) і т.д. Геометричні перетворення клону часто, крім значен-

нєвої необхідності (рисунок 1), мають на меті зменшення наочної схожості клону й прообразу на ЦЗ, що зменшує ймовірність виникнення підозри в наявності клонування з боку зацікавлених сторін.



а)



б)

а) оригінальне ЦЗ; б) результат проведеного клонування, у ході якого клон був підданий послідовному відбиттю відносно горизонтальної й вертикальної осей, після чого ЦЗ було збережено з втратами

Рисунок 1 – Клонування в ЦЗ з попередньою обробкою клону

Неспроможність методу *KL* у таких умовах є його значним недоліком поряд з перевагами, що мають місце, і потребує вдосконалення.

Основним предметом аналізу в *KL* є матриця G мінімальних блокових відмінностей (ММБВ), що ставиться у відповідність ЦЗ з $n \times m$ -матрицею F (з елементами $f_{ij}, i = \overline{1, n}, j = \overline{1, m}$) за наступним правилом [4, 5]. Нехай $B_{ij}, i = \overline{1, n-l+1}, j = \overline{1, m-l+1}$, – $l \times l$ -блок матриці ЦЗ F , для якого на місці (1,1) знаходиться елемент f_{ij} . Елементи $g_{ij} (n-l+1) \times (m-l+1)$ – матриці G відображають величину найменшої відмінності блока B_{ij} від будь-якого іншого блока B_{kq} матриці F (крім блоків, що є найближчими сусідами B_{ij} [4]) в сенсі:

$$\sum_{t,p=1}^l r_{tp}, \quad (1)$$

де $r_{tp}, t, p = \overline{1, l}$, – елементи $l \times l$ -матриці R , яка отримана наступним чином:

$$R = |B_{ij} - B_{kq}|, \quad (2)$$

де права частина рівності (2) розуміється в поелементному сенсі.

Відповідним блокам B_{ij} і B_{kq} клону і прообразу в матриці G відповідають

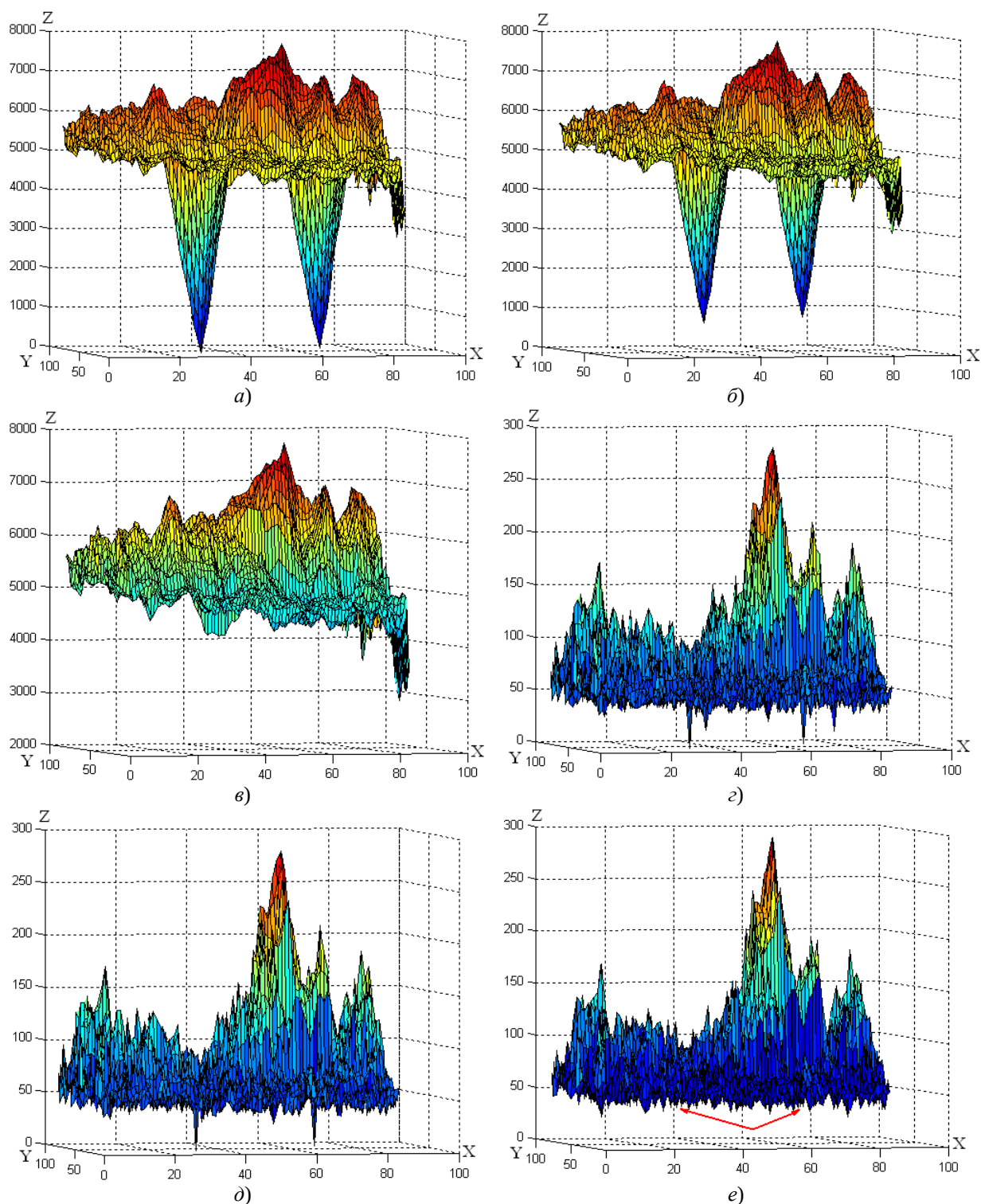
однакові за значенням глобальні (можливо, локальні) мінімуми функції, яка інтерполює елементи G :

$$g_{ij} = g_{kq}, \quad (3)$$

що є показником наявності клонування, вказує його місця розташування (рисунок 2, а, б). При цьому g_{tp} будемо називати глобальним мінімумом G , якщо $g_{tp} = \min_{1 \leq i \leq n-l+1, 1 \leq j \leq m-l+1} g_{ij}$, і локальним мінімумом, якщо в матриці G існує такий окіл $U(g_{tp})$ елемента g_{tp} , що для будь-якого елемента матриці $g_{ij} \in U(g_{tp})$, $g_{ij} \neq g_{tp}$ має місце співвідношення: $g_{ij} > g_{tp}$. Окіл $U(g_{tp})$ радіуса r утворюють елементи $g_{t+k, p+q}$, $k, q \in \{-r, \dots, 0, \dots, r\}$ матриці G [4, 5].

Наявність геометричного перетворення клону, очевидно, руйнує (3) (рисунок 2, в), отримане з використанням (1), (2).

В [6] було розроблено теоретичні основи для вдосконалення методу *KL*, метою якого є забезпечення працездатності методу при різних геометричних перетвореннях клону (відбиття відносно вертикальної або/і горизонтальної осі, поворот на кут, кратний 90° , відбиття відносно діагоналі (головної, побічної) відповідної матриці).



а) (1), (2) (без додаткових збурних дій);
 б) (1), (2) (в умовах накладання гауссівського шуму з нульовим математичним очікуванням і $D=0.0001$);
 в) (1), (2) (в умовах симетричного відображення клону відносно головної діагоналі);
 г) (15) (без додаткових збурних дій);
 д) (15) (в умовах симетричного відображення клону відносно головної діагоналі);
 е) (15) (в умовах симетричного відображення клону відносно головної діагоналі з наступним накладанням гауссівського шуму з нульовим математичним очікуванням і $D=0.0001$)
Рисунок 2 – Графік функції, що інтерполює елементи ММБВ, для конкретного ЦЗ, яке піддалося клонуванню

Доведено, що сингулярний спектр (множина сингулярних чисел (СНЧ)) квадратної матриці не змінюється при зазначених геометричних перетвореннях, що робить доцільним використання при формуванні ММБВ для кількісної характеристики відмінності між блоками матриці ЦЗ замість (1), (2), відмінності їх сингулярних спектрів (у деякому сенсі). Побудована за запропонованим принципом ММБВ теоретично має властивості, аналогічні тим, що були їй притаманні у первісному варіанті, однак її елементи тепер належать множині дійсних, а не цілих чисел. Це приведе до значного впливу округлень на результати обчислень у системі чисел з плаваючою точкою, зазначені локальні (глобальні) мінімуми G не будуть настільки вираженими, як у ММБВ, побудованої за первісним принципом (1), (2). Крім цього, не є тривіальним встановлення рівності значень локальних (глобальних) мінімумів G , що будуть дійсними числами.

Мета роботи та постановка задач.

Метою роботи є підвищення ефективності процесу виявлення порушень цілісності ЦЗ шляхом удосконалення методу KL виявлення результатів клонування, що забезпечить його працездатність в умовах геометричних перетворень клону, зазначених вище.

Для досягнення поставленої мети в роботі розв'язуються наступні задачі:

- 1) визначити принцип відмінності блока B від будь-якого іншого блока B_1 матриці F з використанням сингулярних спектрів блоків;
- 2) показати, що для визначеного принципу відмінності для заданого блока B матриці ЦЗ мінімум відмінності від усіх інших блоків F буде досягатися в тому ж блоці, що і мінімум у сенсі (1), (2);
- 3) дослідити особливості функції, що інтерполює елементи ММБВ, побудованої за визначеним принципом відмінності блоків;
- 4) з урахуванням того, що СНЧ блока належать множини дійсних чисел, визначити практичний принцип встановлення рівності мінімальних відмінностей блоків матриці ЦЗ, що розраховуються за їх СНЧ;
- 5) провести оцінювання ефективності алгоритму, що реалізує удосконалений метод.

Основна частина. З урахуванням результатів, отриманих у [6], доцільною є заміна принципу (1), (2), який використовується при формуванні $(n-l+1) \times (m-l+1)$ -матриці G ММБВ в [4], на

$$g_{ij} = \min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)|, \quad (4)$$

де g_{ij} несе в собі інформацію про найменшу відмінність конкретного блока B , який відповідає елементу f_{ij} матриці F , від будь-якого іншого блока B_1 матриці F .

Покажемо, що для заданого $l \times l$ -блока B матриці ЦЗ мінімум відмінності від усіх інших блоків цієї матриці в сенсі (4) буде досягатися в тому ж блоці $\bar{B}$ (з елементами $\bar{b}_{ij}, i, j = \overline{1, l}$), що й мінімум по всіх блоках у сенсі $\min_{B_1} \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(1)}|$ ((1), (2)), де $b_{ij}, b_{ij}^{(1)}, i, j = \overline{1, l}$ – елементи матриць B, B_1 відповідно.

Дійсно, нехай B_1, B_2 – два довільні блоки матриці ЦЗ: $B_1 \neq B_2$, при цьому: $B_1 \neq B, B_2 \neq B$. Будемо трактувати кожен з них як результат збурення блока B . Нехай має місце співвідношення

$$\sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(1)}| \leq \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(2)}|, \quad (5)$$

де $b_{ij}^{(2)}, i, j = \overline{1, l}$ – елементи матриці B_2 . Співвідношення (5) говорить про те, що при отриманні B_1 блок B зазнав менше збурення, ніж при отриманні B_2 . Оскільки СНЧ будь-якої матриці є добре обумовленими [7], збурення яких адекватні збуренню самої матриці, то з (5) на практиці буде впливати, що

$$\sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| \leq \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_2)|,$$

тобто чим менша відмінність блоків у сенсі

$$\sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(1)}|, \text{ тим меншою буде їх відмінність}$$

у сенсі $\sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)|$. Правильне й зворотне: збурення сингулярного спектра (незалежно від того, які саме СНЧ збурилися) приводять до адекватних збурень відповідної матриці [8]. Таким чином, якщо

$$\min_{B_1} \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(1)}| = \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - \bar{b}_{ij}|, \quad (6)$$

а B_2 – довільний блок такий, що $B_2 \neq \bar{B}$, то

$$\sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - \bar{b}_{ij}| \leq \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(2)}|, \quad \text{а} \quad \text{тому}$$

$$\sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(\bar{B})| \leq \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_2)|, \text{ отже}$$

$$\min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| = \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(\bar{B})| \text{ і}$$

якби знайшовся блок $\bar{\bar{B}}$ такий, що

$$\sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(\bar{\bar{B}})| < \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(\bar{B})|,$$

це б суперечило (6).

Як показав обчислювальний експеримент, для тих блоків $\bar{B}$, на яких досягається

$$\min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| \text{ для заданого блока } B,$$

найбільшу відмінність мають максимальні СНЧ, а відмінності всіх інших значно менші:

$$|\sigma_1(B) - \sigma_1(\bar{B})| \gg |\sigma_i(B) - \sigma_i(\bar{B})|, \quad (7)$$

$$i = 2, \dots, l$$

З урахуванням (7),

$$\min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| \approx$$

$$|\sigma_1(B) - \sigma_1(\bar{B})| = \|B\|_2 - \|\bar{B}\|_2,$$

де $\|\cdot\|_2$ – спектральна матрична норма [7].

З урахуванням того, що для будь-якої матричної норми має місце властивість [9]:

$$\|M_1\| - \|M_2\| \leq \|M_1 - M_2\|, \text{ а також співвідношення [7]: } \|M\|_2 \leq \|M\|_F,$$

що пов'язує спектральну й норму Фробеніуса матриці (тут M, M_1, M_2 – довільні матриці), співвідношення (8) набуває вигляду

$$\min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| \leq \|B - \bar{B}\|_2 \quad (9)$$

$$\|B - \bar{B}\|_2 \leq \|B - \bar{B}\|_F.$$

Покажемо, що для довільної матриці M з елементами $m_{ij}, i, j = \overline{1, n}$, норми $\|M\|_F$ і

$$\|M\|_{l_1} = \sum_{i,j=1}^n |m_{ij}| \text{ пов'язані співвідношенням}$$

$$\|M\|_F \leq \|M\|_{l_1}. \quad (10)$$

З урахуванням визначення l_1 -норми:

$$\begin{aligned} \|M\|_{l_1}^2 &= \left(\sum_{i,j=1}^n |m_{ij}| \right)^2 = \\ &= \sum_{i,j=1}^n |m_{ij}|^2 + P = \|M\|_F^2 + P, \end{aligned} \quad (11)$$

де P – сума всіх можливих попарних добутків елементів матриці M виду $|m_{ij}| |m_{kl}|$, для яких $\langle i, j \rangle \neq \langle k, l \rangle$, де $\langle \cdot, \cdot \rangle$ – впорядкована пара. Таким чином, $P \geq 0$, і з (11) випливає, що

$$\|M\|_{l_1}^2 \geq \|M\|_F^2. \quad (12)$$

Співвідношення (10) безпосередньо випливає з (12).

З урахуванням (10) повернемося до (9):

$$\begin{aligned} \min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| &\leq \|B - \bar{B}\|_{l_1} = \\ &= \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - \bar{b}_{ij}| = \min_{B_1} \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(1)}|. \end{aligned} \quad (13)$$

З (13) випливає, що елементи ММБВ у випадку (4) не перевищують елементи ММБВ у випадку (1), (2). На практиці

$$\begin{aligned} \min_{B_1} \sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| &<< \\ &<< \min_{B_1} \sum_{i,j=1}^l |b_{ij} - b_{ij}^{(1)}|. \end{aligned} \quad (14)$$

У випадку обчислення елементів ММБВ відповідно до (4) для визначення глобальних (локальних) мінімумів функції, що збігаються за значенням, що інтерполює елементи ММБВ, порівняння дійсних чисел вкрай утрудняє цей процес. У зв'язку з цим пропонується для визначення елементів ММБВ співвідношення (4) уточнити наступним чином:

$$g_{ij} = \min_{B_1} \left(\text{round} \left(\sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)| \right) \right), \quad (15)$$

де функція $\text{round}(\cdot)$ округлює аргумент до найближчого цілого значення.

Удосконалення методу KL полягає в заміні принципу побудови матриці G ММБВ з (1), (2) на (15). З погляду теорії не виникає

ніяких питань: побудована за запропонованим принципом (15) ММБВ має властивості, аналогічні тим, що були їй притаманні у методі *KL*; відповідним блокам клону (включаючи випадки його геометричних перетворень, перерахованих вище) і прообразу відповідають її локальні (глобальні) мінімуми, однакові за значенням. Однак практична реалізація має свої особливості, пов'язані з особливостями машинної арифметики.

Результати роботи вдосконаленого *KL* (який далі позначається *UKL*) у різних умовах для конкретного ЦЗ представлені на рисунку 2 (г-е), де області клону й прообразу були виявлені правильно в усіх випадках. За представленими графіками очевидні висновки, які мають загальний характер і нижче підтверджуються результатами обчислювального експерименту: запропонований *UKL* є ефективним в умовах відсутності додаткових до клонування збурних дій, в умовах наявності додаткових геометричних перетворень (перерахованих вище), яких зазнає клон. В умовах додаткових збурень, відмінних від геометричних перетворень клону, що змінюють значення матриць як клону, так і прообразу, умова локального мінімуму для відповідних блоків клону й прообразу може незначно порушуватися (на рисунку 3 зображено приклад околів радіуса 1 для відповідних блоків клону й прообразу в матриці *G*, де значення елементів *G* для клону й прообразу збігаються й дорівнюють 45, але в околі клону є елемент 44, який не дасть можливості визначити цей блок клону за допомогою *UKL*, оскільки значення матриці *G*, що відповідає клону, не є локальним мінімумом по околу радіуса 1 через наявність округлень, і не тільки в результаті використання функції *round(.)* в (15): ця функція в (15) працює з СНЧ, при безпосередньому обчисленні яких округлення в системі чисел із

плаваючою точкою вже дали свій додатковий внесок в обчислювальну похибку. Однак ця причина негативних наслідків використання (15), що (необов'язково) можуть мати місце, не єдина. Значення елементів матриці *G* при використанні (15) внаслідок (14) значно менші за відповідні значення *G* при використанні (1), (2) (рисунк 2). Через це значення матриці *G* (15) часто дуже незначно відрізняються одне від одного (рисунк 4, б) порівняно з рисунком 4, а), що може зробити для них накопичення обчислювальної похибки критичним, змінюючи лише незначно (при округленні – на одиницю) значення принципово важливих елементів (рисунк 3). Крім того, близькість значень *G* дає змогу на практиці використовувати при виявленні локальних мінімумів околи лише одиничного радіуса, а з урахуванням близькості значень *G* локальних мінімумів по околу такого радіуса в ній знайдеться значна кількість. Однак це могло б саме по собі лише збільшити обчислювальну складність *UKL* порівняно з *KL* (що хоча і є небажаним, але не є критичним з точки зору задачі, що розв'язується), але наявність обчислювальної похибки при роботі з дійсними числами й необхідність введення округлення в (15) приводять до таких можливих негативних наслідків:

- два локальні (глобальні) мінімуми *G*, що збігаються за значенням у реалії, можуть бути не виявлені, оскільки не будуть такими при обчисленні в системі чисел із плаваючою точкою з наступним застосуванням (15);
- два близькі (але не рівні) дійсні значення $\sum_{i=1}^l |\sigma_i(B) - \sigma_i(B_1)|$, які в реаліях не відають клону й прообразу, можуть в (15) дати однакові результати й виявитися локальними мінімумами в околі радіуса 1.

59	61	67
58	45	52
53	57	67

а)

64	49	53
55	45	44
60	51	52

б)

а) окол прообразу, б) окол клону

Рисунок 3 – Околи радіуса 1 для відповідних блоків клону й прообразу в матриці *G*

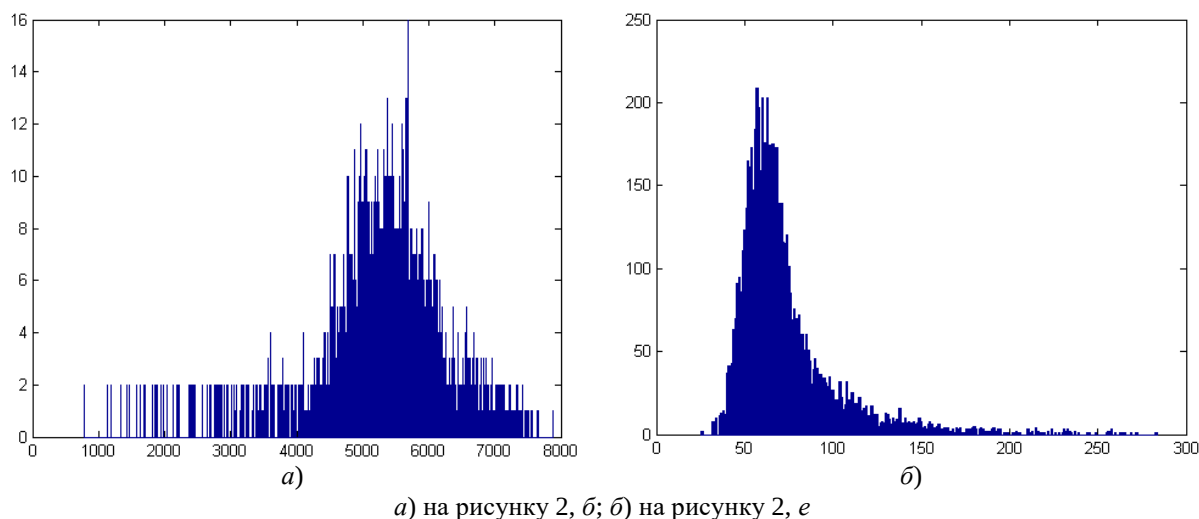


Рисунок 4 – Гістограми значень ММБВ для випадків, представлених на рисунках

Ці негативні наслідки будуть тим меншими, чим менше будуть змінюватися в процесі збурних дій елементи матриці клонованого ЦЗ (а тому й СНЧ блоків).

Таким чином, рекомендованими умовами для ефективного використання *UKL* є умови відсутності додаткових до клонування збурних дій на ЦЗ або наявності геометричних перетворень клону (і, як випливає з особливостей використовуваного математичного апарату (незмінюваність СНЧ блоків при перерахованих вище геометричних перетвореннях), то, можливо, й прообразу), додаткових до клонування. В цьому випадку умова (3) клону-прообразу для матриці G буде мати вигляд:

$$g_{ij} = g_{kq} = 0.$$

Для оцінювання ефективності *UKL* було проведено обчислювальний експеримент, у якому були задіяні 200 оригінальних ЦЗ і 200 ЦЗ, підданих клонуванню з наступними геометричними перетвореннями клону. Як клон/прообраз використовувалася область, розміри якої часто були порівнянні з 16×16 -блоком. При експертизі ЦЗ за допомогою алгоритмічної реалізації *UKL* задіявалися 16×16 -, 8×8 -блоки (що не є принциповим).

Ефективність алгоритмічної реалізації оцінювалася стандартним чином [10] за допомогою двох кількісних показників: TRP (true positive rate) і FRP (false positive rate):

$$TRP = \frac{\text{кількість ЦЗ, що зазнали клонування, виявлених як клоновані}}{\text{загальна кількість ЦЗ, що зазнали клонування}} \cdot 100\%,$$

$$FRP = \frac{\text{кількість оригінальних ЦЗ, виявлених як такі, що зазнали клонування}}{\text{загальна кількість оригінальних ЦЗ}} \cdot 100\%.$$

Будемо вважати, що ЦЗ, що зазнало клонування, виявлене як клоноване, якщо визначені області клону і прообразу мають непусте перетинання з реальними клоном і прообразом. В результаті експерименту глобальний мінімум відповідної ММБВ G в умовах геометричних перетворень, перерахованих вище, мав нульове значення для відповідних блоків клону/прообразу (як у випадку відсутності додаткових збурних дій для клонованого ЦЗ у методі *KL*), що взагалі виключало необхідність проведення додаткових досліджень

матриці G . Показник *TPR* у цих умовах дав максимально можливе значення: $TPR=100\%$. В ході експерименту ЦЗ воно вважалося оригінальним, якщо при його експертизі не була виявлена парна кількість глобальних мінімумів відповідної G , що дорівнювали нулю. Показник $FRP=5\%$.

Результати порівняльного аналізу ефективності *UKL* і сучасних аналогів (Pan Xunyu (2010) [11], Amerini (2011) [12], Amerini (2013) [10], Mishra (2013) [13], Hashmi et al. (2014) [14], Diaa et al. (2015)

[15], Diaa et al. (2016) [16]) в умовах відсутності постобробки клонованого ЦЗ (а для *UKL* – в умовах відсутності будь-якої обробки або геометричних перетворень клону) представлено в таблиці 1.

Результати експертизи конкретного ЦЗ зображено на рисунку 5.

Завдяки використаному математичному апарату *UKL* ефективно працює в умовах мультиклонування (коли одному прообразу відповідає декілька клонів). Приклад наведено на рисунку 6, де клоноване ЦЗ (рисунок 6, а) отримано таким чином: прообраз повернуто на кут 90° у від'ємному напрямі (що створює на-

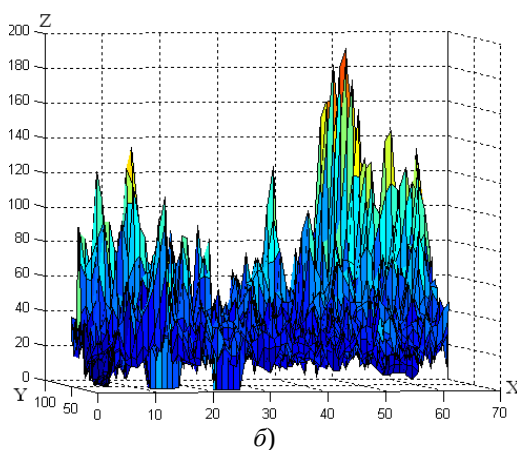
ступний клон), один з клонів повернуто на 180° , інший на 90° в додатному напрямі. Якщо розмір блоків, за допомогою яких відбувається експертиза цілісності ЦЗ, є меншим за розмір клону/прообразу, то за результатами *UKL* наявність геометричних перетворень, що зазнали клони (прообраз), може бути виявленою, як, наприклад, для ЦЗ, зображеного на рисунку 6, а. Ці перетворення відображаються в геометричній різниці між проекціями частин поверхні, що визначається графіком функції, яка інтерполює G , які (частини поверхні) відповідають клонам, прообразу (рисунок 6, в).

Таблиця 1 – Результати порівняльного аналізу ефективності *UKL* і сучасних аналогів

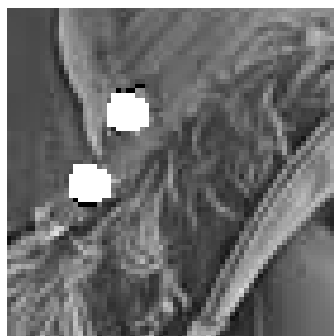
Метод	Pan Xunyu (2010)	Amerini (2011)	Amerini (2013)	Mishra (2013)	Hashmi et al. (2014)	Diaa et al. (2015)	Diaa et al. (2016)	<i>KL</i> (2016)	<i>UKL</i> (2019)
<i>TPR</i> , %	89.96	100	94.9	73.6	80	92	96	100	100
<i>FPR</i> , %	1.25	8	9.2	3.6	10	8	2.9	4.8	5



а)



б)



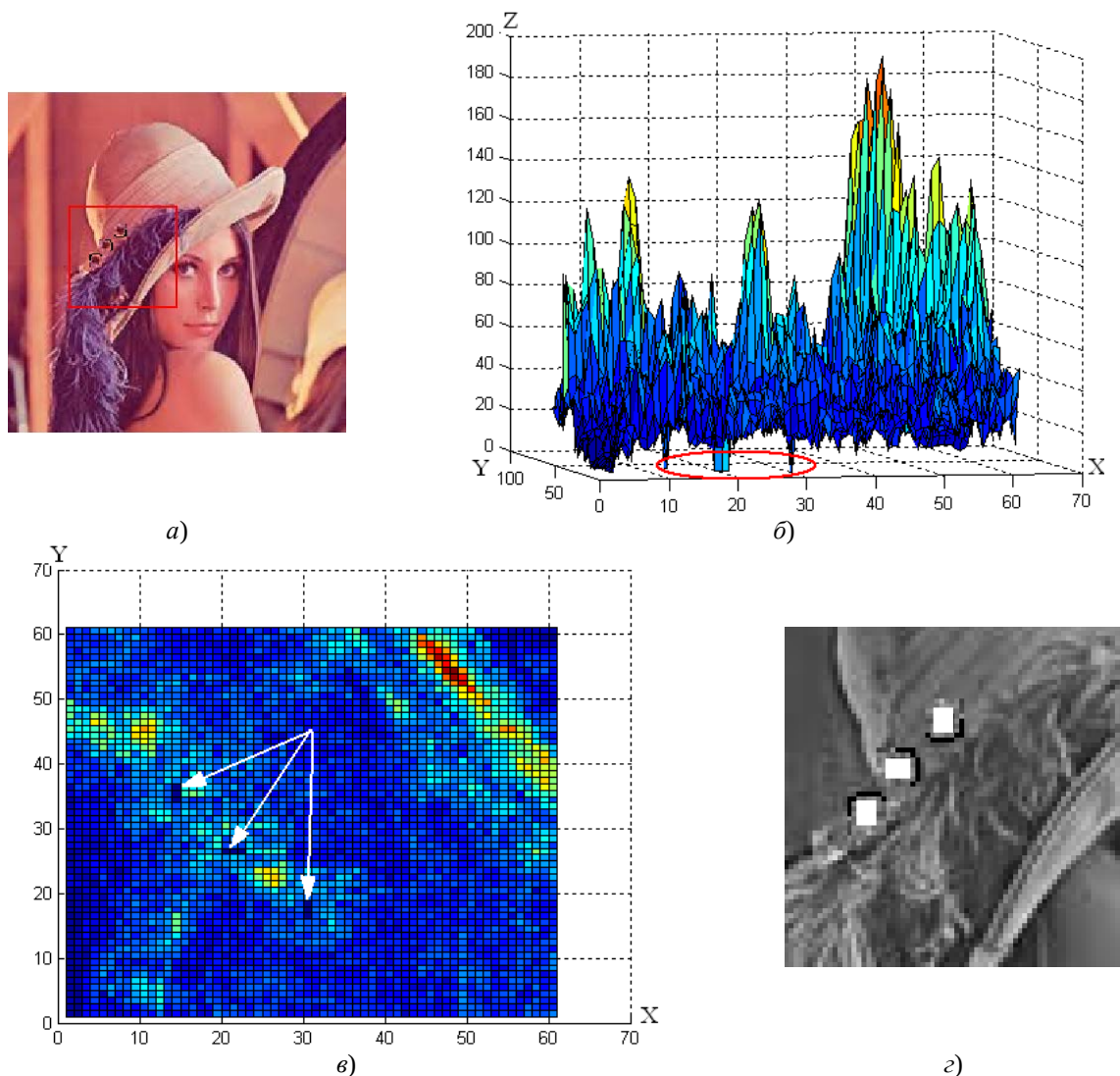
в)

а) ЦЗ Леппа, яке зазнало клонування з наступним поворотом клону на 90 градусів у від'ємному напрямку;

б) графік функції, що інтерполює елементи ММБВ для виділеної частини ЦЗ;

в) результат виявлення клону і прообразу *UKL*

Рисунок 5 – Результат експертизи ЦЗ Леппа методом *UKL* з використанням 8×8 -блоків



а) клоноване ЦЗ; б) графік функції, що інтерполює елементи ММБВ; в) проекція поверхні, що відповідає G для клонованого ЦЗ, на площину XOY (проекції областей, що відповідають клону й прообразу, відмічені стрілками); г) виявлені клони і прообраз

Рисунок 6 – Результат роботи UKL при виявленні мультиклонування

Висновки. В роботі запропоновано модифікацію методу *KL* виявлення результатів клонування в ЦЗ, який нині є одним із найефективніших серед аналогів. Запропонована модифікація, що полягає в заміні принципу побудови ММБВ, дала змогу забезпечити абсолютну ефективність ($TPR=100\%$) удосконаленого методу *UKL* в умовах геометричних перетворень клону: відбиття відносно верти-кальної або/і горизонтальної осі, поворот на кут, кратний 90° , відбиття відносно діагоналі (головної, побічної) відповідної матриці, що не входило до можливих умов застосування *KL*.

Як показали результати порівняльного аналізу ефективностей сучасних методів, що

виявляють результати клонування, *UKL* в умовах відсутності додаткових до клонування збурних дій, а також при наявності для нього геометричних перетворень клону, вказаних вище, є таким, що перевищує аналоги в сенсі *TPR*, є ефективним при виявленні мультиклонування.

Список літератури

- [1] B. L. Shivakumar, and S. S. Baboo, "Detecting copy-move forgery in digital images: a survey and analysis of current methods", *Global Journal of Computer Science and Technology*, 10 (7), pp. 61-65, 2010.
- [2] R. Singh, and M. Kaur, "Copy move tampering detection techniques: a review", *In-*

- ternational Journal of Applied Engineering Research*, 11 (5), pp. 3610-3615, 2016.
- [3] E. Silva, T. Carvalho, A. Ferreira, and A. Rocha, "Going deeper into copy-move forgery detection: exploring image telltales via multi-scale analysis and voting processes", *J. Vis. Commun. Image Represent*, 29, pp. 16-32, 2015.
- [4] С. М. Григоренко, "Розвиток методу виявлення клонування в цифровому зображенні в умовах додаткових збурних дій", *Правове, нормативне та метрологічне забезпечення системи захисту інформації в Україні*, 1 (31), с. 85-98, 2016.
- [5] A. A. Kobozeva, I. I. Bobok, and S. M. Grygorenko, "Method for detecting of clone areas in a digital image under conditions of additional attacks", *Journal of Signal Processing Systems*, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11265-019-01449-6>
- [6] І. І. Бобок, та А. А. Кобозєва, "Теоретичні основи вдосконалення методу виявлення результатів клонування в цифровому зображенні в умовах додаткових збурних дій", *Сучасна спеціальна техніка*, 1, с. 29-39, 2018.
- [7] Д. Деммель, *Вычислительная линейная алгебра: теория и приложения*. Москва: Мир, 2001.
- [8] А. А. Кобозєва, и В. А. Хорошко, *Анализ информационной безопасности*. Киев: ГУИКТ, 2009.
- [9] Ф. Р. Гантмахер, *Теория матриц*. 5-е изд. Москва: Физматлит, 2004.
- [10] I. Amerini, L. Ballan, R. Caldelli, A. del Bimbo, L. del Tongo, and G. Serra, "Copy-move forgery detection and localization by means of robust clustering with J-linkage", *Signal Processing*, 28 (6), pp. 659-669, 2013.
- [11] X. Pan, and S. Lyu, "Detecting image region duplication using SIFT features", in *Proc. IEEE Internat. Conf. on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)*, Dallas, 2010, pp. 1706-1709.
- [12] I. Amerini, L. Ballan, R. Caldelli, A. del Bimbo, and G. Serra, "A SIFT-based forensic method for copy move attack detection and transformation recovery", *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 6 (3), pp. 1099-1110, 2011.
- [13] P. Mishra, N. Mishra, S. Sharma, and R. Patel, "Region duplication forgery detection technique based on SURF and HAC", *The Scientific World Journal*, 6, pp. 1-8, 2013.
- [14] M. F. Hashmi, V. Anand, and A. G. Keskar, "Copy-move image forgery detection using efficient and robust method combining undecimated wavelet transform and scale invariant feature transform", in *AASRI Conf. on Circuit and Signal Processing*, 2014, pp. 84-91.
- [15] Diaa M. Uliyan, Hamid A. Jalab, and Wahab Ainuddin W. Abdul, "Copy move image forgery detection using Hessian and center symmetric local binary pattern", *Proc. IEEE Conf. on Open Systems (ICOS)*, 2015, pp. 7-11.
- [16] Diaa M. Uliyan, Hamid A. Jalab, Wahab Ainuddin W. Abdul, and Sadeghi Somayeh, "Image region duplication forgery detection based on angular radial partitioning and Harris key-points", *Symmetry*, 8 (7), pp. 56-65, 2016.

References

- Available: <https://doi.org/10.1007/s11265-019-01449-6>
- [6] A. A. Kobozieva, I. I. Bobok, "Theoretical bases for the improvement of the method of detection of the results of cloning in a digital image in conditions of additional perturbation actions", *Modern Special Technics*, 1, pp. 29-39, 2018 [in Ukrainian].
- [7] J. W. Demmel, *Applied numerical linear algebra*. Moscow: Mir, 2001 [in Russian].
- [8] A. A. Kobozieva, V. A. Khoroshko, *Analysis of information protection*. Kyiv: GUIKT, 2009 [in Russian].
- [9] F. R. Gantmacher, *Theory of matrices*. 5th ed. Moscow: Fismatlit, 2004 [in Russian].
- [10] I. Amerini, L. Ballan, R. Caldelli, A. del Bimbo, L. del Tongo, and G. Serra, "Copy-move forgery detection and localization by means of robust clustering with J-linkage", *Signal Processing*, 28 (6), pp. 659-669, 2013.
- [11] Pan, X., Lyu, S. (2010). "Detecting image region duplication using SIFT features", in *Proc. 2010 IEEE Internat. Conf. on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP-2010)*. Dallas, pp. 1706-1709.
- [12] I. Amerini, L. Ballan, R. Caldelli, A. del Bimbo, and G. Serra, "A SIFT-based forensic method for copy move attack detection and transformation recovery", *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 6 (3), pp. 1099-1110, 2011.
- [13] P. Mishra, N. Mishra, S. Sharma, and R. Patel, "Region duplication forgery detection technique based on SURF and HAC", *The Scientific World Journal*, 6, pp. 1-8, 2013.
- [14] M. F. Hashmi, V. Anand, and A. G. Keskar, "Copy-move image forgery detection using efficient and robust method combining undecimated wavelet transform and scale invariant feature transform", in *AASRI Conf. on Circuit and Signal Processing*, 2014, pp. 84-91.
- [15] Diaa M. Uliyan, Hamid A. Jalab, and Wahab Ainuddin W. Abdul, "Copy move image forgery detection using Hessian and center symmetric local binary pattern", *Proc. IEEE Conf. on Open Systems (ICOS)*. Bandar Melaka, 2015, pp. 7-11.
- [16] Diaa M. Uliyan, Hamid A. Jalab, Wahab Ainuddin W. Abdul, and Somayeh Sadeghi, "Image region duplication forgery detection based on angular radial partitioning and Harris key-points", *Symmetry*, 8 (7), pp. 56-65, 2016.

V. O. Khoroshko, *D. Tech. Sc., professor*,

National Aviation University

Kosmonavta Komarova ave., 1, Kyiv, 03058, Ukraine

I. I. Bobok, *Ph. D.*,

Odesa National Polytechnic University

Shevchenko ave., 1, Odesa, 65044, Ukraine

IMPROVEMENT OF THE METHOD FOR IDENTIFYING OF CLONING RESULTS IN A DIGITAL IMAGE

Cloning remains one of the most common tools used for unauthorized changes to digital images. Cloning is implemented in all modern graphic editors. Many experts in the field of information security are engaged in solving the problem of cloning detection, but this task has no final solution to date. A modification of the method for identifying cloning results in a digital image is proposed in the paper. The effectiveness of this method exceeds the efficiency of modern analogues. It remains effective when the cloned image is subjected to additional disturbing influences. These disturbing influences do not differ for the clone and prototype. Also, the method is effective when the size of the clone / prototype is small. The purpose of the modification of the method is to ensure its effectiveness under the conditions of certain geometric transformations to which the clone is subjected. These transformations are: reflection relative to the vertical and/or horizontal axis, rotation through an angle multiple of 90°, reflection relative to the diagonal (main, secondary) of the corresponding matrix. In this paper, the principle of constructing a matrix of minimal block differences is changing. This matrix is mapped to a digital image. It is the main subject of research in the method. The element of the matrix of minimal block differences reflects the smallest difference of a particular block from any other block of the

image. The difference between the blocks is calculated as the difference of their singular spectra. The singular spectrum of the matrix does not change during the geometric transformation. Advanced method has high efficiency. A value of TRP = 100 % indicates that when the method is running, skipping of cloned images does not occur. The improved method is also effective in identifying several clones that correspond to one prototype. Several clones experience different geometric transformations.

Keywords: *digital image, integrity violation, clone, prototype, geometric transformations, singular spectrum, matrix of minimal block differences.*

[0000-0003-2655-6667] **І. І. Коваленко, д.т.н., професор,**

[0000-0002-0547-3689] **Є. О. Давиденко, к.т.н.,**

e-mail: davydenko@chmnu.edu.ua

[0000-0003-4372-7472] **А. В. Швед, к.т.н.**

Чорноморський національний університет імені Петра Могили
вул. 68 Десантників, 10, Миколаїв, 54003, Україна

МЕТОДИКА ПОШУКУ АСОЦІАТИВНИХ ПРАВИЛ

З появою великих об'ємів інформації, що зберігається, актуальними стали задачі, пов'язані з необхідністю їх обробки. Дані, що накопичуються, характеризуються невпорядкованістю та неструктурованістю, коли кожна одиниця зберігання не може бути представлена скінченною кількістю ознак. Для обробки великих масивів неструктурованих даних в останні роки широко використовуються методи пошуку асоціативних правил. Проблема полягає в тому, що кількість можливих асоціацій зі збільшенням кількості предметів у кожній з транзакцій збільшується експоненціально та потребує значних обчислювальних затрат. Тому в процесі формування асоціативних правил широко використовуються методики, що дають змогу зменшити кількість асоціацій, які потрібно проаналізувати.

У роботі запропоновано підхід до формування вибірки предметів, найбільш характерних для спрощеного масиву транзакцій, на основі якої формуються асоціативні бінарні відношення та розраховуються їх характеристики для визначення того, чи є такі відношення правилами. Для цього спочатку масив стискається за допомогою пошуку транзакцій з однаковими предметними наборами з використанням відношення еквівалентності. Потім, для виявлення транзакцій з предметами, що часто повторюються, виконується попарний перетин предметних наборів.

Ключові слова: транзакція, асоціації, асоціативні правила, масив даних.

Вступ. Нині у зв'язку зі швидким зростанням об'ємів інформації, що зберігається, виникають задачі, пов'язані з необхідністю їх обробки з метою пошуку нових закономірностей та встановлення і виявлення нових знань. Такі задачі з'являються на промислових підприємствах, а також в організаціях, що займаються роздрібною торгівлею, фінансовим аналізом, логістикою та комунікаціями [1]. Для аналізу даних широко використовуються методи штучного інтелекту (нечіткі моделі, нейронні мережі, дерева рішень, байєсівські мережі та ін.), однак такі методи, як правило, використовуються для обробки структурованих даних, що представляються у вигляді масивів, які містять значення ознак та вихідних даних параметрів елементів вибірки даних [2–4].

У той же час дані, що накопичуються, характеризуються невпорядкованістю та неструктурованістю, коли кожна одиниця зберігання не може бути представлена скінченною кількістю ознак (атрибутів) [1]. Такі дані представляють, як правило, у вигляді транзакцій (множина подій, що відбуваються одночасно). Для обробки великих масивів неструк-

турованих даних в останні роки широко використовуються методи пошуку асоціативних правил, що дозволяють виявляти нові закономірності типу «якщо умова, то наслідок». Найпростіший алгоритм пошуку асоціативних правил розглядає всі можливі комбінації умов та наслідків, оцінює для них підтримку та достовірність, а потім виключає всі асоціації, що не задовольняють заданим обмеженням.

Проблема тут полягає в тому, що кількість можливих асоціацій зі збільшенням кількості предметів у кожній з транзакцій збільшується експоненціально та потребує значних обчислювальних затрат. Тому в процесі формування асоціативних правил широко використовуються методики, що дають змогу зменшити кількість асоціацій, які потрібно проаналізувати.

Аналіз публікацій та останніх досягнень. У низці публікацій [5–10 та ін.] розглядаються питання розробки методів, методик та алгоритмів пошуку асоціативних правил. Так, у роботі [1] виконаний достатньо глибокий огляд існуючих підходів для пошуку числових, узагальнених, часових та нечітких асоціативних правил. Робота [5] присвячена порів-

няльному аналізу інструментарію пошуку асоціативних правил (алгоритми Apriori, DHP, Partition, DIC та ін.). В роботі [8] розглядається застосування алгоритмів асоціативних правил для прикладної задачі, пов'язаної з продажем товарів будівельної галузі.

Робота [6] присвячена комбінованому застосуванню асоціативного аналізу та методу дерев рішень для вирішення задач економічної галузі. В цілому слід відзначити, що сучасні інструментальні засоби пошуку асоціативних правил – такі, наприклад, як Apriori, Apriori Scale та ін. – базуються на побудові вербально-числових діапазонів (норма, вище норми, нижче норми) значень предметних наборів, що становлять транзакції. Проте повністю проблему пошуку асоціативних правил існуючі методи та алгоритми не знімають, що потребує розробки нових підходів і рішень. Один із можливих таких підходів розглянуто в цій роботі.

Метою роботи є розробка методики пошуку асоціативних правил на основі попереднього аналізу і стиснення масиву транзакцій, що представляють різні предметні набори.

Виклад основного матеріалу. Нехай маємо масив транзакцій $T_r = T_{r_1}, T_{r_2}, \dots, T_{r_i}, \dots, T_{r_n}$, що представлений відповідними предметними наборами $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$. На першому етапі такий масив може бути стиснений за допомогою пошуку транзакцій з однаковими предметними наборами з використанням відношення еквівалентності ($\sim$), наприклад, $(X_2 \sim X_3 \sim X_6) = X_2^*$. Тоді вихідний масив матиме вигляд $X_1, X_2^*, \dots, X_i, \dots, X_n$. Далі для виявлення транзакцій із предметами, що часто повторюються, виконується попарний перетин предметних наборів $X_1 \cap X_2^*, X_1 \cap X_i, \dots, X_1 \cap X_n; X_2^* \cap X_i, X_2^* \cap X_n; X_i \cap X_n$. За результатами отриманих перетинів може бути сформована вибірка предметів найбільш характерних для спрощеного масиву транзакцій, на основі якої формуються асоціативні бінарні відношення та розраховуються їх характеристики для визначення того, чи є такі відношення правилами.

Розглянемо запропонований підхід на наступному прикладі. Нехай виконано $n=10$ транзакцій (T_r) за вихідним предметним набором X_0 обсягом $m=12$ предметів:

$$X_0 = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\}.$$

Отримані при цьому транзакції мають наступний вигляд:

$$T_{r_1}: X_1 = \{x_2, x_5, x_6\};$$

$$T_{r_2}: X_2 = \{x_1, x_3, x_5, x_8\};$$

$$T_{r_3}: X_3 = \{x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\};$$

$$T_{r_4}: X_4 = \{x_1, x_3, x_5, x_8\};$$

$$T_{r_5}: X_5 = \{x_2, x_5, x_6\};$$

$$T_{r_6}: X_6 = \{x_3, x_4, x_5, x_6, x_9, x_{11}\};$$

$$T_{r_7}: X_7 = \{x_2, x_5, x_6\};$$

$$T_{r_8}: X_8 = \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\};$$

$$T_{r_9}: X_9 = \{x_1, x_3, x_5, x_8\};$$

$$T_{r_{10}}: X_{10} = \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\}.$$

Припустимо, що в загальну кількість предметних наборів X_i можуть входити набори як з однаковими предметами, так і з різним асортиментом предметів. Тоді перша підгрупа транзакцій може бути об'єднана відношенням еквівалентності. В нашому прикладі це наступні транзакції: $X_1^* = (X_1 \sim X_5 \sim X_7)$ та $X_2^* = (X_2 \sim X_4 \sim X_9)$. Це дає можливість зменшити загальну кількість транзакцій з 10 до 6: $X_1^*, X_2^*, X_3, X_6, X_8, X_{10}$. З метою виявлення предметів, що найчастіше повторюються в перерахованих предметних наборах, виконаємо їх попарний перетин:

$$X_1^* \cap X_2^* = \{x_2, x_5, x_6\} \cap \{x_1, x_3, x_5, x_8\} = \{x_5\};$$

$$X_1^* \cap X_3 = \{x_2, x_5, x_6\} \cap \{x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\} = \{x_5, x_6\};$$

$$X_1^* \cap X_6 = \{x_2, x_5, x_6\} \cap \{x_3, x_4, x_5, x_6, x_9, x_{11}\} = \{x_5, x_6\};$$

$$X_1^* \cap X_8 = \{x_2, x_5, x_6\} \cap \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\} = \emptyset;$$

$$X_1^* \cap X_{10} = \{x_2, x_5, x_6\} \cap \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\} = \emptyset;$$

$$X_2^* \cap X_3 = \{x_1, x_3, x_5, x_8\} \cap \{x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\} = \{x_5, x_8\};$$

$$X_2^* \cap X_6 = \{x_1, x_3, x_5, x_8\} \cap \{x_3, x_4, x_5, x_6, x_9, x_{11}\} = \{x_3, x_5\};$$

$$X_2^* \cap X_8 = \{x_1, x_3, x_5, x_8\} \cap \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\} = \{x_8\};$$

$$X_2^* \cap X_{10} = \{x_1, x_3, x_5, x_8\} \cap \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\} = \{x_8\};$$

$$X_3 \cap X_6 = \{x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\} \cap \{x_3, x_4, x_5, x_6, x_9, x_{11}\} = \{x_4, x_5, x_6, x_9\};$$

$$X_3 \cap X_8 = \{x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\} \cap \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\} = \{x_7, x_8, x_9\};$$

$$X_3 \cap X_{10} = \{x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\} \cap \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\} = \{x_7, x_8, x_9\};$$

$$\begin{aligned}
X_6 \cap X_8 &= \{x_3, x_4, x_5, x_6, x_9, x_{11}\} \cap \\
&\{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\} = \{x_9\}; \\
X_6 \cap X_{10} &= \{x_3, x_4, x_5, x_6, x_9, x_{11}\} \cap \\
&\{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\} = \{x_9, x_{11}\}; \\
X_8 \cap X_{10} &= \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\} \cap \\
&\{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\} = \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\};
\end{aligned}$$

Об'єднавши результати отриманих перетинів, можна отримати вибірку предметів, що найчастіше зустрічаються в транзакціях.

$$\begin{aligned}
X &= \{x_5\} \cup \{x_5, x_6\} \cup \{x_5, x_6\} \cup \\
&\{x_5, x_8\} \cup \{x_3, x_5\} \cup \{x_8\} \cup \{x_8\} \cup \\
&\{x_4, x_5, x_6, x_9\} \cup \{x_7, x_8, x_9\} \cup \{x_7, x_8, x_9\} \cup \\
&\{x_9\} \cup \{x_9, x_{11}\} \cup \{x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{12}\} = \\
&\{x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}\}.
\end{aligned}$$

Визначимо частоти f появи елементів вибірки X в усіх отриманих перетинах:

$$\begin{aligned}
f(x_3) &= 0,06; \\
f(x_4) &= 0,06; \\
f(x_5) &= 0,4; \\
f(x_6) &= 0,2; \\
f(x_7) &= 0,2; \\
f(x_8) &= 0,4; \\
f(x_9) &= 0,4; \\
f(x_{10}) &= 0,06; \\
f(x_{11}) &= 0,06; \\
f(x_{12}) &= 0,06.
\end{aligned}$$

Виходячи з цього, можна із множини X виділити підмножину $Y \subseteq X$ предметів, які найчастіше зустрічаються: $\{x_5, x_8, x_9\}$, що дозволяють сформувати наступні бінарні асоціації: $x_5 \rightarrow x_8$; $x_8 \rightarrow x_5$; $x_5 \rightarrow x_9$; $x_9 \rightarrow x_5$; $x_9 \rightarrow x_8$; $x_8 \rightarrow x_9$.

Для аналізу отриманих бінарних асоціацій скористаємося низкою характеристик, що вказують на наявність у них можливих зв'язків [11, 12]:

1. Підтримка асоціативного правила – це кількість транзакцій, що містять як умову, так і наслідок. Наприклад, для асоціації $x_i \rightarrow x_j$ можна записати:

$$S(x_i \rightarrow x_j) = P(x_i \cap x_j) = \frac{\text{кількість транзакцій, що містять } x_i \text{ та } x_j}{\text{загальна кількість транзакцій}}.$$

2. Достовірність асоціативного правила $x_i \rightarrow x_j$ являє собою міру точності правила і визначається як відношення кількості транзакцій, що містять і умову, і наслідок, до кількості транзакцій, що містять тільки умову:

$$C(x_i \rightarrow x_j) = \frac{P(x_i \cap x_j)}{P(x_i)} = \frac{\text{кількість транзакцій, що містять } x_i \text{ та } x_j}{\text{кількість транзакцій, що містять } x_i}.$$

Якщо підтримка й достовірність достатньо великі, можна з великою ймовірністю стверджувати, що будь-яка майбутня транзакція, що включає умову, буде також містити і наслідок.

3. Ліфт (оригінальна назва – «інтерес», також зустрічається термін «покращення») – це відношення частоти появи умови в транзакціях, що також містять і наслідок, до частоти появи наслідку в цілому:

$$L(x_i \rightarrow x_j) = \frac{C(x_i \rightarrow x_j)}{S(x_j)}.$$

Вважається, що ліфт є узагальненою мірою зв'язку двох предметних наборів: при $L > 1$ зв'язок позитивний, при $L = 1$ зв'язок відсутній, а при $L < 1$ – зв'язок негативний.

4. Левередж – це різниця між частотою, з якою умова та наслідок з'являються спільно (тобто підтримка асоціації), та добутком частот появи підтримок умови та наслідку окремо:

$$T(x_i \rightarrow x_j) = S(x_i \rightarrow x_j) - S(x_i) * S(x_j).$$

Ліфт та левередж можуть використовуватися для подальшого обмеження набору асоціацій, що розглядаються, шляхом встановлення порогу значимості, нижче якого асоціації відкидаються.

Проведемо розрахунок перерахованих показників для отриманих асоціативних правил ($x_5 \rightarrow x_8$):

$$\begin{aligned}
S(x_5 \rightarrow x_8) &= 0,4; \\
C(x_5 \rightarrow x_8) &= 0,5; \\
L(x_5 \rightarrow x_8) &= \frac{C(x_5 \rightarrow x_8)}{S(x_8)} = \frac{0,5}{0,6} = 0,83; \\
T(x_5 \rightarrow x_8) &= S(x_5 \rightarrow x_8) - S(x_5) * \\
S(x_8) &= 0,4 - 0,48 = -0,08.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
1. \quad (x_8 \rightarrow x_5): \\
S(x_8 \rightarrow x_5) &= 0,4; \\
C(x_8 \rightarrow x_5) &= 0,66; \\
L(x_8 \rightarrow x_5) &= \frac{C(x_8 \rightarrow x_5)}{S(x_5)} = \frac{0,66}{0,8} = 0,825; \\
T(x_8 \rightarrow x_5) &= S(x_8 \rightarrow x_5) - S(x_8) * \\
S(x_5) &= 0,4 - 0,48 = -0,08.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2. \quad (x_5 \rightarrow x_9): \\
S(x_5 \rightarrow x_9) &= 0,2; \\
C(x_5 \rightarrow x_9) &= 0,25; \\
L(x_5 \rightarrow x_9) &= \frac{C(x_5 \rightarrow x_9)}{S(x_9)} = \frac{0,25}{0,4} = 0,625; \\
T(x_5 \rightarrow x_9) &= S(x_5 \rightarrow x_9) - S(x_5) * \\
S(x_9) &= 0,2 - 0,32 = -0,12.
\end{aligned}$$

$$3. \quad (x_9 \rightarrow x_5):$$

$$\begin{aligned}
 S(x_9 \rightarrow x_5) &= 0,2; \\
 C(x_9 \rightarrow x_5) &= 0,5; \\
 L(x_9 \rightarrow x_5) &= \frac{C(x_9 \rightarrow x_5)}{S(x_5)} = \frac{0,5}{0,8} = 0,625; \\
 T(x_9 \rightarrow x_5) &= S(x_9 \rightarrow x_5) - S(x_9) * \\
 S(x_5) &= 0,2 - 0,32 = -0,12. \\
 4. \quad (x_8 \rightarrow x_9): \\
 S(x_8 \rightarrow x_9) &= 0,3; \\
 C(x_8 \rightarrow x_9) &= 0,5; \\
 L(x_8 \rightarrow x_9) &= \frac{C(x_8 \rightarrow x_9)}{S(x_9)} = \frac{0,5}{0,4} = 1,25;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T(x_8 \rightarrow x_9) &= S(x_8 \rightarrow x_9) - S(x_8) * \\
 S(x_9) &= 0,3 - 0,24 = 0,06. \\
 5. \quad (x_9 \rightarrow x_8): \\
 S(x_9 \rightarrow x_8) &= 0,3; \\
 C(x_9 \rightarrow x_8) &= 0,75; \\
 L(x_9 \rightarrow x_8) &= \frac{C(x_9 \rightarrow x_8)}{S(x_8)} = \frac{0,75}{0,6} = 1,25; \\
 T(x_9 \rightarrow x_8) &= S(x_9 \rightarrow x_8) - S(x_9) * \\
 S(x_8) &= 0,3 - 0,24 = 0,06.
 \end{aligned}$$

Отримані результати зведемо в таблицю 1.

Таблиця 1 – Показники асоціативних правил

Асоціації	S	C	L	T
$x_5 \rightarrow x_8$	0,4	0,5	0,83	-0,08
$x_8 \rightarrow x_5$	0,4	0,66	0,825	-0,08
$x_5 \rightarrow x_9$	0,2	0,25	0,625	-0,12
$x_9 \rightarrow x_5$	0,2	0,5	0,625	-0,12
$x_8 \rightarrow x_9$	0,3	0,5	1,25	0,06
$x_9 \rightarrow x_8$	0,3	0,75	1,25	0,06

На основі отриманих результатів можна говорити про те, що тільки дві бінарні асоціації ($x_8 \rightarrow x_9$) та ($x_9 \rightarrow x_8$) можуть бути віднесені до асоціативних правил.

Висновок. База транзакцій на початковому етапі її формування являє собою масив неупорядкованих даних, що потребують своєї структуризації і класифікації по кількості предметних наборів. У зв'язку з цим у роботі запропонована методика пошуку асоціативних правил, в основі якої лежать процедури «стиснення» вихідного масиву транзакцій до їх запису в базу даних.

Список літератури

- [1] Т. А. Зайко, А. А. Олейник, и С. А. Субботин, "Ассоциативные правила в интеллектуальном анализе данных", *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Інформатика та моделювання*, № 39, с. 82-96, 2013. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vcpiim_2013_39_14
- [2] A. Shved, and Ye. Davydenko, "The analysis of uncertainty measures with various types of evidence", in *2016 IEEE First Internat. Conf. on Data Stream Mining & Processing (DSMP)*, Lviv, 2016, pp. 61-64. doi: 10.1109/DSMP.2016.7583508.
- [3] I. Kovalenko, Ye. Davydenko, and A. Shved, "Development of the procedure for integrated application of scenario prediction methods", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, iss. 4 (98), pp. 31-38, 2019. doi: 10.15587/1729-4061.2019.163871
- [4] K. O. Antipova, Ye. O. Davydenko, I. I. Kovalenko, and A. V. Shved, "Modelling of group expert judgments under conditions of complex uncertainty", *East European Scientific Journal*, no. 5 (45), pp. 4-10, 2019.
- [5] В. А. Биллиг, Е. И. Корнеева, и Н. А. Сябро, "Ассоциативные правила. Сравнительный анализ инструментария", *Программные продукты, системы и алгоритмы*, № 2, 2016.
- [6] Е. В. Галкина, "Комбинированное применение метода дерева решений и ассоциативного анализа в управлении", *Международный научно-исследовательский журнал*, № 9 (51), с. 29-32, 2016. doi: 10.18454/IRJ.2016.51.095.
- [7] В. И. Городецкий, В. В. Самойлов, "Ассоциативный и причинный анализ и ассо-

- циативные байесовские сети", *Труды СПИИРАН*, вып. 9, с. 13-65, 2009.
- [8] Е. К. Джуматов, А. С. Вишня, и С. А. Филиппов, "Применение алгоритмов ассоциативных правил для выявления рекомендуемых к продаже товаров строительной отрасли", *ТЕОРИЯ. ПРАКТИКА. ИННОВАЦИИ: Междунар. науч.-техн. журн.*, № 1, с. 1-15, 2018.
- [9] J.-M. Adamo, *Data mining for association rules and sequential patterns: sequential and parallel algorithms*. New York: Springer-Verlag, 2001.
doi: 10.1007/978-1-4613-0085-4.
- [10] Y. S. Koh, and N. Rountree, *Rare association rule mining and knowledge discovery: technologies for infrequent and critical event detection*. New York: Information Science Reference, 2009.
doi: 10.4018/978-1-60566-754-6.
- [11] А. В. Молдавская, "Метод формирования многоуровневых последовательных паттернов", *Проблеми програмування*, № 2-3, с. 158-163, 2016. Режим доступа: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/126401>
- [12] С. А. Субботин, А. А. Олейник, Е. А. Гофман, С. А. Зайцев, и А. А. Олейник, *Интеллектуальные информационные технологии проектирования автоматизированных систем диагностирования и распознавания образов: монография / под ред. С. А. Субботина*. Харьков: Компания Смит, 2012.
- References**
- [1] Т. А. Заико, А. А. Олейник, and С. А. Субботин, "Associative rules in data mining", *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». Informatyka ta modeliuвання*, no. 39, pp. 82-96, 2013 [in Russian].
- [2] A. Shved, and Ye. Davydenko, "The analysis of uncertainty measures with various types of evidence", in *2016 IEEE First Internat. Conf. on Data Stream Mining & Processing (DSMP)*, Lviv, 2016, pp. 61-64.
doi: 10.1109/DSMP.2016.7583508
- [3] I. Kovalenko, Ye. Davydenko, and A. Shved, "Development of the procedure for integrated application of scenario prediction methods", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, iss. 4 (98), pp. 31-38, 2019.
doi: 10.15587/1729-4061.2019.163871
- [4] K. O. Antipova, Ye. O. Davydenko, I. I. Kovalenko, and A. V. Shved, "Modelling of group expert judgments under conditions of complex uncertainty", *East European Scientific Journal*, no. 5 (45), pp. 4-10, 2019.
- [5] V. A. Billig, E. I. Korneyeva, and N. A. Siabro, "Associative rules. Benchmarking toolkit", *Programmye produkty, sistemy i alhoritmy*, no. 2, 2016 [in Russian].
- [6] E. V. Galkina, "The combined application of the decision tree method and associative analysis in management", *Mezhdunarodnyiy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*, no. 9 (51), pp. 29-32, 2016 [in Russian].
doi: 10.18454/IRJ.2016.51.095
- [7] V. I. Gorodetskiy, and V. V. Samoylov, "Associative and causal analysis and associative Bayesian networks", *Trudy SPIIRAN*, no. 9, pp. 13-65, 2009 [in Russian].
- [8] E. K. Dzhumatov, A. S. Vishnya, and S. A. Filippov, "The use of associative rule algorithms for identifying construction products recommended for sale", *TEORIYA. PRAKTIKA. INNOVATSII: Internat. sci.-tech. journ.*, no. 1, pp. 1-15, 2018 [in Russian].
- [9] J.-M. Adamo, *Data mining for association rules and sequential patterns: sequential and parallel algorithms*. New York: Springer-Verlag, 2001.
doi: 10.1007/978-1-4613-0085-4.
- [10] Y. S. Koh, and N. Rountree, *Rare association rule mining and knowledge discovery: technologies for infrequent and critical event detection*. New York: Information Science Reference, 2009.
doi: 10.4018/978-1-60566-754-6.
- [11] A. V. Moldavskaya, "The method of forming multi-level sequential patterns", *Problemy prohramuvannia*, no. 2-3, pp. 158-163, 2016 [in Russian].
- [12] S. A. Subbotin, A. A. Oleynik, E. A. Gofman, S. A. Zaytsev, and A. A. Oleynik, *Intelligent information technology for the design of automated systems for diagnosing and recognizing images: monograph*. Kharkov: Kompaniya Smit, 2012 [in Russian].

I. I. Kovalenko, D. Tech. Sc., professor,

Ye. O. Davydenko, Ph. D. (Eng.),

e-mail: davydenko@chmnu.edu.ua

A. V. Shved, Ph. D. (Eng.)

Petro Mohyla Black Sea National University

68 Desantnykiv str., 10, Mykolaiv, 54003, Ukraine

METHOD FOR ASSOCIATIVE RULES SEARCH

With the appearance of large volumes of stored information, the tasks related to the need of their processing become urgent. Artificial intelligence methods are used to analyze various kinds of data. Accumulating data is characterized by disordered and unstructured data when each storage unit cannot be represented by a finite number of features. In recent years, associative rule search methods have been widely used to process large arrays of unstructured data. The problem is that the number of possible associations with the increase of the number of items in each of the transactions increases exponentially and requires considerable computational cost. Therefore, in the process of associative rules formation, the techniques, which allow to reduce the number of associations that need to be analyzed, are widely used.

The purpose of this work is to develop a methodology for finding associative rules based on preliminary analysis and compression of an array of transactions representing different subject sets.

The paper proposes an approach to the formation of a sample of items most characteristic for a simplified array of transactions, on the basis of which associative binary relations are formed and their characteristics are calculated to determine whether such relations are rules. To do this, the array is first compressed by searching for transactions with the same subject sets using an equivalence relation. Then, to detect transactions with recurring items, a pairwise intersection of the subject sets is performed.

At the initial stage of formation, the transaction database is an array of disordered data that needs to be structured and classified by the number of subject sets. As a result of research, the paper offers a method of finding associative rules, which are based on the procedures of "compressing" the original array of transactions to their entry in the database.

Keywords: transaction, associations, associative rules, data array.

УДК 614.841:536.46

[0000-0002-0240-1807] **О. В. Кириченко¹**, д.т.н., с.н.с.,

завідувач кафедри пожежно-профілактичної роботи,

e-mail: okskir@meta.ua

[0000-0002-4496-2178] **О. С. Діброва²**, ад'юнкт,

[0000-0002-5670-6788] **Р. Б. Мотрічук¹**, ад'юнкт,

[0000-0003-0722-9353] **В. А. Ващенко³**, д.т.н., професор, завідувач кафедри фізики та прикладного матеріалознавства,

[0000-0002-0234-8655] **С. О. Колінько³**, к.ф.-м.н.,

доцент кафедри фізики та прикладного матеріалознавства,

[0000-0002-2805-572X] **В. В. Цибулін³**, викладач кафедри фізики та прикладного матеріалознавства

¹Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля

Національного університету цивільного захисту України

вул. Онопрієнка, 8, м. Черкаси, 18034, Україна

²Національний університет цивільного захисту України

вул. Чернишевського, 94, м. Харків, 61023, Україна

³Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МІЦНОСТІ ЗАРЯДІВ ПІРОТЕХНІЧНИХ НІТРАТНО-МЕТАЛЕВИХ СУМІШЕЙ НА ПОЖЕЖНУ БЕЗПЕКУ ВИРОБІВ НА ЇХ ОСНОВІ

В результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що порушення міцності поверхневих шарів піротехнічних нітратно-металевих сумішей призводить до передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування виробів на їх основі в умовах зовнішніх термічних дій. Отримано нові дані про вплив технологічних параметрів зразків сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта їх ущільнення, природи нітратовмісного окиснювача й органічної добавки, тиску та напрямку пресування, часу витримки, висоти та діаметра зразків) на межу їх міцності.

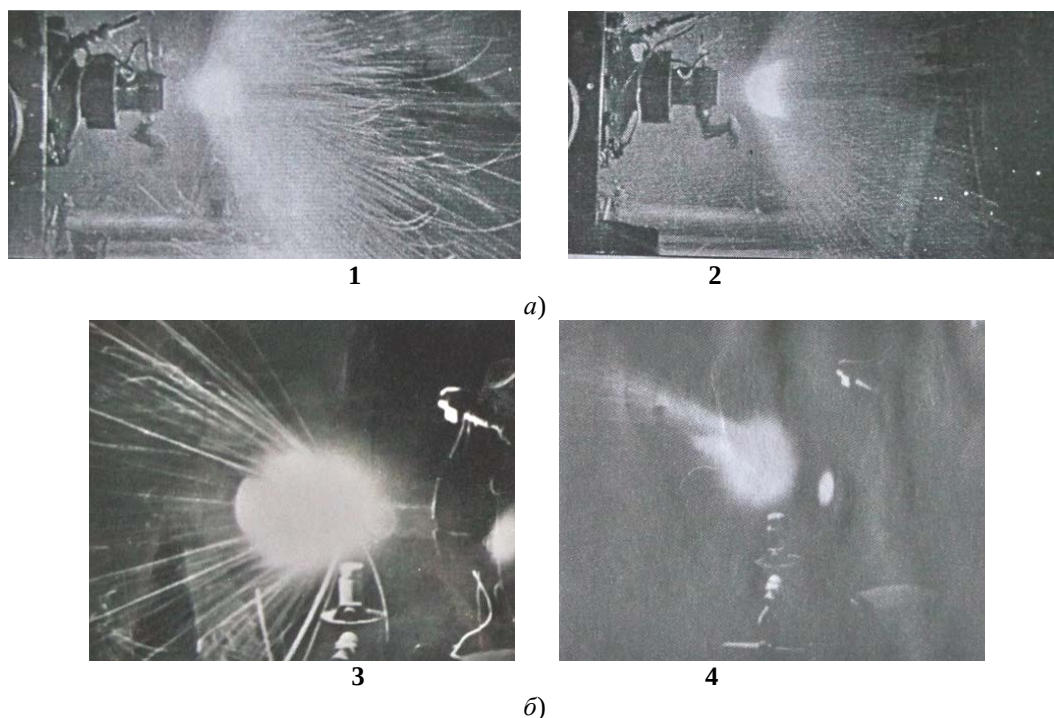
Ключові слова: піротехнічна суміш, міцність, пожежна безпека.

Вступ. Загальнопромислові піротехнічні вироби (запалювальні, освітлювальні та сигнальні патрони та снаряди, трасувальні засоби, помилкові теплові цілі тощо) на основі нітратно-металевих сумішей (ущільнені суміші з порошків металевих палих (Al, Mg, сплав AM, Ti та ін.) і нітратовмісних окиснювачів (NaNO₃, KNO₃, Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ та ін.) при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні можуть піддаватися зовнішнім екстремальним впливам (наприклад, при пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, в умовах їх транспортування при займанні близько розташованих об'єктів, а також в умовах пострілу та польоту виробів при їх запусках тощо [1–12]). Це призводить, в першу чергу, до втрати міцності зарядів сумішей (наприклад, у їх поверхневих шарах з'являються тріщини, відколи, локальні порожнини тощо), які викликають передчасне займання сумішей та вибухонебезпечний розвиток їх горіння в умовах зовнішніх впливів (наприклад, різке

прискорення процесу горіння сумішей уздовж тріщин у локальних порожнинах та ін. за рахунок інтенсивного розкладання нітратовмісних окиснювачів).

В результаті відбуваються пожежонебезпечні руйнування виробів, які супроводжуються проявом різних чинників пожежі (полум'я або високотемпературний струмінь продуктів згоряння, залишки розжарених корпусів виробів і частин зарядів сумішей тощо (рисунки 1)).

Слід зазначити, що у багатьох випадках передчасні вибухонебезпечні спрацьовування піротехнічних виробів мають катастрофічні наслідки, оскільки практично непереборні складності виникають при гасінні зарядів сумішей, що спалахнули, внаслідок того, що процес їх займання та горіння здійснюється за рахунок власного окиснювача без участі кисню навколишнього повітря, а температури продуктів згоряння та вміст у них високотемпературного конденсату є вельми високими [13–18].



1, 3 – суміші з надлишком металевого пального; 2, 4 – суміші з надлишком окиснювача

Рисунок 1 – Кінокадри процесів передчасного спрацювання та пожежонебезпечного руйнування освітлювальних виробів (склад білого вогню) на основі сумішей $\text{NaNO}_3 + \text{AM}$ (а) та ІЧ-випромінювачів W111A, B на основі сумішей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$ (б) при наявності поверхневих руйнувань їх зарядів

Тому практичне значення мають способи попередження виникнення пожежонебезпечних руйнувань виробів у випадку впливу зовнішніх дій. При цьому вони мають базуватися на науково-обґрунтованих методах визначення впливу значень параметрів зовнішніх дій і технологічних параметрів зарядів сумішей на граничні значення пружних напружень (σ_n^* , Па) у поверхневих шарах зарядів сумішей, перевищення яких призводить до поверхневих руйнувань та передчасних пожежонебезпечних руйнувань виробів. Нині питанням забезпечення пожежної безпеки при виготовленні, зберіганні, транспортуванні та застосуванні піротехнічних виробів присвячено велику кількість досліджень як в Україні, так і за кордоном [19–26]. При цьому, якщо властивості сировини та технології виготовлення піротехнічних сумішей вивчені достатньо добре, то вплив різних технологічних параметрів (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення, діаметра заряду тощо) на їх міцність вивчені недостатньо. Для досліджуваних нітратно-металевих сумішей, що є основою широко використовуваних піротехнічних виробів,

вплив різних технологічних параметрів на міцність зарядів сумішей, а отже, на пожежонебезпечне руйнування виробів, не досліджено.

Тому метою роботи є встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на їх міцність та пожежну безпеку виробів.

Результати досліджень та їх аналіз.

Як зразки піротехнічних нітратно-металевих сумішей (ПНМС) використовувались ущільнені суміші з порошків металів (Al, Mg, сплав AM, Ti та ін.), нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) та добавок органічних речовин (бутилкаучук, тіокол, нітроплівка, смола 214 та ін.), які виготовлялися за технологією, прийнятою у піротехнічному виробництві [6–9, 19]. Усі випробування зразків ПНМС проводилися на стандартному піротехнічному обладнанні [10, 11, 19], при цьому відносна похибка результатів досліджень не перевищувала 5...10 %.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що зразки ПНМС мають анізотропність міцності, тобто її залежність від напрямку дії навантаження (таблиця 1).

З таблиці 1 видно, що міцність зразків на розтяг нижча в напрямку пресування, а їх міцність на стиснення в напрямку пресування,

навпаки, вища. При цьому різниця у міцності зразків у різних напрямках на стиснення менша, ніж на розтяг.

Таблиця 1 – Міцнісні характеристики пресованих зразків

Компоненти ПНМС	Межа міцності на стиснення, 10^5 Па		Межа міцності на розтяг, 10^5 Па		Коефіцієнт ущільнення, K_y
	В осьовому напрямку	В радіальному напрямку	В осьовому напрямку	В радіальному напрямку	
МПФ – 2 – 50 % NaNO ₃ – 50 %	1280	630	30	48	0,96–0,98
МПФ – 2 – 50 % Ba(NO ₃) ₂ – 50 %	1093	370	13,2	46	0,96–0,98
ПАМ – 2 – 50 % NaNO ₃ – 50 %	144	59	1,7	14,1	0,91– 0,92

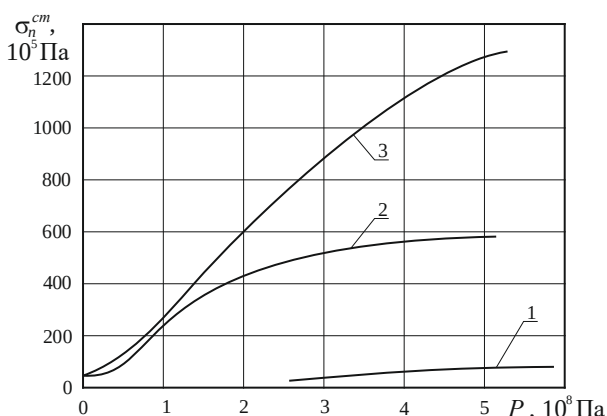
Примітка. Розміри зразків, отриманих пресуванням: $10^{-3} \times 10^{-3} \times 10^{-3}$ м. Середній розмір частинок (дисперсність) металевих порошків: МПФ – 2 (порошок магнієвий) – 182 мкм; ПАМ – 2 (порошок сплаву АМ) – 227 мкм. Порошки окиснювачів мають дисперсність 100 мкм.

Встановлено, що межа міцності на стиснення (σ_n^{cm} , Па) пресованих ПНМС зростає з підвищенням тиску пресування (P , Па); при цьому характер функції $\sigma_n^{cm}=f(P)$ залежить від технологічних параметрів (співвідношення компонентів у суміші та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення, форми та розмірів зарядів тощо) і змінюється від експоненціального до лінійного.

Отримано, що міцність пресованих ПНМС зростає з підвищенням їх коефіцієнта ущільнення тільки для деяких сумішей. В загальному випадку коефіцієнт ущільнення та міцність різних ПНМС є незалежними характеристиками – менш густа пресована суміш може бути більш міцною, та навпаки.

Встановлено, що межа міцності окиснювачів, спресованих практично до густини монолітного матеріалу (тиск пресування $5 \cdot 10^8 \dots 6 \cdot 10^8$ Па) значно нижча міцності пресованих металевих порошків (за винятком сплавів АМ) і становить: для Sr(NO₃)₂ – $8 \cdot 10^6$ Па; для NaClO₄ – $5,5 \cdot 10^7$ Па; для KNO₃ – $5,8 \cdot 10^7$ Па; для NaNO₃ – $8,5 \cdot 10^7$ Па.

Залежності межі міцності на стиснення для пресованих зразків окиснювачів та магнієвого порошку МПФ – 3 (135 мкм) показано на рисунку 2.



1 – Sr(NO₃)₂, $d = 9,9 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – KNO₃, $d = 9,8 \cdot 10^{-3}$ м;
3 – МПФ – 3, $d = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м

Рисунок 2 – Залежність межі міцності на стиснення від тиску пресування для компонентів ПНМС ($h/d = 1,3 \dots 1,6$; h, d – відповідно висота запресовування і діаметр зразка)

Встановлено, що з підвищенням вмісту порошку металу у ПНМС міцність її зразків (таблеток), яка оцінюється за зусиллям роздавлювання, монотонно зростає, наближаючись до одного й того ж значення (таблиця 2).

Таблиця 2 – Залежність межі міцності таблеток суміші Ті + окиснювач від вмісту металу ($K_y = 0,85$, дисперсність окиснювача – 45 мкм, порошок титану – ПТМ (45 мкм))

Окиснювач	h/r	Вміст у суміші, %	Тиск пресування $P = 8,5 \cdot 10^4$ Па	Межа міцності, 10^5 Па
NaNO ₃	–	0	1200	22,4
	4	14	1200	24,0
	2	77	700	59,6
KNO ₃	–	0	1600	20,8
	4	15	1500	21,4
	2	77	7200	60,5
Ba(NO ₃) ₂	–	0	2000	5,8
	4	10	3000	8,1
	2	80	9000	64,9
Sr(NO ₃) ₂	–	0	2000	3,9
	4	11	2400	5,2
	2	71	8000	62,4

Примітка. Величина h/r – відношення товщини таблетки до її радіуса.

Було проведено також дослідження залежності порівняльної міцності пресованих таблеток ПНМС від таких чинників, як природа окиснювача, співвідношення компонентів, їх дисперсність, спосіб отримання порошку металевого пального, наявність органічних добавок. В результаті було встановлено, що порівняльна міцність таблеток з подвійних сумішей титан + неорганічний окиснювач, що визначається за зусиллям роздавлювання,

також, як і в циліндричних зразках, зростає з підвищенням тиску пресування, й, отже, коефіцієнта ущільнення. У таблицях 3, 4 наведено вплив на порівняльну міцність таблеток природи окиснювача, співвідношення компонентів і температури нагріву. Встановлено, що, незалежно від коефіцієнта ущільнення, природи окиснювача та температури нагріву, з підвищенням вмісту металу у суміші міцність збільшується.

Таблиця 3 – Відносна міцність таблеток залежно від природи окиснювача та співвідношення компонентів при різних значеннях коефіцієнта ущільнення K_y

Окиснювач	Масова частка Ті у суміші, %	Зусилля роздавлювання, Н	
		$K_y = 0,7$	$K_y = 0,9$
KNO ₃	30	61,8	308,0
	38	103,0	430,6
	47	124,6	486,6
	56	119,7	516,0
	65	147,1	567,0
NaNO ₃	32	74,5	393,4
	41	89,3	438,5
	50	120,7	484,6
	58	133,4	523,8
	67	157,9	586,6
Sr(NO ₃) ₂	29	0	194,2
	37	26,5	240,3
	45	52,0	291,3
	54	77,5	355,1
	62	91,2	409,1
Ba(NO ₃) ₂	30	3,9	232,5
	38	32,4	260,9
	47	58,9	340,4
	56	89,3	336,5
	65	106,9	460,1

Таблиця 4 – Вплив на відносну міцність таблеток вмісту титану у суміші та природи окиснювача при різних температурах нагріву ($K_y = 0,85$)

Окиснювач	Масова частка Ti у суміші, %	Зусилля роздавлювання (H) при температурах (K)		
		333	293	213
NaNO ₃	32	339,4	363,0	394,4
	41	333,5	338,4	415,0
	50	367,9	412,0	426,7
	58	399,3	436,5	451,3
	67	426,7	451,3	464,0
KNO ₃	30	320,8	332,5	355,1
	38	329,6	345,3	373,8
	47	358,1	367,9	389,4
	56	383,6	417,9	428,7
	65	419,9	439,5	443,4
Sr(NO ₃) ₂	29	140,3	155,0	161,9
	37	169,7	182,5	187,4
	45	186,4	208,0	219,7
	54	235,4	248,2	260,0
	62	285,5	307,0	317,8
Ba(NO ₃) ₂	30	169,7	181,5	201,1
	38	183,4	186,4	215,8
	47	218,8	226,6	235,4
	56	258,0	299,2	313,9
	65	321,8	340,4	353,2

При цьому ступінь впливу зміни вмісту порошку титану на міцність таблеток помітно залежить від природи окиснювача (таблиця 5).

Показано, що у сумішей, які містять Sr(NO₃)₂, міцність таблеток сильно залежить від вмісту титану, у сумішей, які містять NaNO₃, – слабо. Зі зниженням температури

нагріву, незалежно від вмісту у суміші титану та природи окиснювача, міцність таблеток зростає. Однак зі збільшенням вмісту титану, незалежно від природи окиснювача, ступінь впливу температури нагріву послаблюється (таблиця 6).

Таблиця 5 – Вплив вмісту порошку Ti у сумішах з різними окиснювачами на зміну міцності таблеток при різних температурах нагріву ($K_y = 0,85$)

Окиснювач	$\varphi_{max}/\varphi_{min}$	P_{max}/P_{min} при температурах нагріву, K		
		333	293	213
NaNO ₃	2,1	1,2	1,3	1,2
KNO ₃	2,2	1,3	1,3	1,3
Sr(NO ₃) ₂	2,1	2,3	2,0	2,0
Ba(NO ₃) ₂	2,2	1,9	1,9	1,8

Примітка. $\varphi_{max}/\varphi_{min}$ – відношення максимального вмісту Ti у суміші до мінімального;

P_{max}/P_{min} – відношення зусиль роздавлювання, що відповідають цим вмістам Ti.

Таблиця 6 – Вплив температури нагріву на відносну міцність таблеток при різному вмісті титану у сумішах з різними окиснювачами

Окиснювач	$\frac{(P_{213K}-P_{333K}) \cdot 100}{P_{213K}}$	
	φ_{min}	φ_{max}
Ba(NO ₃) ₂	18	10
Sr(NO ₃) ₂	15	11
NaNO ₃	14	9
KNO ₃	11	6

На міцність таблеток впливає також дисперсність окиснювача та титану. Як видно з таблиці 7, зі зменшенням розміру частинок як титану, так і окиснювача міцність суміші зростає.

При цьому від способу отримання титанового порошку міцність таблеток залежить дуже слабо (таблиця 8).

Таблиця 7 – Вплив на міцність таблеток дисперсності компонентів сумішей ($\alpha = 0,80$, $K_y = 0,85$)

Суміш	Зусилля роздавлювання (H) при фракціях окиснювача (мкм) (порошок титану ПТМ)				Зусилля роздавлювання (H) при фракціях титану (мкм) (окиснювач фракції – 180 мкм)			
	- 45	+ 45 -100	+ 100 - 140	+ 140 - 280	- 45	+ 45 - 100	+ 100 - 140	+140 - 250
$\text{KNO}_3 + \text{Ti}$	375,7	357,1	333,5	301,2	414,0	363,9	310,0	258,0
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ti}$	248,2	233,5	182,5	156,0	274,7	238,4	209,9	171,7

Таблиця 8 – Відносна міцність таблеток залежно від способу отримання титанового порошку ($\alpha = 0,80$, $K_y = 0,85$, дисперсність титану – 45 мкм)

Суміш	Зусилля роздавлювання (H)	
	Гібридно-кальцієвий	Електролітичний
$\text{NaNO}_3 + \text{Ti}$	375,7	366,9
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ti}$	248,2	257,0

Встановлено, що ступінь збільшення міцності таблеток зі зміною дисперсності порошку титану практично не залежить від природи окиснювача. Так, міцність таблеток із сумішей $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при зміні дисперсності порошку титану від (+ 140 - 250) мкм до (- 45 мкм) зростає в 1,4...1,6 разу. При цьому підвищення міцності таблеток цих же сумішей при збільшенні дисперсності окиснювача також практично однакове: для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ – в 1,3 разу, для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – в 1,4 разу.

Отримано, що органічні добавки за ступенем їх впливу на підвищення міцності пресованих сумішей можна розташувати у такий ряд: бутилкаучук > тіокол > нітроплівка + смола 214 > смола 214 > фторкаучук СКФ – 32 > нітроплівка > фторопласт 32Л > ідітол > гексахлорпарахлорид > полівінілхлорид (таблиця 9). При цьому найбільше збільшення міцності досягається при введенні у суміш добавок, що полімеризуються.

Таблиця 9 – Вплив природи та кількості органічних добавок на міцність таблеток з пресованих сумішей $\text{Ti} + \text{окиснювач}$

Вихідна суміш	Зусилля роздавлювання таблетки (H) при введенні органічних добавок (мас. %)									
	Ідітол				Смола 214			Нітроплівка		
	0	3	6	12	3	6	12	3	6	9
$\text{Ti} + \text{NaNO}_3$	338,4	453,2	483,6	497,4	461,1	500,3	516,0	456,2	497,4	509,1
$\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	171,7	286,4	357,1	369,8	301,2	381,6	386,5	303,1	365,9	376,7

Продовження таблиці 9

Вихідна суміш	Зусилля роздавлювання таблетки (<i>H</i>) при введенні органічних добавок (мас. %)								
	ПВХ			Фторопласт 32Л		Фторкаучук СКФ–32		Тіокол	
	3	6	9	6	12	6	12	6	12
Ti + NaNO ₃	381,6	415,9	427,7	454,2	488,5	503,2	523,8	557,2	577,8
Ti + Ba(NO ₃) ₂	266,8	284,5	295,3	358,1	385,5	377,7	415,0	439,5	458,1
Вихідна суміш	Зусилля роздавлювання таблетки (<i>H</i>) при введенні органічних добавок (мас. %)								
	Бутилкаучук		Гексахлорпара-ксилол		Нітроплівка + смола 214				
	6	12	6	12	3 + 3	6 + 6			
Ti + NaNO ₃	551,3	563,1	407,1	434,6	482,6	513,1			
Ti + Ba(NO ₃) ₂	442,4	464,0	294,3	307,0	382,6	420,8			

Отримано, що, незалежно від природи органічної добавки, істотне збільшення міцності таблеток досліджуваних сумішей спостерігається при введенні добавки в кількості до 6 %; подальше підвищення вмісту добавки підвищує міцність незначно.

Крім того, міцність пресованих сумішей залежить як від тиску пресування, так і від висоти запресовування, часу витримки при пресуванні, виду пресування. Вплив цих чинників показано у таблицях 10, 11 і на рисунку 3.

Таблиця 10 – Вплив висоти запресовування на межу міцності зразків сумішей на стиснення

Склад суміші, %	Маса суміші, 10 ⁻³ кг	Висота запресовування, 10 ⁻³ м	Діаметр зразка, 10 ⁻³ м	Густина, кг/м ³	Тиск пресування, 10 ⁵ Па	Межа міцності на стиснення σ_n^{cm} , 10 ⁵ Па
KNO ₃ (65) Ba(NO ₃) ₂ (10) ПАМ – 4 (8) Ідітол (17)	1,97	9,6	13,3	1460	981	103
	3,51	17,9	13,3	1410	981	29
	4,94	25,4	13,3	1400	1962	10
	1,50	6,4	13,3	1690	1962	530
	2,00	8,6	13,3	1670	1962	343
	2,98	13,1	13,3	1630	1962	310
	5,01	22,2	13,3	1620	1962	85
Sr(NO ₃) ₂ (37)	0,32	2,7	9,0	1900	1844	1545
МПФ – 3 (43)	0,54	4,1	9,0	2070	1844	863
SrCO ₃ (4)	1,02	8,1	9,0	1970	1844	398
Смола поліхлорвінілова (6)	1,50	12,4	9,0	1910	1844	245
	1,79	15,6	9,0	1810	1844	167
Смола 311 (10)	2,28	20,8	9,0	1800	1844	157

Таблиця 11 – Вплив часу витримки τ при пресуванні на межу міцності на стиснення суміші складу: KNO₃ (65 %), Ba(NO₃)₂ (10 %), ПАМ – 4 (8 %), ідітол (17 %) (висота зразка $h = (1,3 \dots 1,4) \cdot 10^{-2}$ м, діаметр – $1,33 \cdot 10^{-2}$ м, тиск пресування – $2 \cdot 10^8$ Па)

τ , с	1	2	8	9	15	20	40	60
σ_n^{cm} , 10 ⁵ Па	163	170	191	198	226	219	232	209



Рисунок 3 – Залежність межі міцності на стиснення суміші на основі МПФ – 2 (65 %) та NaNO_3 (30 %) від виду пресування (зразки діаметром $9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$)

Як видно з таблиць 10, 11 та рисунка 3, при підвищенні тиску пресування, зниженні висоти пресування, збільшенні часу витримки, застосуванні двостороннього пресування міцність сумішей збільшується.

При цьому величина приросту густини в широкому діапазоні тисків пресування аж до досягнення монолітних сумішей не залишається постійною, а з підвищенням тиску пресування зменшується, асимптотично наближаючись до нуля.

Встановлено також, що при перепресуванні сумішей (при підвищенні тиску пресування до значень $(1 \dots 2) \cdot 10^9 \text{ Па}$) ані істотного зміцнення, ані розупорядкування суміші не відбувається порівняно з сумішшю, отриманою при тиску, при якому досягається ρ_{max} .

На закінчення слід відзначити, що вплив різних чинників на міцність пресованих сумішей можна пояснити за допомогою існуючих уявлень про міцнісні зв'язки, що утворюються в процесі пресування у результаті взаємодії стискаючих зусиль [8–10, 11].

У пресованих сумішах з хаотично розташованими частинками порошків металів та неорганічних речовин (наприклад окиснювача) міцнісні зв'язки можуть утворюватися на окремих контактах суміжних частинок метал – метал, метал – окиснювач та окиснювач – окиснювач.

Утворення міцнісних зв'язків на контактах частинок метал–метал можливе при їх відносному переміщенні та деформації.

В результаті тертя, що виникає при взаємному переміщенні суміжних частинок металу, можливе як контактне налипання, так і приварювання частинок. При цьому міцність приварювання є настільки великою, що процес руйнування в області приварювання має глибинний характер. При такому вигляді міцнісного зв'язку пресовані суміші можуть мати значну міцність як на стиснення, так і на розтяг.

Зв'язок за рахунок контактного налипання металевих частинок також забезпечує відносно високу міцність спресованої суміші.

Міцнісні зв'язки, що виникають при взаємодії частинок метал – окиснювач або окиснювач – окиснювач, обумовлюються контактним налипанням і визначаються, головним чином, міцнісними характеристиками окиснювача. Міцність такого зв'язку може бути більш-менш значною тільки на стиснення.

Таким чином, найбільш сильними є зв'язки, що виникають на окремих контактах суміжних частинок металевого порошкоподібного компонента. При значному вмісті металевого порошку у суміші її міцність визначається зв'язками між частинками металу, при малому – між частинками окиснювача.

Висновки. В результаті проведених досліджень пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей отримано наступні результати:

1. Порушення міцності поверхневих шарів зразків сумішей призводить до передчасного пожежовибухонебезпечного спрацювання виробів на їх основі в умовах зовнішніх термічних дій.

2. Встановлено нові закономірності впливу технологічних параметрів зразків сумішей на їх міцність:

– міцність зразків на розтяг нижча у напрямку пресування, а їх міцність на стиснення в цьому напрямку вища;

– межа міцності зразків на стиснення σ_n^{cm} (Па) зростає з підвищенням тиску P (Па), а залежність $\sigma_n^{cm} = f(P)$ змінюється від експоненціального характеру до лінійного;

– коефіцієнт ущільнення сумішей та їх міцність є незалежними характеристиками: менш густа пресована суміш може бути більш міцною, та навпаки;

– при збільшенні вмісту порошку металу в суміші міцність її зразків монотонно зростає, прямуючи до одного й того ж граничного значення;

– з підвищенням температури нагріву суміші від 213 К до 333 К, незалежно від вмісту в ній титану, природи окиснювача та коефіцієнта ущільнення, міцність її зразків зменшується; при цьому зі зменшенням вмісту окиснювача ступінь впливу температури нагріву послаблюється;

– ступінь збільшення міцності зразків сумішей зі зміною дисперсності порошку титану практично не залежить від природи окиснювача: для сумішей $Ti + NaNO_3$ і $Ti + Ba(NO_3)_2$ при збільшенні дисперсності порошку титану від 45 мкм до 250 мкм міцність їх зразків зменшується в 1,4...1,6 разу;

– підвищення міцності зразків зазначених сумішей при зменшенні дисперсності окиснювача від 250 мкм до 45 мкм також практично однакове: для суміші $Ti + NaNO_3$ – в 1,3 разу, а для суміші $Ti + Ba(NO_3)_2$ – в 1,4 разу;

– органічні добавки за ступенем їх впливу на підвищення міцності зразків сумішей розташовуються у ряд: бутилкаучук > тіокол > нітроплівка + смола 214 > смола 214 > фторкаучук СКФ – 32 > нітроплівка > фторопласт 32Л > ідітол > гексахлорпарахлорид > полівінілхлорид;

– при підвищенні тиску пресування, зниженні висоти пресування, збільшенні часу витримки, застосуванні двостороннього пресування міцність зразків сумішей збільшується;

– при перепресуванні сумішей (підвищення тиску пресування до значень $10^9...2 \cdot 10^9$ Па) ані істотного зміцнення, ані розупорядкування суміші не відбувається порівняно з сумішшю, отриманою при тиску, при якому досягається максимальна густина.

Список літератури

- [1] К. О. Брауэр, "Пиротехнические устройства для космических аппаратов", *Вопросы ракетной техники*, вып. 10, с. 47-61, 1969.
- [2] *Вспомогательные системы ракетно-космической техники*, пер. с англ., И. В. Тишунин, ред. – Москва: Мир, 1970.
- [3] В. В. Тарасов, и Ю. Г. Якушенков, "Инифракрасные системы "смотрящего" типа". Москва: Логос, 2004.
- [4] А. Р. Глущенко, В. И. Гордиенко, А. В. Бурак, и А. Ю. Денисенко, *Танковые ночные системы и приборы наблюдения*. Черкассы: Фотоприбор, 2007.
- [5] А. А. Шидловский, А. И. Сидоров, и В. М. Антонов, "Искусство управления огнем", *Наука и жизнь*, вып. 6, с. 82, 1971.
- [6] А. А. Шидловский, *Основы пиротехники*. Москва: Машиностроение, 1973.
- [7] А. А. Шидловский, А. И. Сидоров, и Н. А. Силин, *Пиротехника в народном хозяйстве*. Москва: Машиностроение, 1978.
- [8] Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров и др., *Металлические горючие гетерогенных конденсированных систем*. Москва: Машиностроение, 1976.
- [9] Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Н. И. Зарипов и др., *Окислители гетерогенных конденсированных систем*. Москва: Машиностроение, 1978.
- [10] Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров и др., *Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем*. Москва: Машиностроение, 1982.
- [11] В. А. Ващенко, О. В. Кириченко, Ю. Г. Лега, П. И. Заика, И. В. Яценко, и В. В. Цыбулин, *Процессы горения металлизированных конденсированных систем*. Киев: Наукова думка, 2008.
- [12] О. В. Кириченко, "Повышение эффективности пиротехнических нитратосодержащих изделий в условиях их применения", *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, № 2, с. 89-94, 2009 (*Технічні науки*).
- [13] О. В. Кириченко, "Скорость и предельные режимы горения трехкомпонентных пиротехнических смесей в условиях внешних термовоздействий", *Пожаровзрывобезопасность: междунар. науч.-практ. журн.*, № 5, с. 20-25, Москва: Пожарная наука, 2013.
- [14] О. В. Кириченко, "Влияние повышенных температур нагрева и внешних давлений на скорость и предельные режимы горения пиротехнических нитратно-алюминиевых смесей", *Чрезвычайные ситуации: промышленная и экологическая*

- безопасность: междунар. науч.-практ. журн., № 2, Краснодар: Кубан. соц.-экон. ин-т, 2013.
- [15] О. В. Кириченко, "Тепловые воздействия на поверхность металлических обтекателей пиротехнических изделий в условиях выстрела и полета", *Пожаровзрывобезопасность: междунар. науч.-практ. журн.*, № 9, с. 6-11, Москва: Пожнаука, 2013.
- [16] О. В. Кириченко, "Моделирование процесса нагрева металлических оболочек пиротехнических изделий в условиях внешних термовоздействий", *Чрезвычайные ситуации: образование и наука: междунар. науч.-практ. журн.*, № 2, с. 37-45, Гомель: Гомель. инж. ин-т, 2013.
- [17] О. В. Кириченко, "Экспериментально-статистические модели для прогнозирования влияния внешних термовоздействий на скорость горения пиротехнических смесей", *Вестник КИИ*, № 2 (18), с. 35-41, Минск: КИИ МЧС РБ, 2013.
- [18] О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, та В. В. Цибулін, "Пожежонебезпечні термовпливи на поверхню металевих корпусів піротехнічних виробів в умовах пострілу та польоту", *Проблемы пожарной безопасности*, № 32, с. 98-112, Харьков: НУГЗУ, 2012.
- [19] О. В. Кириченко, П. С. Пашковський, В. А. Ващенко, та Ю. Г. Лега, *Основи пожежної безпеки піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах зовнішніх термовпливів: монографія*. Київ: Наук. думка, 2012.
- [20] Л. П. Вогман, и О. В. Сотников, "Нормирование пожарной опасности фейерверочных пиротехнических изделий бытового назначения", *Пожаровзрывобезопасность*, № 2, с. 3-11, 1998.
- [21] Л. П. Вогман, и В. В. Лепесий, "Требования пожарной безопасности к пиротехническим изделиям бытового назначения", *Пожаровзрывобезопасность*, № 4, с. 51-57, 1998.
- [22] Л. П. Вогман, В. А. Зуйков, В. Е. Татаров, и В. В. Лепесий, "Разработка рекомендаций по обеспечению пожарной безопасности фейерверочных пиротехнических изделий", *Пожаровзрывобезопасность*, № 3, с. 24-41, 2002.
- [23] ГОСТ Р 51271 – 99. Изделия пиротехнические. Методы сертификационных испытаний.
- [24] ГОСТ Р 51270 – 2000. Изделия пиротехнические. Общие требования безопасности.
- [25] Г. Н. Кириллов и др., *Требования пожарной безопасности при обращении пиротехнической продукции: обзорно-аналит. материал*. Москва: ВНИИПО и ДНД МЧС России, 2010.
- [26] СТО 4. 3. 1 – 2003. Изделия пиротехнические. Правила безопасности при обращении с пиротехнической продукцией. Сергиев-Посад: Ассоциация "Рапид-фейерверк", 2013.

References

- [1] K. O. Brower, "Pyrotechnic devices for spacecraft", *Voprosy raketnoi tekhniki*, iss. 10, pp. 47-61, 1969 [in Russian].
- [2] *Support systems of rocket and space technology*, transl. from Engl., I. V. Tishunin, Ed. Moscow: Mir, 1970 [in Russian].
- [3] V. V. Tarasov, and Yu. G. Yakushenkov, "Looking" type infrared systems. Moscow: Logos, 2004 [in Russian].
- [4] A. R. Glushchenko, V. I. Gordienko, A. V. Burak, and A. Yu. Denisenko, *Tank night systems and surveillance devices*. Cherkassy: Fotopribor, 2007 [in Russian].
- [5] A. A. Shidlovskii, A. I. Sidorov, and V. M. Antonov, "The art of fire control", *Nauka i zhizn*, iss. 6., p. 82, 1971 [in Russian].
- [6] A. A. Shidlovskii, *Bases of pyrotechnics*. Moscow: Mashinostroenie, 1973 [in Russian].
- [7] A. A. Shidlovskii, A. I. Sidorov, and N. A. Silin, *Pyrotechnics in the national economy*. Moscow: Mashinostroenie, 1978 [in Russian].
- [8] N. A. Silin, V. A. Vaschenko, and L. Ya. Kashporov, *Metal fuels of heterogeneous condensed systems*. Moscow: Mashinostroenie, 1976 [in Russian].
- [9] N. A. Silin, V. A. Vashchenko, and N. I. Zaripov, *Oxidizers of heterogeneous condensed systems*. Moscow: Mashinostroenie, 1978 [in Russian].

- [10] N. A. Silin, V. A. Vaschenko, and L. Ya. Kashporov, *Combustion of metalized heterogeneous condensed systems*. Moscow: Mashinostroenie, 1982 [in Russian].
- [11] V. A. Vashchenko, O. V. Kirichenko, Yu. G. Lega, P. I. Zaika, I. V. Yatsenko, and V. V. Tsybulin, *Combustion processes of metallized condensed systems*. Kyiv: Nauk. dumka, 2008 [in Russian].
- [12] O. V. Kirichenko, "Improvement of the efficiency of pyrotechnic nitrate-containing products under conditions of their use", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, no. 2, pp. 89-94, 2009 [in Russian].
- [13] O. V. Kirichenko, "The speed and limiting burning regimes of three-component pyrotechnic mixtures under external thermal impact conditions", *Pozharovzryvobezopasnost*, no. 5, pp. 20-25, 2013 [in Russian].
- [14] O. V. Kirichenko, "The effect of elevated heating temperatures and external pressures on the rate and limiting modes of combustion of pyrotechnic nitrate-aluminum mixtures", *Chrezvychnyye situatsii: promyshlennaya i ekologicheskaya bezopasnost*, no. 2, 2013 [in Russian].
- [15] O. V. Kirichenko, "Thermal effects on the surface of metal fairings of pyrotechnic products in the conditions of a shot and flight", *Pozharovzryvobezopasnost*, no. 9, pp. 6-11, 2013 [in Russian].
- [16] O. V. Kirichenko, "Simulation of the heating process of metal shells of pyrotechnic products under external thermal influences", *Chrezvychnyye situatsii: obrazovanie i nauka*, no. 2, pp. 37-45, 2013 [in Russian].
- [17] O. V. Kirichenko, "Experimental statistic models for predicting the impact of external thermal effects on the burning rate of pyrotechnic mixtures", *Vestnik KII*, no. 2 (18), pp. 35-41, 2013 [in Russian].
- [18] O. V. Kirichenko, V. A. Vashchenko, and V. V. Tsibulin, "Firefighting thermo-influences on the surface of metal shells of pyrotechnic articles in the conditions of a shot and a flight", *Problemy pozharnoi bezopasnosti*, no. 32, pp. 98-112, 2012 [in Ukrainian].
- [19] O. V. Kirichenko, P. S. Pashkovsky, V. A. Vaschenko, and Yu. G. Lega, *The bases of fire safety of pyrotechnic nitrate-containing products in the conditions of external thermal influences*. Kyiv: Nauk. dumka, 2012 [in Ukrainian].
- [20] L. P. Vogman, and O. V. Sotnikov, "Rationing of fire danger of fireworks pyrotechnic products for domestic use". *Pozharovzryvobezopasnost*, no. 2, pp. 3-11, 1998 [in Russian].
- [21] L. P. Vogman, and V. V. Lepesii, "Fire safety requirements to pyrotechnic household products", *Pozharovzryvobezopasnost*, no. 4, pp. 51-57, 1998 [in Russian].
- [22] L. P. Vogman, V. A. Zuykov, V. E. Tatarov, and V. V. Lepesii, "Development of recommendations for ensuring fire safety of fireworks pyrotechnic products", *Pozharovzryvobezopasnost*, no. 3, pp. 24-41, 2002 [in Russian].
- [23] GOST R 51271 – 99. Pyrotechnic products. Methods of certification tests [in Russian].
- [24] GOST R 51270 – 2000. Pyrotechnic products. General safety requirements [in Russian].
- [25] G. N. Kirillov et al., *Fire safety requirements when handling pyrotechnic products*. Moscow: VNIPO i DND MChS Rossii, 2010 [in Russian].
- [26] SRT 4. 3. 1 – 2003. Pyrotechnic products. Safety rules when handling pyrotechnic products. Sergiev-posad: Rapid-feerverk, 2013 [in Russian].

O. V. Kirichenko¹, Dr. Tech. Sc., senior scientist, head of the department of fire prevention work,
e-mail: okskir@meta.ua

O. S. Dibrova², postgraduate,

R. B. Motrichuk¹, postgraduate,

V. A. Vaschenko³, Dr. Tech. Sc., professor, head of the department of physics
and applied material science,

S. O. Kolinko³, Ph. D., associate professor of the department of physics and applied material science,

V. V. Tsybulin³, lecturer of the department of physics and applied material science

¹Cherkasy Chornobyl Heroes Institute of Fire Safety

Onoprienko str., 8, Cherkasy, 18034, Ukraine

²National University of Civil Defense of Ukraine

Chernycshevskiyi str., 94, Kharkiv, 61023, Ukraine

³Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF STRENGTH OF CHARGES OF PYROTECHNIC NITRATE-METAL MIXTURES ON FIRE SAFETY OF PRODUCTS ON THEIR BASIS

As a result of the conducted experimental researches it is established that the breaking of the strength of surface layers of pyrotechnic nitrate-metal mixtures leads to premature fire and explosive action of products on their basis in the conditions of external thermal influences. New data on the influence of technological parameters of mixture samples (the ratio and dispersion of components, the coefficient of their compaction, the nature of nitrate-containing oxidizer and organic additive, the pressure and compression direction, cure time, height and diameter of samples) on the limit of their strength are obtained. The tensile strength of the specimens is lower in the compression direction and their compressive strength is higher in this direction. The coefficient of compaction of the mixtures and their strength are independent characteristics: less dense pressed mixture may be more durable, and vice versa. As the content of the metal powder in the mixture increases, the strength of its samples increases monotonically, moving to the same limit value. With increasing the temperature of the mixture from 213 K to 333 K, regardless of the content of titanium, the nature of the oxidizer and the coefficient of compaction, the strength of its samples decreases; the degree of influence of the heating temperature decreases as the oxidant content decreases. The degree of the increase in the strength of samples of mixtures with a change in the dispersion of titanium powder practically does not depend on the nature of the oxidizer: for mixtures of Ti + NaNO₃ and Ti + Ba (NO₃)₂ with increasing the dispersion of titanium powder from 45 μm to 250 μm, the strength of their samples decreases in 1,4 ... 1,6 times. Increasing the strength of the samples of these mixtures while reducing the dispersion of the oxidizer from 250 μm to 45 μm is also almost the same: for the mixture of Ti + NaNO₃ – 1,3 times, and for the mixture of Ti + Ba (NO₃)₂ – 1,4 times.

Keywords: pyrotechnic mixture, strength, fire safety.

[0000-0002-1753-416X] **А. Л. Концевой, к.т.н., доцент,**
e-mail: kontsev@xtf.kpi.ua

[0000-0002-4523-2273] **С. А. Концевой, к.т.н., доцент**
e-mail: serkon157@ukr.net

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ ДВОПОТОКОВОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД ОКСИДУ КАРБОНУ (IV) РОЗЧИНОМ МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Представлено алгоритм розрахунку матеріального і теплового балансів у середовищі Excel з варіюванням концентраційних параметрів по газу і розчину. Особливість розрахунку полягає у визначенні концентрації CO_2 у газі після «грубого» очищення для отримання приблизно рівних витрат тонко і грубо регенованого розчинів в абсорбері. Апроксимовано залежності рівноважного парціального тиску CO_2 над розчином моноетаноламіну відповідно до ступеня карбонізації, концентрації розчину та температури. Числовим інтегруванням розраховано кількості секцій у двосекційному тарілчастому абсорбері.

Ключові слова: технологічний газ, оксид карбону (IV), моноетаноламін, кінетика і термодинаміка абсорбції, тарілчастий абсорбер.

Вступ. Для отримання аміаку необхідно реалізувати кілька послідовних стадій виробництва технологічного газу. Одна з цих стадій полягає в очищенні технологічного газу від оксиду карбону (IV) абсорбційними методами, насамперед, розчином моноетаноламіну (одно- і двопотокові схеми для потужності за аміаком 600 і 1360 т/добу, відповідно) або активованим гарячим розчином поташу (двопотокова схема). Хімізм очищення і порівняльний аналіз методів очищення достатньо повно надано в роботах [1–3]. Перспективним для українських виробництв є метод очищення активованим розчином метилдіетаноламіну [4, 5].

Як об'єкт моделювання нами вибрана двопотокова схема очищення технологічного газу від CO_2 розчином моноетаноламіну (МЕА) з регенерацією відпрацьованого розчину у двох паралельно працюючих регенераторах-рекуператорах [6–8]. Особливість цієї схеми полягає у вимозі підтримувати приблизно однакові витрати тонко і грубо регенованого розчину. Запропонований нами алгоритм значно відрізняється від розрахунку [9] за змістом і обсягом.

Мета роботи: розробка алгоритму і виконання багатоваріантних матеріальних, теплових і конструктивних розрахунків у середовищі Excel, що враховують коливання технологічного режиму за температурою, концентраціями газової і рідкої фаз у різних точках абсорбера.

Вихідні дані. За нашим алгоритмом для двопотокової схеми очищення газу продуктивністю за аміаком 1360 т/добу розраховано матеріальні, теплові баланси абсорбції та тарілчастий абсорбер з наступними вихідними даними. Витрата конвертованого газу, що подається на очищення, $V_{\text{к.г.}} = 206000 \text{ м}^3/\text{год}$. Температура МЕА на вході $T_{\text{вх}} = 313 \text{ К}$. Концентрація МЕА на вході в абсорбер $S_{\text{МЕА}} = 20 \text{ \% мас.}$ Кінцева концентрація CO_2 $W_{\text{к}}(\text{CO}_2) = 0,01 \text{ \%}$. Тиск в абсорбері $P_{\text{абс}} = 28 \text{ атм}$. Концентрація компонентів у вихідній сухій газовій суміші, $\text{\% об.}$: $W(\text{CO}_2) = 17,36$; $W(\text{CO}) = 0,5$; $W(\text{H}_2) = 61,64$; $W(\text{CH}_4) = 0,3$; $W(\text{N}_2) = 19,95$; $W(\text{Ar}) = 0,25$. Ступінь карбонізації розчину МЕА, кмоль $\text{CO}_2/\text{кмоль МЕА}$: на вході на стадію «тонкого» очищення $\alpha_{2\text{в}} = 0,1$; на виході зі стадії $\alpha_{2\text{н}} = 0,35$; на вході на стадію «грубого» очищення $\alpha_{1\text{в}} = 0,35$; на виході $\alpha_{1\text{н}} = 0,67$. Вміст CO_2 на виході зі стадій, $\text{\% об.}$: «грубого» очищення, $s(\text{CO}_2)_1$ – невідоме і підібрано багатоваріантним розрахунком значення 5,64; «тонкого» очищення, $s(\text{CO}_2)_2 = 0,01$.

Розрахунок матеріального балансу. Далі надано алгоритм розрахунків і таблиці матеріального балансу у різних точках абсорбера з урахуванням розчинності компонентів газової суміші у розчині. Таблиця 1 містить дані для подальших розрахунків.

Таблиця 1 – Склад вихідного сухого конвертованого газу

Компонент	м ³ /год	% об.	кг/год	% мас.
H ₂	126978,4	61,64	11337,36	8,361
N ₂	41097	19,95	51371,25	37,884
CO ₂	35761,6	17,36	70246	51,803
CO	1030	0,5	1287,5	0,949
Ar	515	0,25	919,6429	0,678
CH ₄	618	0,3	441,4286	0,326
Всього	206000	100	135603,2	100

Витрата CO₂ з газом після стадії «грубо-го» очищення $V(CO_2)_1$, нм³/год:

$$V(CO_2)_1 = \frac{c(CO_2)_1 \cdot V_{к.з.} - V(CO_2) \cdot c(CO_2)_1}{100 - c(CO_2)_1} =$$

$$= \frac{5,64 \cdot 206000 - 35761,6 \cdot 5,64}{100 - 5,64} = 10175,3,$$

масова витрата, кг/год:

$$m(CO_2)_1 = V(CO_2)_1 \cdot \rho(CO_2) =$$

$$= 10175,3 \cdot 1,964 = 19987,3.$$

Витрата CO₂ у конвертованому газі після стадії «тонкого» очищення, м³/год:

$$V(CO_2)_2 = \frac{c(CO_2)_2 \cdot V_{к.з.} - V(CO_2) \cdot c(CO_2)_2}{100 - c(CO_2)_2} =$$

$$= \frac{0,01 \cdot 206000 - 35761,6 \cdot 0,01}{100 - 0,01} = 17,01,$$

масова витрата, кг/год:

$$m(CO_2)_2 = V(CO_2)_2 \cdot \rho(CO_2) =$$

$$= 17,01 \cdot 1,964 = 33,41.$$

На стадії «тонкого» очищення MEA поглинає:

$$\alpha(CO_2) = \alpha_{2n} - \alpha_{2e} =$$

$$= 0,35 - 0,1 = 0,25 \text{ кмоль / кмоль MEA},$$

$$n(CO_2) = \alpha(CO_2) \cdot M(CO_2) =$$

$$= 0,25 \cdot 44 = 11,00 \text{ кг / кмоль MEA}.$$

Витрата абсорбованого CO₂ у верхній секції дорівнює, кг/год:

$$m(CO_2) = m(CO_2)_1 - m(CO_2)_2 =$$

$$= 19987,3 - 33,41 = 19953,89.$$

Для досягнення необхідного ступеня очищення необхідного тонко регенерованого MEA:

$$n(MEA) = \frac{m(CO_2)}{n(CO_2)} =$$

$$= \frac{19953,89}{11} = 1814 \text{ кмоль / год},$$

$$m(MEA)_{m.p.} = n(MEA) \cdot M(MEA) =$$

$$= 1814 \cdot 61 = 110653 \text{ кг / год}.$$

Отже, витрати чистого 20 %-го розчину MEA і води становлять, відповідно, кг/год:

$$m(MEA)_{p-ну \text{ м.р.}} = \frac{m(MEA)_{m.p.} \cdot 100}{c(MEA)} =$$

$$= \frac{110653 \cdot 100}{20} = 553264.$$

$$m(H_2O)_{m.p.} = m(MEA)_{p-ну \text{ м.р.}} - m(MEA)_{m.p.} =$$

$$= 553264 - 110653 = 442611.$$

Кількість CO₂ у розчині MEA на вході стадії «тонкого» очищення:

$$n(CO_2)_{p-ну} = \alpha_{2e} \cdot n(MEA) =$$

$$= 0,1 \cdot 1814 = 181,4 \text{ кмоль CO}_2 / \text{год},$$

$$m(CO_2)_{m.p.} = n(CO_2) \cdot M(CO_2) =$$

$$= 181,4 \cdot 44 = 7981,5 \text{ кг CO}_2 / \text{год}.$$

У подальших конструктивних розрахунках абсорбера практична витрата вихідного тонко регенерованого розчину виражена як, кг/год:

$$L_2 = m(MEA)_{p-ну \text{ м.р.}} + m(CO_2)_{m.p.} =$$

$$= 553264 + 7981,5 = 561246,5.$$

На стадії «грубого» очищення 1 кмоль MEA, що є сумішшю розчину після «тонкого» очищення і вихідного грубо регенерованого розчину (обидва потоки мають характеристики грубо регенерованого розчину – однакові ступені карбонізації), поглинає:

$$\begin{aligned}\alpha(\text{CO}_2) &= \alpha_{1n} - \alpha_{16} = \\ &= 0,67 - 0,35 = 0,32 \text{ кмоль / кмоль MEA}, \\ n(\text{CO}_2) &= \alpha(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = \\ &= 0,32 \cdot 44 = 14,08 \text{ кг / кмоль MEA}.\end{aligned}$$

Кількість CO_2 , яку необхідно видалити на стадії «грубого» очищення:

$$\begin{aligned}m(\text{CO}_2)_{p1} &= m(\text{CO}_2)_{\text{поч}} - m(\text{CO}_2)_1 = \\ &= 70246 - 19987,3 = 50258,7 \text{ кг / год}.\end{aligned}$$

($m(\text{CO}_2)_{\text{поч}}$ – див. табл. 1).

$$\begin{aligned}V(\text{CO}_2)_{p1} &= \frac{m(\text{CO}_2)_{p1}}{44} \cdot 22,4 = \\ &= \frac{50258,7}{44} \cdot 22,4 = 25586,3 \text{ м}^3 / \text{год}.\end{aligned}$$

Отже, для досягнення необхідного ступеня очищення необхідно:

$$\begin{aligned}n(\text{MEA}) &= \frac{m(\text{CO}_2)_{p1}}{n(\text{CO}_2)} = \\ &= \frac{50258,7}{14,08} = 3569,5 \text{ кмоль / год}, \\ m(\text{MEA})_{\text{з.р.}} &= n(\text{MEA}) \cdot M(\text{MEA}) = \\ &= 3569,5 \cdot 61 = 217740 \text{ кг / год}.\end{aligned}$$

Витрата чистого 20 %-го розчину грубо регенерованого розчину MEA становить, кг/год:

$$\begin{aligned}m(\text{MEA})_{\text{р-ну з.р.}} &= \frac{m(\text{MEA}) \cdot 100}{c(\text{MEA})} = \\ &= \frac{217740 \cdot 100}{20} = 1088701.\end{aligned}$$

Витрата води у вихідному розчині, кг/год:

$$\begin{aligned}m(\text{H}_2\text{O})_{\text{з.р.}} &= m(\text{MEA})_{\text{р-ну з.р.}} - m(\text{MEA})_{\text{з.р.}} = \\ &= 1088701 - 217740 = 870961.\end{aligned}$$

Кількість CO_2 , що міститься у розчині MEA:

$$\begin{aligned}n(\text{CO}_2)_{\text{з.р.}} &= \alpha_2 \cdot n(\text{MEA}) = \\ &= 0,35 \cdot 3569,5 = 1249,3 \text{ кмоль CO}_2 / \text{год}, \\ m(\text{CO}_2)_{\text{з.р.}} &= n(\text{CO}_2)_{\text{з.р.}} \cdot M(\text{CO}_2) = \\ &= 1249,3 \cdot 44 = 54970 \text{ кг CO}_2 / \text{год}\end{aligned}$$

У подальших конструктивних розрахунках абсорбера загальна кількість грубо регенерованого розчину (зі ступенем карбонізації 0,35) на зрошення нижньої секції абсорбера з

урахуванням CO_2 , абсорбованого при перебігу тонкого очищення, виражена наступним рівнянням, кг/год:

$$\begin{aligned}L_1 &= m(\text{MEA})_{\text{р-ну з.р.}} + m(\text{CO}_2)_{\text{з.р.}} = \\ &= 1088701 + 54970 = 1143671.\end{aligned}$$

В останньому розрахунку у першому наближенні не враховано незначні витрати компонентів конвертованого газу, абсорбованих на стадії тонкого очищення. Отже, витрата саме грубо регенерованого потоку, що подається з регенератора, дорівнює різниці витрат розчину на вході на грубо очищення і розчину на виході з тонкого очищення, кг/год:

$$\begin{aligned}L &= L_1 - (L_2 + m(\text{CO}_2)) = \\ &= 1143671 - (561246,5 + 19953,89) = 562470,6.\end{aligned}$$

Досягнуто приблизну рівність витрати тонко і грубо регенерованого розчинів в абсорбер: $L \approx L_2$.

Розрахунок фізичної абсорбції компонентів газу базується на їх розчинності SI у воді за атмосферного тиску і температури $t = T - 273 = 313 - 273 = 40^\circ\text{C}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$:

водень $\text{SH} = 0,02 - 0,0001 \cdot t$;

азот $\text{SN} = 0,022 - 0,0003 \cdot t$;

оксид карбону (II) $\text{SCO} = 0,032 - 0,0004 \cdot t$;

аргон $\text{SA} = 0,041 - 0,0004 \cdot t$;

метан $\text{SM} = 0,034 - 0,0002 \cdot t$.

На стадії «грубого» очищення поглинається водою (концентрації компонентів $c(I)$ відповідають даним таблиці 1, % об.), $\text{м}^3/\text{год}$: водню

$$V(\text{H}_2)_{p1} = \frac{\text{SH} \cdot P \cdot c(\text{H}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{100} = 240,5,$$

$$\text{де } V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{з.р.}} / 1000, \text{ м}^3 / \text{год}.$$

Аналогічні розрахунки для азоту, оксиду карбону (II), аргону і метану. Результати цих розрахунків враховано у таблиці 2.

Додатково на стадії «тонкого» очищення поглинається (концентрації $c(I)_2$ відповідають даним таблиці 2, % об.), $\text{м}^3/\text{год}$: водню

$$V(\text{H}_2)_{2p} = \frac{\text{SH} \cdot P \cdot c(\text{H}_2)_2 \cdot V(\text{H}_2\text{O})_2}{100} = 139,5,$$

$$\text{де } V(\text{H}_2\text{O})_2 = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{м.р.}} / 1000, \text{ м}^3 / \text{год}.$$

Аналогічно для азоту, оксиду карбону (II), аргону і метану. Результати розрахунків враховано у таблиці 3.

Таблиця 2 – Склад сухого конвертованого газу після стадії «грубого» очищення

Компонент	м ³ /год	% об.	кг/год	% мас.
H ₂	126737,9	70,36	11315,9	13,27
N ₂	41048,4	22,79	51310,4	60,18
CO ₂	10175,3	5,64	19987,3	23,44
CO	1028,0	0,57	1285,1	1,51
Ar	513,5	0,29	916,9	1,08
CH ₄	616,1	0,34	440,1	0,52
Всього	180119,2	100	85255,6	100

Таблиця 3 – Склад сухого конвертованого газу після стадії «тонкого» очищення

Компонент	м ³ /год	% об.	кг/год	% мас.
H ₂	126598,4	74,56	11303,4	17,32
N ₂	41020,1	24,16	51275,1	78,58
CO ₂	17,0	0,01	33,4	0,05
CO	1026,9	0,60	1283,6	1,97
Ar	512,6	0,30	915,3	1,40
CH ₄	615,0	0,36	439,3	0,67
Всього	169790,0	100	65250,3	100

У таблицях 4 і 5 умовно не враховано хімічну взаємодію CO₂ з MEA з утворенням карбонатів і гідрокарбонатів. Кількість оксиду карбону (IV) у розчині надається у вигляді окремої статті. Саме тому концентрація MEA

у вихідному розчині не дорівнює 20 % – при реалізації циклічного процесу за MEA у робочому розчині завжди наявний CO₂ у формі карбонату.

Таблиця 4 – Матеріальний баланс процесу «тонкого» очищення по розчину

Надходження MEA			Витрата MEA		
Компонент	кг/год	% мас.	Компонент	кг/год	% мас.
Розчин MEA, в т.ч.	561246,6	100	Розчин MEA, в т.ч.	581251,94	100
MEA	110653,0	19,72	MEA	110653,01	19,0370
H ₂ O	442612,0	78,86	H ₂ O	442612,04	76,1481
CO ₂	7981,5	1,42	CO ₂	27935,35	4,8061
			H ₂	12,46	0,0021
			N ₂	35,30	0,0061
			CO	1,41	0,0002
			Ar	1,58	0,0003
			CH ₄	0,79	0,0001

Таблиця 5 – Матеріальний баланс процесу «грубого» очищення по розчину

Надходження MEA			Витрата MEA		
Компонент	кг/год	%	Компонент	кг/год	%
1	2	3	4	5	6
Розчин MEA в т.ч.	1143723,34	100	Розчин MEA в т.ч.:	1193713,00	100
MEA	217740,26	19,038	MEA	217740,26	18,2406
H ₂ O	870961,04	76,151	H ₂ O	870603,16	72,9324
CO ₂	54970,49	4,80628	CO ₂	105229,23	8,8153
H ₂	12,46	0,00109	H ₂	33,93	0,0028

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6
N ₂	35,30	0,00309	N ₂	96,12	0,0081
CO	1,41	0,00012	CO	3,85	0,00032
Ar	1,58	0,00014	Ar	4,30	0,00036
CH ₄	0,79	0,00007	CH ₄	2,15	0,00018

Розрахунок теплового балансу абсорбції. Вихідні дані: температура тонко і грубо регенованого розчину МЕА на вході в абсорбер, відповідно, К: $T_{\text{поч.1}} = 313$, $T_{\text{поч.2}} = 313$ К; тепловий ефект абсорбції: $Q = 1507$ кДж/кг CO₂; середня теплоємність розчину МЕА: $c = 4$ кДж/(кг·К); коефіцієнт втрат теплоти: 0,95.

Температура розчину МЕА на виході із стадії «тонкого» очищення, К:

$$T_{\text{вих.1}} = T_{\text{поч.1}} + \frac{V(\text{CO}_2)_{\text{поглин.}} \cdot 44 \cdot Q}{22,4 \cdot c \cdot m(\text{МЕА})_{\text{р-нут.р.}}} \cdot 0,95.$$

$$T_{\text{вих.1}} = 313 + \frac{10158,33 \cdot 44 \cdot 1507}{22,4 \cdot 4 \cdot 561246,6} \cdot 0,95 = 325,7.$$

Пояснення: за даними таблиць 2 і 3 поглинається CO₂, м³/год:

$$V(\text{CO}_2)_{\text{поглин.}} = 10175,33 - 17 = 10158,33.$$

Температура суміші розчинів $T_{\text{сх.2}}$ на вході на стадію «грубого» очищення розраховується за правилом змішувача за витратами розчину після тонкого очищення і грубо регенованого розчину з регенератора і дорівнює 319,5 К. Розрахунок температури розчину МЕА зі стадії «грубого» очищення виконується аналогічно за вищенаведеною формулою і дорівнює 335,2 К, при цьому об'ємна витрата абсорбованого CO₂ визначається за даними таблиць 1 і 2.

Кінетичний розрахунок абсорбера. В агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу працює двосекційний тарілчастий абсорбер. Розрахунок тарілчастого абсорбера зводиться до визначення кількості тарілок у верхній та нижній частинах абсорбера, що зрошуються тонко і грубо регенованим розчином МЕА, відповідно. Для цього виконується числове інтегрування виразу:

$$N = \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P - P^*}, \text{ де } P - \text{робочий тиск CO}_2,$$

Па; P^* – рівноважний тиск, CO₂, Па.

Верхня частина абсорбера. Вихідні дані. Тиск в абсорбері: $P = 2,8$ МПа. Концентрація CO₂: на виході з верхньої частини абсорбера

$C_{\text{вих}} = 0,01$ % об.; на вході у верхню частину абсорбера $C_{\text{вх}} = c(\text{CO}_2)_1 = 5,64$ % об.; Ступінь карбонізації розчину МЕА: на вході у верхню частину абсорбера $\alpha_1 = 0,1$; на виході з верхньої частини абсорбера $\alpha_2 = 0,35$; Температура розчину МЕА: на вході у верхню частину абсорбера $T_1 = 313$ К; на виході з верхньої частини абсорбера $T_2 = 325,7$ К; Кількість кроків інтегрування $n = 50$.

Алгоритм розрахунку. Парціальний тиск CO₂ над розчином МЕА у верхньому перерізі верхньої частини абсорбера, Па:

$$P_{\text{г}} = P \cdot C_{\text{вих}} / 100; P_{\text{г}} = 2,8 \cdot 10^6 \cdot 0,01 / 100 = 280.$$

Парціальний тиск CO₂ над розчином МЕА у нижньому перерізі верхньої частини абсорбера, Па:

$$P_{\text{н}} = P \cdot C_{\text{вх}} / 100; P_{\text{н}} = 2,8 \cdot 10^6 \cdot 5,64 / 100 = 157920.$$

Крок інтегрування:

$$dP = (P_{\text{н}} - P_{\text{г}}) / n = (157920 - 280) / 50 = 3152,8$$

Зміна концентрації CO₂ у газі на один крок інтегрування, % об:

$$dC = (C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}) / n = (5,64 - 0,01) / 50 = 0,113.$$

Зміна ступеня карбонізації на один крок інтегрування:

$$d\alpha = (\alpha_2 - \alpha_1) / n = (0,35 - 0,1) / 50 = 0,005.$$

Зміна температури розчину МЕА на один крок інтегрування, К:

$$dT = (T_2 - T_1) / n = (325,7 - 313) / 50 = 0,2545.$$

Концентрація CO₂ у конвертованому газі, % об.: $C_i = C_{i-1} + dC$.

Температура розчину МЕА, К: $T_i = T_{i-1} + dT$.

Ступінь карбонізації розчину МЕА: $\alpha_i = \alpha_{i-1} + d\alpha$.

Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА при $\alpha < 0,5$ розраховують за нашим апроксимаційним рівнянням довідкових даних [10], Па:

$$P_{li} = 10^3 \cdot e^{(34,68 + 2,682925 \cdot \ln \alpha_i - 0,0422613 \cdot C_{\text{МЕА}} - 10672,8/T_i)},$$

Парціальний тиск CO_2 у конвертованому газі, Па: $P_{ni} = P_{ni-1} + dP$.

Необхідна кількість тарілок на один крок інтегрування: $N_i = dP / (P_{ni} - P_{li})$.

Теоретична кількість тарілок для верхньої частини абсорбера: $N_{\text{теор}} = \sum N_i$.

Реалізація алгоритму представлена у таблиці 6. Враховуючи ККД тарілки $\eta_T = 0,5$, необхідна кількість тарілок:

$$N1 = N_{\text{теор}} / 0,5 = 8,73.$$

Нижня частина абсорбера. Вихідні дані. Тиск в абсорбері: $P = 2,8$ МПа. Концентрація CO_2 : на виході з нижньої частини абсорбера $C_{\text{вих}} = c(\text{CO}_2)_1 = 5,64$ % об.; на вході у нижню частину абсорбера

$C_{\text{вх}} = c(\text{CO}_2) = 17,36$ % об.; ступінь карбонізації розчину МЕА: на вході у нижню частину абсорбера $\alpha_1 = 0,35$; на виході з нижньої частини абсорбера $\alpha_2 = 0,67$. Температура розчину МЕА: на вході у нижню частину абсорбера $T_1 = 319,5$ К; на виході з нижньої частини абсорбера $T_2 = 335,2$ К. Кількість кроків інтегрування $n = 50$.

Алгоритм розрахунку аналогічний раніше наведеному. Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА в цій частині абсорбера (використовується функція *Если*). Па:

при $\alpha < 0,5$, Па:

$$P_{li} = 10^3 \cdot e^{(34,68 + 2,682925 \cdot \ln \alpha_i - 0,0422613 \cdot C_{\text{МЕА}} - 10672,8/T_i)},$$

при $\alpha > 0,5$, Па:

$$P_{li} = 10^3 \cdot e^{(22,44509 + 8,577414 \cdot \ln \alpha_i + 0,0800379 \cdot C_{\text{МЕА}} - 5117,64/T_i)}.$$

Реалізація алгоритму представлена у таблиці 7. Враховуючи ККД тарілки $\eta_T = 0,5$, необхідна кількість тарілок:

$$N2 = N_{\text{теор}} / 0,5 = 2,41.$$

Таблиця 6 – Розрахунок кількості тарілок верхньої частини абсорбера (фрагмент)

№	α_i	T_i	P_i	C_i	P_{Ni}	N_i
1	0,105	313,254	1,868	0,123	3432,800	0,919
2	0,110	313,509	2,176	0,235	6585,600	0,479
3	0,115	313,763	2,520	0,348	9738,400	0,324
48	0,340	325,216	153,020	5,415	151614,400	0,021
49	0,345	325,470	163,268	5,527	154767,200	0,020
50	0,350	325,725	174,098	5,640	157920,000	0,020
					$N_{\text{теор}} = \sum N_i =$	4,365

Таблиця 7 – Розрахунок кількості тарілок нижньої частини абсорбера (фрагмент)

№	α_i	T_i	P_i	C_i	P_{Ni}	$N_{i\text{теор}}$
1	0,356	319,781	99,410	5,874	164483,200	0,040
2	0,363	320,096	107,749	6,109	171046,400	0,038
3	0,369	320,411	116,682	6,343	177609,600	0,037
48	0,657	334,566	172134,344	16,891	472953,600	0,022
49	0,664	334,880	189761,582	17,126	479516,800	0,023
50	0,670	335,195	209021,442	17,360	486080,000	0,024
					$N_{\text{теор}} = \sum N_i =$	1,207

Загальна необхідна кількість тарілок в абсорбері:

$$N = N1 + N2 = 8,73 + 2,41 = 11,14.$$

У промисловому абсорбері кількість тарілок дорівнює 15 [4], що свідчить про достовірність алгоритму розрахунку.

Висновки. Запропонований алгоритм матеріального, теплового та конструктивного розрахунків може бути використаний для аналізу роботи діючих виробництв, а також буде корисним для студентів при навчальному проектуванні процесу очищення технологічного газу.

Список літератури

- [1] Т. А. Семенова, *Очистка технологических газов* / под ред. Т. А. Семеновой. Москва: Химия, 1977.
- [2] Ralph H. Weiland, Nathan A. Hatcher, and Jaime L. Nava, *Post-combustion CO₂ capture with amino-acid salts* [Online]: Optimized Gas Treating, Inc. Clarita, OK 74535, USA. Available: https://www.protreat.com/files/publications/43/Manuscript_CO2_Capture_with_Amino_Acids.pdf
- [3] Аминовая очистка. Россия, 2017 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://gazsurf.com/ru/gazopererabotka/oborudovanie/modelnyj-ryad/item/aminovaya-ochistka>
- [4] А. Л. Концевой, Т. О. Лук'янчук, та С. А. Концевой, "Моделирование очищения газа від оксиду карбону (IV) розчином метилдіетаноламіну". *Інтернаука: міжнар. наук. журн.*, № 15 (55), с. 28-32, 2018.
- [5] А. Л. Концевой, Т. О. Лук'янчук, та С. А. Концевой, "Моделирование регенерации розчину метилдіетаноламіну". *Інтернаука: міжнар. наук. журн.*, № 16 (56), с. 32-36, 2018.
- [6] Э. Г. Вакк, Г. В. Шуклин, и И. Л. Лейтес, *Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления*. Москва, 2011.
- [7] М. А. Янковський, І. М. Демиденко, Б. І. Мельников, О. Я. Лобойко, та Г. М. Корона, *Технологія аміаку: навч. посіб.* Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004.
- [8] В. П. Семенов, *Производство аммиака* / под ред. В. П. Семенова. Москва: Химия, 1985.
- [9] О. Я. Лобойко, Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, та І. О. Слабун, *Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: Ч. 1. Зв'язаний азот: підручник* / за ред. О. Я. Лобойко та Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. Харків: НТУ ХПІ, 2001.
- [10] *Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов.*

Очистка технологических газов. Синтез аммиака. 2 изд., перераб. Москва: Химия, 1986.

References

- [1] T. A. Semenova, *Process gas purification*. Moscow: Himiya, 1977 [in Russian].
- [2] Ralph H. Weiland, Nathan A. Hatcher, and Jaime L. Nava, *Post-combustion CO₂ capture with amino-acid salts* [Online]: Optimized Gas Treating, Inc. Clarita, OK 74535, USA. Available: https://www.protreat.com/files/publications/43/Manuscript_CO2_Capture_with_Amino_Acids.pdf
- [3] Amine purification. Russia, 2017. [Online]. Available: <http://gazsurf.com/ru/gazopererabotka/oborudovanie/modelnyj-ryad/item/aminovaya-ochistka> [in Russian].
- [4] A. L. Kontsevoi, T. O. Lukianchuk, and S. A. Kontsevoi, "Modeling of gas purification from carbon oxide (IV) by methyl-diethanolamine solution". *Internauka: Internat. sci. journ.*, no. 15 (55), pp. 28-32, 2018 [in Ukrainian].
- [5] A. L. Kontsevoi, T. O. Lukianchuk, and S. A. Kontsevoi, "Modeling of methyl-diethanolamine solution regeneration". *Internauka: Internat. sci. journ.*, no. 16 (56), pp. 32-36, 2018 [in Ukrainian].
- [6] E. G. Vakk, G. V. Shuklin, and I. L. Leytes. *Obtaining of process gas for the production of ammonia, methanol, hydrogen and higher hydrocarbons. Theoretical fundamentals, technology, catalysts, equipment, control systems: textbook*. Moscow, 2011 [in Russian].
- [7] M. A. Yankovskyi, I. M. Demydenko, B. I. Melnykov, O. Ia. Loboiko, and H. M. Korona, *Ammonia technology: textbook*. Dnipropetrovsk: UDKhTU, 2004 [in Ukrainian].
- [8] V. P. Semenov, *Ammonia production*. Moscow: Himiya, 1985 [in Russian].
- [9] O. Ya. Loboiko, L. L. Tovazhnianskyi, and I. O. Slabun, *Calculation methods in inorganic matter technology: Part 1. Fixed nitrogen: textbook*. Kharkiv: NTU KhPI, 2001 [in Ukrainian].
- [10] *Reference book for nitrogen specialists: physical and chemical properties of gases and liquids. Process gas production. Process gas estimation. Ammonia synthesis*, 2nd ed., Moscow: Himiya, 1986 [in Russian].

A. L. Kontsevoi, Ph. D., associate professor,
e-mail: kontsev@xtf.kpi.ua

S. A. Kontsevoi, Ph. D., associate professor
e-mail: serkon157@ukr.net

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
Peremogy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

MODELING OF TWO-FLOW GAS PURIFICATION FROM CARBON MONOXIDE (IV) BY MONOETHANOLAMINE SOLUTION

A two-flow scheme for gas purification from CO₂ by monoethanolamine (MEA) solution and by waste solution regeneration in two simultaneous recuperators is the object of the simulation, the productivity of ammonia is 1360 tons/day. Our algorithm takes into account the temperature fluctuations, component concentrations in gas and liquid phases at different points of the absorber.

The algorithm is implemented in Excel environment. The peculiarity of the calculation consists in the selection of CO₂ concentration in the gas after "rough" purification to obtain approximately equal flows of finely and roughly recovered solutions in the absorber. For kinetic calculation of the absorber, the reference dependences of the equilibrium partial pressure of CO₂ over the MEA solution are approximated, depending on the degree of carbonization, the temperature and CO₂ concentration in the solution. The number of plates in two-section plate absorber is calculated by numerical integration.

The control calculation is performed with the following initial data. The consumption of converted gas supplied for purification is 206000 m³/hour. The MEA temperature at the inlet is 313 K. The concentration of the MEA at the inlet of the absorber – 20 % by mass. The final concentration of CO₂ is 0.01 %. The pressure in the absorber – 2.8 MPa. The concentration of the components in the dry gas mixture, % vol.: CO₂ – 17.36; CO – 0.5; H₂ – 61.64; CH₄ – 0.3; N₂ – 19.95; Ar – 0.25.

The concentration of CO₂ at the outlet, % vol.: after "rough" purification was unknown and is selected by multivariate calculation – 5.64; after "fine" purification is 0.01.

This algorithm can be used to analyze the performance of existing plants, and will also be useful for students' learning the design of process gas purification schemes.

Keywords: process gas, carbon oxide (IV), monoethanolamine, kinetics and thermodynamics of absorption, plate absorber.

УДК 676.24

[0000-0002-5081-7727] **В. А. Осика**, д.т.н., доцент,
[0000-0001-6205-6120] **Л. А. Коптюх**, д.т.н., професор,
[0000-0001-6498-9047] **В. О. Комаха**, к.т.н.
[0000-0003-0312-890X] **О. С. Шульга**, к.т.н.

Київський національний торговельно-економічний університет
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна

ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ПАПЕРУ-ОСНОВИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДОЖИРОНЕПРОНИКНИХ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Стаття присвячена розробленню та реалізації концепції формування якості паперу-основи для виготовлення вологомісних водожиронепроникних паперових пакувальних матеріалів різного цільового призначення із заданим рівнем бар'єрних та захисних властивостей, яка полягає у створенні високоцільної і зімкнутої структури пакувального паперу із заданим опором проникненню жиру та води. Проведено комплексні дослідження впливу виду целюлози, ступеня помелу целюлозного волокна, складу і структури паперу-основи на вологомісність, водонепроникність та жиронепроникність паперових пакувальних матеріалів. Встановлено, що найбільш ефективною волокнистою сировиною для виробництва паперу-основи для вологомісних водожиронепроникних пакувальних матеріалів є сульфатна білена і небілена целюлоза із хвойних порід деревини за ступеня помелу 65-75 °ШР.

Ключові слова: папір-основа, ступінь помелу целюлози, щільність паперу, жиронепроникність, водонепроникність, паперові пакувальні матеріали.

Постановка проблеми. Для упакування жировмісної продукції застосовують паперові пакувальні матеріали, що відзначаються високим комплексом бар'єрних властивостей і захищають її від контакту з киснем повітря. При цьому вони повинні бути мінімально проникні для ультрафіолетової частини спектра сонячного випромінювання.

Такі вимоги до пакувальних матеріалів пояснюються тим, що під час зберігання продукції з високим вмістом жирів спостерігається поступове зниження їхньої якості через перебіг біологічних і хімічних процесів. Крім цього, можуть мати місце процеси самоокиснення жирів, що призводить до деструкції зі складним ланцюгом реакцій, в результаті яких у складі продукту утворюються альдегіди, кетони, вільні жирні кислоти.

Таким чином забезпечення бар'єрних властивостей паперових пакувальних матеріалів, забезпечення їх непрозорості та жиронепроникності відіграють вирішальне значення в пакуванні жировмісних продуктів. Запропоновано досягнення високого рівня бар'єрних властивостей та механічної міцності за рахунок керованого регулювання структури паперу-основи та оброблення її поверхні речовинами, що забезпечують опір проникненню жиру та води. Пошук оптимальних матеріалів

для виготовлення паперу-основи водожиронепроникних матеріалів зумовлює необхідність вивчення паперотвірних властивостей найбільш поширених видів целюлози із різним ступенем розмелювання.

Аналіз останніх джерел досліджень і публікацій. Структура паперу являє собою набір хаотично орієнтованих у просторі целюлозних волокон, міцність та бар'єрні властивості якого забезпечуються тільки безпосередніми зв'язками волокон між собою [1–3]. Проведені дослідження показали, що для забезпечення низької водо- та повітропроникності паперу процес розмелювання целюлози слід проводити до досягнення глибокого ступеня розроблення волокна і незначного його укорочення [4, 5].

Водонепроникність можна підвищити шляхом збільшення щільності паперу [6–9]. Однак підвищення щільності та зниження загальної пористості не завжди супроводжуються зростанням показників водонепроникності, жиронепроникності та вологомісності [10–14]. Папір-основа для виготовлення водожиронепроникних пакувальних матеріалів має відрізнятися підвищеними показниками непроникності, що може бути досягнуто, у першу чергу, шляхом високого ступеня розмелювання і фібрилювання волокна паперової

маси, в результаті чого волокна створюють драглисту консистенцію, а також за рахунок додаткового ущільнення композиції паперового полотна.

Основа для паперового пакувального матеріалу повинна мати мікропористі властивості для забезпечення взаємодії із речовинами, що підвищують водожиронепроникність та інші бар'єрні властивості [15, 16]. Крім того, розподіл пор повинен бути однорідним та рівномірним по всій товщі паперового полотна, що гарантує відповідні міцнісні властивості [17–19].

Існує ряд факторів, які сприяють підвищенню вологоміцності та водожиронепроникності паперу, а саме [3, 20]: якість паперової маси для виготовлення паперу, що, в свою чергу, оцінюється ступенем помелу целюлозного волокна та його розмірами, ступенем гідратації та фібрилювання під час розмелювання без надмірного укорочення; умови формування паперового полотна; властивості паперу-основи; реакційна здатність поверхні та наявність активних гідроксильних груп целюлозних волокон, що можуть вступати у взаємодію з компонентами складу для надання водонепроникності та вологоміцності.

Мета дослідження. Метою дослідження є виявлення закономірностей та встановлення оптимальних параметрів виготовлення паперу-основи для водонепроникних та жиронепроникних паперових пакувальних матеріалів.

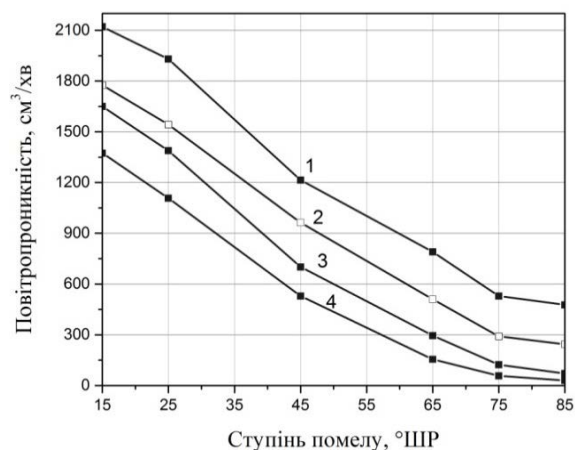
Матеріали і методи дослідження. В дослідженні використовували сульфатну небілену целюлозу хвойних порід деревини марки НС-2 виробництва АТ «Балтійська целюлоза» (Росія) та листяних порід деревини марки НС-3 виробництва АТ «Світлогорський целюлозно-картонний комбінат» (Білорусь).

Волокнисті напівфабрикати піддавали розпуску та розмелюванню до необхідного ступеня помелу (25–85°ШР) в присутності води в лабораторному ролі VALLEY за швидкості барабана 500 об/хв. Ступінь помелу контролювали на приладі Шоппер-Ріглера за стандартною методикою [21]. Дослідні зразки паперу готували за допомогою листовиливного лабораторного приладу із комбінованою сушильною камерою Rapid Kothern.

Виклад основного матеріалу дослідження. З метою виявлення оптимального ступеня помелу різних видів целюлози та встановлення впливу зазначеного показника

на властивості матеріалу були виконані дослідження зразків паперу із сульфатної листяної біленої, сульфитної хвойної біленої, сульфатної хвойної біленої і небіленої видів целюлози із ступенем помелу 15, 25, 45, 65, 75 і 85 °ШР. Виготовлені зразки паперу досліджували за основними характеристиками, що забезпечують вимоги до пакування продукції з високим вмістом води та жиру.

Наведені залежності свідчать, що з підвищенням ступеня помелу целюлозного волокна в усіх зразках має місце зниження показника повітропроникності (рисунк 1).



1 – сульфатна листяна білена; 2 – сульфитна хвойна білена; 3 – сульфатна хвойна білена; 4 – сульфатна хвойна небілена

Рисунок 1 – Вплив ступеня помелу на повітропроникність паперу із різних видів целюлози

Підвищений опір проникненню повітря забезпечується завдяки високій зімкнутості поверхні паперу, отриманої за рахунок застосування для його виготовлення високофібрильованої і гідратованої у процесі розмелювання волокнистої маси зі ступенем помелу 65–75 ШР.

Слід зазначити, що характер ступеневого зниження повітропроникності подібний як для листяної, так і для хвойної видів целюлози. Однак композиція паперу із листяної целюлози за усіх досліджуваних ступенів помелу має вищу проникність відносно повітря, при цьому абсолютні показники повітропроникності знижуються з 2121 см³/хв для нерозмеленої целюлози (15°ШР) до 477 см³/хв (ступінь помелу – 85°ШР).

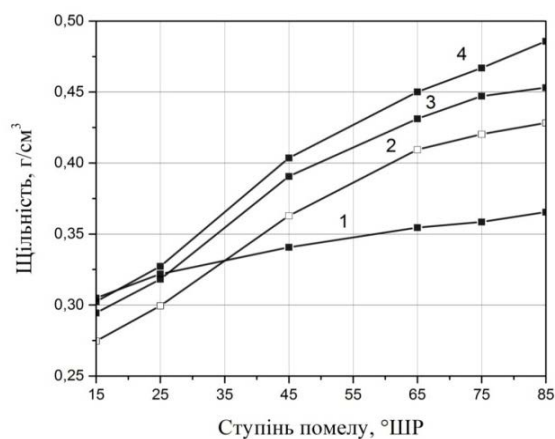
Папір із хвойних видів целюлози відрізняється нижчою повітропроникністю порів-

няно з папером із листяної за усіх досліджуваних ступенів помелу.

За ступенем зменшення показника повітропроникності (за максимального ступеня помелу – 85°ШР порівняно з нерозмеленим целюлозним волокном – 15°ШР) досліджувані зразки паперу розташовуються в ряд: сульфатна листяна білена (22,5 % від вихідного) – сульфатна хвойна білена (13 %) – сульфатна хвойна небілена (4,3 %) – сульфатна хвойна небілена (2,11 %).

Наведені дані свідчать про кращу здатність сульфатної біленої та небіленої целюлози із хвойних порід деревини до розмелювання та утворення менш полідисперсного волокна.

Висока якість паперової маси, ступінь розроблення і однорідність фібрильованих целюлозних волокон сприяють підвищенню щільності виготовленого з неї паперу (рисунок 2).



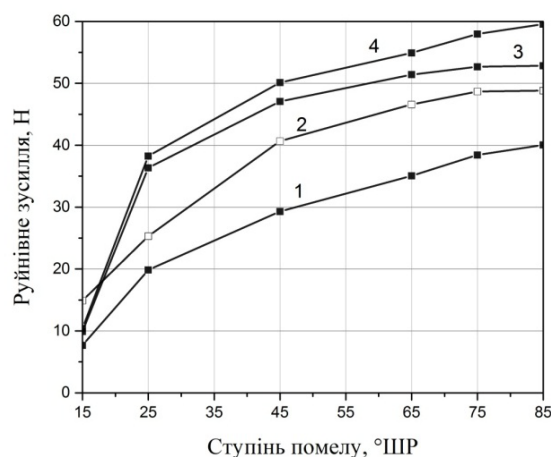
1 – сульфатна листяна білена; 2 – сульфатна хвойна білена; 3 – сульфатна хвойна білена; 4 – сульфатна хвойна небілена

Рисунок 2 – Вплив ступеня помелу на щільність паперу з різних видів целюлози

Однак слід зазначити, що практично за однакової щільності зразків паперу із нерозмеленої целюлози (15°ШР) з підвищенням ступеня помелу волокна зростання значення показника щільності паперу із біленої та небіленої сульфатної целюлози хвойних порід деревини відбувається інтенсивніше і досягає більшого абсолютного значення – 0,45 та 0,48 г/см³ відповідно. Найменшим показником щільності за максимального ступеня помелу характеризується папір із сульфатної листяної біленої целюлози – 0,36 г/см³. Проміжне місце з показником щільності – 0,43 г/см³ при зазначеному ступені помелу займає папір із сульфатної хвойної біленої целюлози. Це пояснюється тим, що досліджувані волокна целюлози

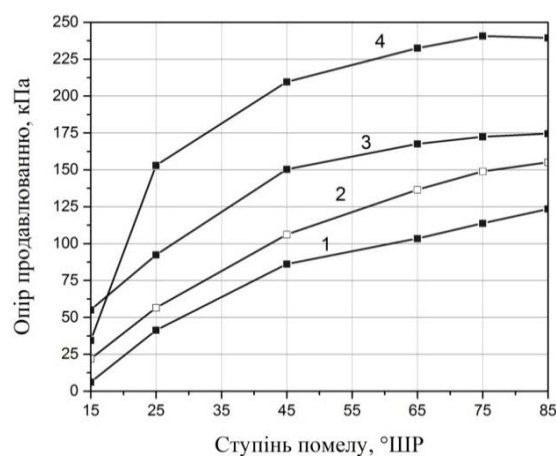
відрізняються своєю морфологічною будовою, розмірами за довжиною та шириною, міцністю, наявністю пор і капілярів та відношенням до розмелювання і фібрилювання.

Зі зростанням щільності паперу має місце підвищення основних показників його механічної міцності: руйнівного зусилля (рисунок 3) та опору продавлюванню (рисунок 4).



1 – сульфатна листяна білена; 2 – сульфатна хвойна білена; 3 – сульфатна хвойна білена; 4 – сульфатна хвойна небілена

Рисунок 3 – Вплив ступеня помелу на руйнівне зусилля паперу з різних видів целюлози



1 – сульфатна листяна білена; 2 – сульфатна хвойна білена; 3 – сульфатна хвойна білена; 4 – сульфатна хвойна небілена

Рисунок 4 – Вплив ступеня помелу на опір продавлюванню паперу з різних видів целюлози

Наведені залежності свідчать про те, що зі зростанням ступеня помелу целюлози – як біленої, так і небіленої – показники руйнівного зусилля та опору продавлюванню паперу зростають по затухаючій кривій з досягненням кращих результатів за ступеня помелу

75–85°ШР. Така зміна міцнісних властивостей паперу обумовлюється впливом основних факторів: розвиток міжволоконних сил зв'язків та укорочення целюлозних волокон у процесі розмелювання.

Це можна пояснити таким чином. Як відомо, міцність паперу складається з двох складових – міцності самих волокон і міцності міжволоконних зв'язків. Останній фактор прямо пов'язаний із площею контакту між волокнами під час формування паперу-основи. Саме завдяки збільшенню площі контакту між волокнами за підвищення ступеня помелу целюлози зростає міцність виготовленого з неї паперу.

На перших етапах розмелювання відбувається більш значне фібрилювання целюлозного волокна і, як наслідок, зростання міжволоконних сил зв'язку між ними, що сприяє підвищенню показників руйнівного зусилля і абсолютного опору продавлюванню паперу. Подальше підвищення ступеня помелу викликає укорочення волокон целюлози та їхнє ослаблення в результаті механічної дії на них ножів розмелювального обладнання.

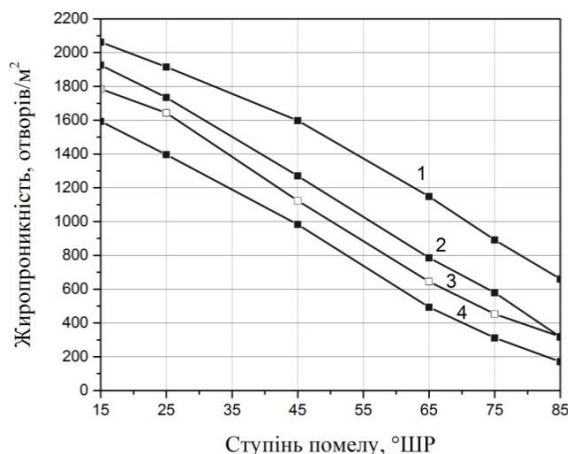
Такі зміни міцнісних властивостей відзначені для паперу, виготовленого із сульфатної біленої целюлози з хвойних порід деревини. Вищі значення досліджуваних показників має папір на основі небіленої сульфатної хвойної целюлози. Це можна пояснити вищим значенням ступеня полімеризації волокон небіленої целюлози, меншим їх руйнуванням порівняно з білою целюлозою, підвищенням (до 8–10 %) вмістом геміцелюлози, яка сприяє кращій гідратації волокон під час розмелювання, утворенню зв'язків між ними та збільшенню міцності міжволоконних зв'язків.

У процесі вибілювання сульфатної целюлози відбувається дегідратація целюлози та геміцелюлози, розрив молекулярного ланцюга з утворенням низькомолекулярних продуктів деструкції, які не видаляються під час промивання водою, і значне зниження в'язкості целюлози у міру видалення із неї лігніну.

Зазначені процеси позитивно впливають на здатність розробленої і фібрильованої маси целюлозних волокон формувати папір із підвищеним опором проходженню жиру (рисунк 5).

Встановлено, що вищий опір проникненню жиру має папір, який за рівних інших умов має вищу щільність. Так, зразки паперу, отримані із сульфатної біленої і небіленої целюлози, за ступеня помелу 75°ШР після вили-

вання мають щільність 0,45 і 0,48 г/см³ і характеризуються найнижчою жиропроникністю серед досліджуваних зразків – 453 і 311 отворів/м² відповідно. Слід зазначити також, що повітропроникність, яка є опосередкованим показником, що характеризує бар'єрні властивості паперу (газо-, водо-, жиронепроникність), зі зростанням щільності також знижується.



1 – сульфатна листяна білена; 2 – сульфатна хвойна білена; 3 – сульфатна хвойна небілена; 4 – сульфатна хвойна небілена

Рисунок 5 – Вплив ступеня помелу на жиропроникність паперу із різних видів целюлози

Висновки з дослідження і перспективи подальшого розвитку у цьому напрямі. Наведені результати дають підставу констатувати, що найбільш придатними видами целюлози для виготовлення паперу-основи пакувального матеріалу з високим опором проникненню жиру є сульфатна білена та небілена целюлоза із хвойних порід деревини. Папір, отриманий із зазначених видів целюлози, характеризується кращими показниками механічних та бар'єрних властивостей порівняно з папером із сульфатної хвойної та сульфатної листяної видів целюлози за однакового ступеня помелу.

Наведені залежності свідчать про те, що з підвищенням ступеня помелу целюлозного волокна і щільності паперу знижуються показники його пористості. Однак розмелювання целюлозного волокна вище 75°ШР не сприяє значному зростанню механічної міцності паперу. Це відбувається за рахунок зменшення міцності целюлозного волокна внаслідок розпушування структури та його укорочення. Крім того, процес такого помелу є довготривалим та більш енергозатратним.

Список літератури

- [1] П. С. Примаков, та В. А. Барабаш. *Технологія паперу і картону*. Київ: ЕКМО, 2008.
- [2] Д. М. Фляте, *Бумагообразующие свойства волокнистых материалов*. Москва: Лесная промышленность, 1990.
- [3] В. А. Осика, та Л. А. Коптюх, *Паперові пакувальні матеріали: монографія*. Київ: КНТЕУ, 2018.
- [4] А. В. Вураско, и Е. И. Фролова, "Влияние степени помола на сорбционные свойства целлюлозы из недревесного растительного сырья", *Леса России и хозяйство в них*, с. 123-126, 2013.
- [5] Л. А. Коптюх, "Разработка и организация производства жиронепроницаемой и влагонепроницаемой упаковки", *Целлюлоза. Бумага. Картон*, № 11–12, с. 28-30, 1997.
- [6] И. И. Карпунин, В. В. Кузьмич, и Т. Ф. Балабанова, "Технологические режимы переработки растительного сырья для производства упаковки", *Наука и техника*, № 3, с. 34-38, 2011.
- [7] А. В. Кулешов, и А. С. Смолин, "Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон", *Химия растительного сырья*, № 2, с. 110-112, 2008.
- [8] М. В. Мирзаева, и Х. А. Бабаханова, "Факторы, влияющие на специфические свойства бумаги конкретного назначения", *Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела*, № 2, с. 13-17, 2013.
- [9] О. А. Мишурина и др. "Анализ влияния качества целлюлозного сырья на прочностные и сорбционные свойства упаковочных видов картона", *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, № 1, с. 9-13, 2017.
- [10] H. T. Sahin, and M. B. Arslan, "A study on physical and chemical properties of cellulose paper immerse din various solvent mixtures", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 9, iss. 1, pp. 78-88, 2008.
- [11] D. Akuzova, F. Brummer, and T. Vladkova, "Some possibilities to reduce the biofilm formation on transparent siloxane coatings", *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, vol. 104, pp. 303-310, 2013.
- [12] V. V. Gorazdova, E. V. Dernova, D. A. Dul'kin, and E. O. Okulova, "The effect of fiber brushing and shortening when beating on the strength, deformation and fracture toughness properties of cellulosic materials", *Lesnoy Zhurnal-Forestry Journal*, no. 2, pp. 109-121, 2018.
- [13] W. W. Sampson, "Materials properties of paper as influenced by its fibrous architecture", *International Materials Reviews*, vol. 54, no. 3, pp. 134–156, 2009.
- [14] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka, "Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interaction sin wood pyrolysis at gasification temperature", *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 80, no. 1, p. 118-125, 2007.
- [15] M. Vaha-Nissi, T. Lappalainen, and K. Salminen, "The wet strength of water- and foam-laid cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin", *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 33, no. 3, pp. 496-502, 2018.
- [16] D. Yang, T. C. Stimpson, J. Soucy, A. Esser, and R. H. Pelton, "Increasing wet adhesion between cellulose surfaces with polyvinylamine", *Cellulose*, vol. 26, no. 1, pp. 341-353, 2019.
- [17] Э. Р. Муллина, и др. "Исследование влияния химического состава целлюлозы на физико-механические свойства бумаги", *Современные наукоемкие технологии*, № 9, с. 32-38, 2015.
- [18] S. Iwamoto, K. Abe, and H. Yano, "The effect of hemicellulose son wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics", *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 3, pp. 1022-1026, 2008.
- [19] H. Yang, et al., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and ligninpyrolysis", *Fuel*, vol. 86, no. 12-13, pp. 1781-1788, 2007.
- [20] В. Осика, Л. Коптюх, В. Комаха, О. Шульга, та К. Мостика, "Паперотвірні властивості целюлози різних видів та ступенів помелу", *Технічні науки та технології*, № 1 (15), с. 227-234, 2019.
- [21] *Целлюлоза. Готовання лабораторних листів для фізичних випробувань. Ч. 2. Метод із застосуванням апарату Ранд-Кеттена (ISO 5269-2:2004, IDT):* ДСТУ ISO 5269-2:2015. [Чинний від 2016-01-01]. Київ: Держспоживстандарт України, 2015. (Національний стандарт України).

References

- [1] P. S. Prymakov, and V. F. Barabash, *Technology of paper and cardboard*. Kyiv: EK-MO, 2008 [in Ukrainian].
- [2] D. M. Fliate, *Paper-forming properties of fibrous materials*. Moscow: Lesnaia promyshlennost, 1990 [in Russian].
- [3] V. A. Osyka, and L. A. Koptiukh, *Paper packaging materials*. Kyiv: KNUTE, 2018 [in Ukrainian].
- [4] A. V. Vurasko, and E. Y. Frolova, "The influence of the degree of grinding on the sorption properties of cellulose from non-wood plant materials", *Lesn Rossii i khoziaistvo v nikh*, vol. 1, pp. 123-126, 2013 [in Russian].
- [5] L. A. Koptiukh, "Development and organization of production of greaseproof and moisture-proof packaging paper", *Tcelluloza. Bumaga. Karton*, vol. 11-12, pp. 28-30 1997 [in Russian].
- [6] I. I. Karpunin, V. V. Kuzmych, and T. F. Balabanova, "Technological modes of processing vegetable raw materials for the production of packaging", *Nauka i tekhnika*, vol. 3, pp. 34-38, 2011 [in Russian].
- [7] A. V. Kuleshov, and A. S. Smolyn, "Paper-forming properties of secondary plant fibers", *Khimiia rastitelnogo syria*, vol. 2, pp. 110-112, 2008 [in Russian].
- [8] M. V. Mirzaeva, and Kh. A. Babakhanova, "Factors affecting the specific properties of a paper of a specific purpose", *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy poligrafii i izdatelskogo dela*, vol. 2, pp. 13-17, 2013 [in Russian].
- [9] O. A. Mishurina, et al., "Analysis of the influence of the quality of cellulosic raw materials on the strength and sorption properties of packaging types of cardboard", *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*, vol. 1, pp. 9-13, 2017 [in Russian].
- [10] H. T. Sahin, and M. B. Arslan, "A study on physical and chemical properties of cellulose paper immerse dinvarious solvent mixtures", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 9 (1), pp. 78-88, 2008.
- [11] D. Akuzova, F. Brummer, and T. Vladkova, "Some possibilities to reduce the biofilm formation on transparent siloxane coatings", *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, vol. 104, pp. 303-310, 2013.
- [12] V. V. Gorazdova, E. V. Dernova, D. A. Dul'kin, and E. O. Okulova, "The effect of fiber brushing and shortening when beating on the strength, deformation and fracture toughness properties of cellulosic materials", *Lesnoy Zhurnal-Forestry Journal*, vol. 2, pp. 109-121, 2018.
- [13] W. W. Sampson, "Materials properties of paper as influenced by its fibrous architecture", *International Materials Reviews*, vol. 54 (3), pp. 134-156, 2009.
- [14] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka, "Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interaction sin wood pyrolysis at gasification temperature", *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 1 (80), pp. 118-125, 2007.
- [15] M. Vaha-Nissi, T. Lappalainen, and K. Salminen, "The wet strength of water-and foam-laid cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin", *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 33, no 3, pp. 496-502, 2018.
- [16] D. Yang, T. C. Stimpson, J. Soucy, A. Esser, and R. H. Pelton, "Increasing wet adhesion between cellulose surfaces with polyvinylamine", *Cellulose*, vol. 26, no. 1, pp. 341-353, 2019.
- [17] E. R. Mullina, et al., "Study of the influence of chemical composition of cellulose on physical and mechanical properties of paper", *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*, vol. 9, pp. 32-38, 2015 [in Russian].
- [18] S. Iwamoto, K. Abe, and H. Yano, "The effect of hemicellulose son wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics", *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 3, pp. 1022-1026, 2008.
- [19] H. Yang, et al., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and ligninpyrolysis", *Fuel*, vol. 86, no. 12-13, pp. 1781-1788, 2007.
- [20] V. Osyka, L. Koptiukh, V. Komakha, O. Shulha, and K. Mostyka, "Paper-forming properties of cellulose of different types and degrees of grinding", *Tekhnichni nauky ta tekhnolohii*, vol. 1 (15), pp. 227-234, 2019 [in Ukrainian].
- [21] *Cellulose. Preparing of laboratory lists for physical tests. Part 2. Metod with the use of Rapid-Ketten apparatus (ISO 5269-2:2004, IDT): DSTU ISO 5269-2:2015*. [Effective from 2016-01-01]. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2015. (Natsionalnyi standart Ukrainy).

V. A. Osyka, D. Tech. Sc., associate professor,

L. A. Koptiukh, D. Tech. Sc., professor,

V. O. Komakha, Ph. D.,

e-mail: v.komakha@knteu.kiev.ua

O. S. Shulga, Ph. D.

Kyiv National University of Trade and Economics,

Kioto str., 19, Kyiv, 02156, Ukraine

BASE PAPER QUALITY FORMATION FOR MANUFACTURE OF WATER-RESISTANT PACKAGING MATERIALS

Introduction. The article is devoted to the development and implementation of the concept of paper base quality formation for the manufacture of moistureproof grease- and waterproof paper packaging materials for various purposes with a controlled level of barrier and protective properties, which consists in the creation of high-density and closed structure of packaging paper with the given grease and water resistance. Comprehensive studies of the influence of cellulose type, the degree of grinding of cellulose fiber, the composition and structure of the base paper on the moisture, water and grease resistance of paper packaging materials. It is established that sulfate bleached and unbleached pulp from coniferous wood at a grinding rate of 65-75°SR is the most effective fibrous raw material for the production of base paper for moisture-proof water-proof packaging materials.

The aim of the work. The purpose of the study is to identify patterns and establish optimal parameters for the manufacture of base paper for waterproof and greaseproof paper packaging materials.

Research methods. In the study sulfate unbleached cellulose of coniferous wood of the NS-2 brand of production of JSC Baltic Cellulose (Russia) and hardwood of the brand of NS-3 production of JSC Svetlogorsk Pulp and Cardboard Mill (Belarus) were used. Fibrous semi-finished products were subjected to dissolution and milling to the required degree of grinding (25-85 °C) in the presence of water in the laboratory role of VALLEY at a drum speed of 500 rpm. The degree of grinding was monitored on a Shopper-Riegler apparatus according to the standard method [30]. The paper samples were prepared using a sheet-fed laboratory instrument with a Rapid Kothen Combined Dryer.

Problem formulation. To pack fatty products, paper packaging materials are used that have high barrier properties and protect it from contact with oxygen. It is proposed to achieve a high level of barrier properties and mechanical strength due to controlled regulation of base paper structure and treatment of its surface with substances that provide grease and water resistance.

Description of the main material of the article. Paper samples were examined for basic characteristics that meet the requirements for packaging products with high water and grease content. The increased air resistance is ensured due to high closure of the paper surface obtained by using for its manufacture of highly fibrillated and hydrated in the process of grinding fibrous mass with a degree of grinding 65-75°SR.

High quality pulp, the degree of development and homogeneity of fibrillated cellulose fibers increase the density of produced paper. Higher degree of fiber milling given more good value of the density of paper from bleached and unbleached sulfate cellulose of coniferous wood is more intense and reaches a greater absolute value – 0.45 and 0.48 g/cm³, respectively. With the increase of paper density, there is an increase in the main indicators of its mechanical strength: destructive force and resistance to stranding.

Paper samples obtained from sulfur bleached and unbleached pulp at a grinding rate of 75°SR after pouring have a density of 0.45 and 0.48 g/cm³ and are characterized by the lowest grease permeability among the tested samples – 453 and 311 holes/m², respectively.

Conclusions and recommendations. It is established that sulfate bleached and unbleached pulp from coniferous wood at a grinding rate of 65-75°SR is the most effective fibrous raw material for the production of base paper for moistureproof grease and waterproof packaging materials.

Keywords: base paper, cellulose grinding degree, paper density, greaseproofness, waterproofness, paper packaging materials.

УДК 628.542.61

[0000-0002-9795-7110] **И. В. Косогина**¹, к.т.н., доцент,
e-mail: kosoginairyna@gmail.com

[0000-0003-0693-865X] **Н. А. Клименко**², д.х.н., профессор,

Л. А. Савчина², к.х.н., старший научный сотрудник,

[0000-0002-2805-7821] **С. А. Кирий**¹, ассистент,

[0000-0002-8775-2744] **И. М. Астрелин**¹, д.т.н., профессор,

Е. А. Самсоны-Тодорова², к.т.н., научный сотрудник

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр-т Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина

²Институт коллоидной химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины,
б-р Академика Вернадского, 42, г. Киев, 03142, Украина

СОРБЦИЯ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИОНОВ МЕДИ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Исследован процесс сорбции сульфаниловой кислоты и ионов меди модифицированным и немодифицированным активированным углем Filtrasorb 300 (AV F300). Определены структурно-сорбционные характеристики исследованных материалов: статическая обменная катионная и анионная емкости и количество поверхностных групп (карбоксильные, лактонные, фенольные). Показан положительный эффект модификации активированного угля оксидами металлов, полученными в результате кислотно-термической обработки «красного шлама». Наличие отрицательно заряженных активных центров на поверхности модифицированного активированного угля позволяет повысить на 59 % величину адсорбции сульфаниловой кислоты за счет взаимодействия поверхности материала с аминогруппой кислоты при отсутствии ионов меди в растворе, что на 24 % больше, чем на АВ F300. Одновременное присутствие ионов меди и сульфаниловой кислоты уменьшает их адсорбцию на модифицированном сорбенте в результате блокировки активных групп и снижения электростатического взаимодействия. Установлено, что при низких значениях pH среды имеет место, вероятнее всего, комплексобразование ионов меди с молекулой сульфаниловой кислоты по группе $-NH_2$, при условии значительного превышения содержания ионов меди в растворе. Подтверждена возможность использования модифицированного оксидами металлов активированного угля марки Filtrasorb 300 для извлечения из воды сульфаниловой кислоты и ионов меди.

Ключевые слова: сорбция, модифицированный активированный уголь, структурно-сорбционные характеристики, сульфаниловая кислота, ионы меди, водоочистка.

Введение. Традиционные технологии очистки воды от мультикомпонентных загрязнителей включают химическое осаждение, окисление повышенной эффективности, биологическую очистку, мембранное фильтрование и адсорбцию [1-2]. Среди этих методов адсорбция как наиболее эффективная и экономичная технология имеет широкое применение для удаления многочисленных загрязнений в практике очистки сточных вод. Обзор последних публикаций показывает, что одновременному удалению из воды органических загрязнений и ионов тяжелых металлов уделяется много внимания. Основной акцент в этих публикациях сделан на использовании в качестве сорбентов специально синтезированных хелатообразующих и ионообменных смол.

В ряде случаев при одновременной или последовательной адсорбции проявлялся эффект синергизма удаления органического загрязнения и ионов тяжелых металлов [3]. Отмечено значительное усиление адсорбции тетрациклина в присутствии Cu^{2+} вследствие образования третичного поверхностного комплекса [сорбент – Cu^{2+} – тетрациклин]. Образование этого комплекса усилило также адсорбцию и ионов Cu^{2+} . В качестве сорбента был использован бифункциональный сорбент, обладающий катионообменной емкостью и поверхностью 394 м²/г. Увеличение pH приводило к увеличению сорбции Cu^{2+} , в то время как адсорбированное количество тетрациклина увеличивалось лишь в диапазоне pH от 2 до 3 и уменьшалось при дальнейшем повышении pH.

Однако, как показано в [4], на другом сорбенте – хелатообразующей смоле (R-AC), содержащей бифункциональные группы (амино- и карбоксигруппы), адсорбция тетрациклина увеличивалась в присутствии Cu^{2+} в 13 раз по сравнению с системой без меди, в то время как извлечение Cu^{2+} иногда (редко) уменьшалось в присутствии тетрациклина. Это, по мнению авторов статьи, обусловлено разрушением комплексных связей, которые включали комплексы $[\text{Cu} - \text{тетрациклин}]$ и $[\text{смола} - \text{Cu}]$, связывающих тетрациклин.

Высокий эффект совместного удаления Cu^{2+} и *n*-нитрофенола был получен на синтезированной полиаминной хелатообразующей смоле. Показано, что *n*-нитрофенол адсорбировался как на гидрофобных, так и на гидрофильных адсорбционных центрах, в то время как Cu^{2+} взаимодействовал только с гидрофильными аминогруппами. Адсорбция *n*-нитрофенола подавлялась в присутствии Cu^{2+} вследствие селективной избирательности и конкуренции. С другой стороны, присутствие *n*-нитрофенола усиливало адсорбцию Cu^{2+} более, чем на 7 %, что было связано с размещением *n*-нитрофенола на гидрофобной поверхности. В этом случае гидроксильные группы *n*-нитрофенола, обращенные в объем раствора, обеспечивали новые места для координатии с Cu^{2+} [5].

Эффект синергизма при адсорбции тетрациклина и меди получен при использовании мезопористого силикагеля, функционализированного диаминогруппами и Fe(III). Увеличение адсорбции тетрациклина (ТЦ) и Cu(II) исследователи объяснили образованием комплекса ТЦ – Cu(II) с более сильным родством адсорбента к комплексу, чем к ТЦ и Cu(II) отдельно [5].

При адсорбции фенола и ионов Cu^{2+} из смешанного раствора методом фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что ионы меди были первоначально адсорбированы на поверхности пористого сорбента (модифицированный карбоновой кислотой полицидильный метакрилат). Затем обогащенная ионами поверхность раздела была более выгодной для адсорбции фенола, т.е. ионы меди играли важную роль в усилении адсорбционной способности сорбента по фенолу [6].

При исследовании совместной адсорбции атенолола и меди на катионообменной смоле было установлено, что в смешанном растворе адсорбция атенолола была подавле-

на вследствие прямой конкуренции со стороны карбоксильных групп за адсорбционные места для Cu^{2+} . В то же время адсорбция Cu^{2+} усиливалась вследствие образования поверхностных комплексов. Как амино-, так и гидроксильные группы адсорбированного атенолола могут образовывать поверхностные комплексы с Cu^{2+} [7].

Применение АУ для очистки природных и сточных вод обусловлено высокой избирательностью адсорбции органических соединений углем. Однако, в сточных водах различного происхождения одновременно с органикой возможно наличие ионов цветных металлов, которые могут конкурировать с органическими загрязнениями, большая часть которых представляет собой слабые электролиты.

Большинство имеющихся на рынке активированных углей (АУ) являются слабокислотными или слабоосновными с небольшой общей обменной емкостью (0,6-0,8 мг-экв/г) и невысоким содержанием поверхностных групп. Для обеспечения возможности извлечения из воды ионов цветных металлов и диссоциирующих органических электролитов целесообразно использовать модифицирование АУ с целью увеличения обменной емкости.

В соответствии с [8] техника модификации АУ имеет три основных направления: химическая, физическая и биологическая модификации. Химическая активация в ряде случаев приводит к образованию функциональных групп на поверхности угля, которые обуславливают извлечение ионов металлов из воды [9]. В результате модифицирования АУ оксидами железа увеличивается основность поверхности сорбента и повышается эффективность удаления из воды производных бензола [10].

Влияние кислородсодержащих поверхностных функциональных групп активированного угля на адсорбцию из растворов систематически исследовано только для адсорбции электролитов, т.е., когда причиной адсорбции являются ионообменные или электрохимические процессы. Практически отсутствуют работы, посвященные исследованию степени участия поверхностных групп при одновременной адсорбции органических слабых электролитов и ионов металлов на модифицированных углеродных сорбентах.

Таким образом, краткий анализ приведенных работ по одновременному извлечению из воды органических веществ и ионов

цветных металлов показывает, что основное внимание уделено использованию специфических функционализированных сорбентов. При этом при совместном присутствии органических соединений и ионов тяжелых металлов может иметь место как синергический эффект, так и подавление сорбции одного из компонентов. Вопросам использования активированных углей для эффективного извлечения из воды смеси указанных примесей уделено гораздо меньше внимания. Тем не менее, в ряде работ показано, что изменение поверхности АУ путем увеличения количества поверхностных функциональных групп является приемлемым методом повышения эффективности адсорбционных свойств АУ по отношению к ионам цветных металлов [11]. Во многих работах отмечено, что введение кислородсодержащих функциональных групп значительно улучшило адсорбционную способность АУ к металлам вследствие увеличения сил электростатического взаимодействия с ионами тяжелых металлов [12].

В работе [13] установлено, что модифицированный АУ проявляет хорошую адсорбционную способность при адсорбции из водных растворов как относительно органических веществ (фенола, хлороформа, пиридина, анилина), так и ионов тяжелых металлов. Селективность активированного угля по отношению к ионам металлов может быть повышена за счет его модификации оксидами металлов.

Целью работы было установить возможность использования активированного угля марки Filtrasorb 300, модифицированного оксидами металлов (F300 M), в сравнении с немодифицированным (F300 H) для одновременного извлечения из воды органических соединений и ионов меди. В качестве модификатора был использован раствор хлоридов металлов, полученный кислотнo-термической активацией отходов глиноземных производств «красный шлам».

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования была выбрана сульфаниловая (*n*-аминобензойная) кислота (СК), представляющая собой внутреннюю соль, в которой аминогруппа нейтрализована остатком сульфокислоты, поэтому она не образует солей с минеральными кислотами. Кислотные свойства в сульфаниловой кислоте преобладают над основными.

Выбор в качестве объекта исследования сульфаниловой кислоты обусловлен ее широким использованием в синтезе различных красителей, при синтезе таких фармпрепаратов, как сульфаниламид, альбумид, сульгин, сульфидин, сульфодимезин, сульфазол и др. Таким образом, выяснение специфики поведения СК при глубокой адсорбционной очистке сточных вод позволяет не только оценивать эффективность процесса сорбции СК, но и прогнозировать возможность извлечения препаратов на ее основе. Для выяснения специфики адсорбционного поведения СК на активированном угле при наличии неорганических ионов, которые могут присутствовать в сточных водах, выбраны соли меди, широко используемые при синтезе полиазокрасителей, ариламиновых красителей, азиновых красителей, прямых металлсодержащих азокрасителей и др.

В качестве исходного сорбента использовали активированный уголь Filtrasorb 300 (F 300 H).

Вещество *n*-хлоранилин было использовано как стандартный адсорбтив, отвечающий условиям надежной оценки удельной поверхности углеродных материалов по адсорбции из водных растворов. Ароматические кольца *n*-хлоранилина ориентированы на границе раздела фаз своей плоскостью параллельно углеродной поверхности, так как при этом наибольшее число атомов молекулы адсорбата находится на самом близком расстоянии от поверхности атомов углерода, что отвечает условию максимальной интенсивности дисперсионного взаимодействия, однако группа –NH₂ или, по крайней мере, протон этой группы оттянуты от плоскости вглубь жидкой фазы вследствие сохранения Н–связи с ближайшими молекулами воды. Такая ориентация молекулы *n*-хлоранилина на углеродной поверхности при адсорбции из водного раствора соответствует величине ван-дер-ваальсовой проекции молекулы на плоскость, равной 0,49 нм².

Модификацию АУ оксидами железа проводили по методике, подробно описанной в [14], с некоторыми изменениями: для пропитки угля вместо сульфата железа использовали раствор хлоридов металлов, полученный после обработки отходов глиноземных предприятий соляной кислотой (12-15 %) при температуре ~ 100 °С. Жидкая фаза после обработки отходов глиноземных предприятий соляной кислотой имеет состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1 – Состав жидкой фазы после кислотной обработки отходов глиноземных предприятий – «красного шлама» (КШ)

Элемент	Fe	Al	Ca	Ti	Si	Na	Cr	Zr	V	Mn
Содержание, %	71,25	19,02	2,58	2,48	2,33	0,77	0,55	0,22	0,15	0,13

В состав жидкой фазы после кислотной обработки «красного шлама» входят преимущественно соли трехвалентного железа, алюминия, кальция, титана, кремния.

Структурно-сорбционные параметры угля Filtrasorb 300, модифицированного оксидами металлов (преимущественно Fe_2O_3) (F 300 М), оценивали по адсорбции

n-хлоранилина. Сравнительные данные измерений представлены в таблице 2.

Статические катионо- (КСОЕ) и анионообменную (АСОЕ) емкости и количество поверхностных групп сорбентов определяли по методу Бёма, а точку нулевого заряда (ТНЗ) – в соответствии с методикой, описанной в [15] (таблица 3).

Таблица 2 – Сравнительные данные изменения структурно-сорбционных параметров модифицированного угля Filtrasorb 300 по адсорбции *n*-хлоранилина

Сорбент	a_{∞} , моль/г	V_a , см ³ /г	S_a^* , м ² /г
F 300 Н	4,3	0,47	1270
F 300 М	4,6	0,48	1195

S_a^* – эффективная удельная поверхность сорбента по адсорбции *n*-хлоранилина.

Таблица 3 – Химия поверхности немодифицированного и модифицированного углей Filtrasorb 300

Сорбент	КСОЕ	АСОЕ	Содержание поверхностных групп			Величина рН ТНЗ
			карбоксильные	лактонные	фенольные	
			мг-экв/г			
F 300 Н	0,175	0,375	0,05	0,10	0,025	7,52
F 300 М	0,20	0,50	0,10	0,112	0,10	6,80

Концентрацию сульфаниловой кислоты определяли на дулучевом спектрофотометре Uniko 4802 при длине волны $\lambda=250$ нм и толщине кварцевой кюветы $l=1$ см.

Концентрацию меди определяли фотометрическим методом. В растворах смеси сульфаниловой кислоты и сульфата меди на 1 ммоль СК приходилось 31,4 ммоль CuSO_4 .

Извлечение из воды целевых соединений проводили в статических условиях на немодифицированном и модифицированном сорбентах как из индивидуальных растворов, так и из смесей исследуемых веществ.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции сульфаниловой кислоты на F 300 Н и F 300 М из растворов без CuSO_4 и в присутствии соли меди, на рисунке 2 – изотермы сорбции меди на F 300 Н и F 300 М из растворов CuSO_4 без СК и в присутствии сульфаниловой кислоты.

Обработка представленных экспериментальных данных была проведена в соответствии с моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха. Результаты обработки представлены в таблицах 4, 5.

Таблица 4 – Сорбция сульфаниловой кислоты

Система	Модель Лэнгмюра			Модель Фрейндлиха		
	a_{∞} , моль/г (мг/г)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
F 300 Н	1,14 (197,4)	0,41	0,99	0,55	0,19	0,82
F 300 М	1,81 (313,5)	0,25	0,97	0,45	0,35	0,99
F 300 Н + Cu^{2+}	1,54 (266,7)	0,51	0,99	0,56	0,26	0,88
F 300 М + Cu^{2+}	0,59 (102,2)	2,21	0,99	0,36	0,17	0,89

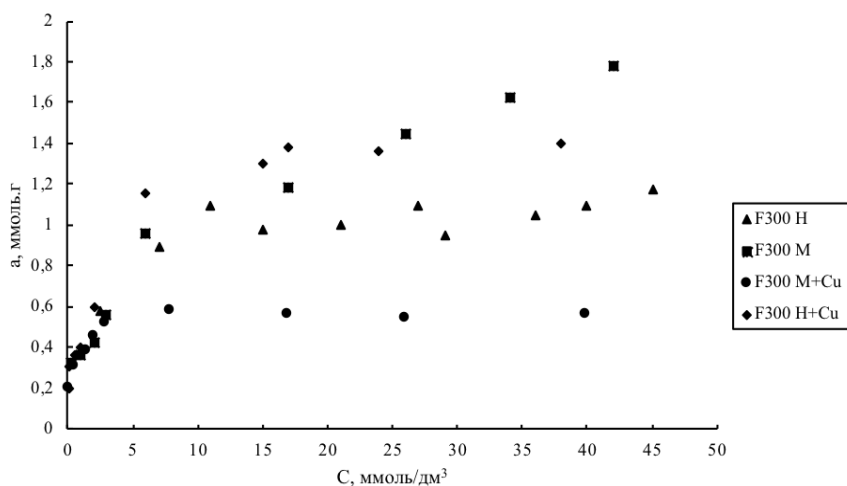


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции сульфаниловой кислоты на F 300 H и F 300 M из растворов без CuSO_4 и в присутствии соли меди

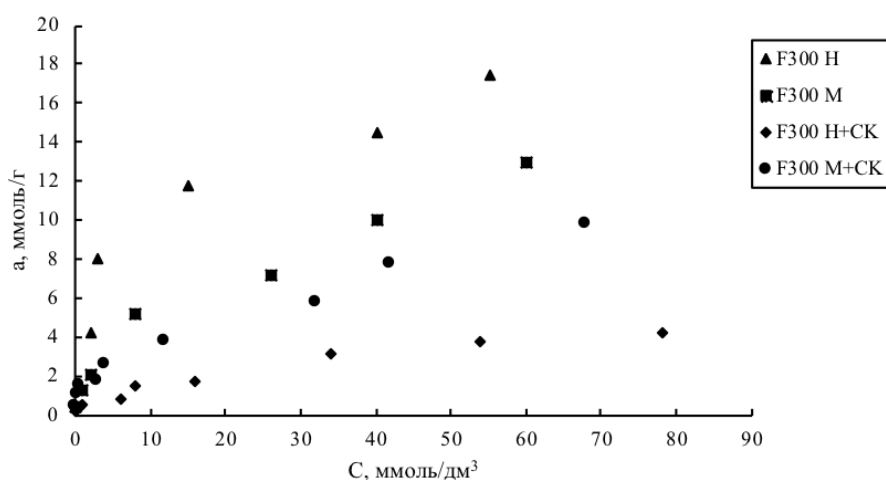


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции меди на F 300 H и F 300 M из растворов CuSO_4 без СК и в присутствии сульфаниловой кислоты

Таблица 5 – Сорбция меди

Система	Модель Лэнгмюра			Модель Фрейндлиха		
	a_{∞} , мг-экв/г (мг/г)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
F 300 H	0,56 (18,4)	0,12	0,99	1,74	0,64	0,91
F 300 M	0,47 (14,9)	0,06	0,91	1,17	0,58	0,92
F 300 H + СК	0,21 (6,7)	0,03	0,92	0,30	0,66	0,98
F 300 M + СК	0,34 (10,7)	0,08	0,91	1,03	0,53	0,99

В таблицах 4, 5 приведены параметры рассмотренных моделей и изменение величины предельной удельной адсорбции a_{∞} в зависимости от типа сорбента и числа компонентов в растворе. Как видно из значений коэффициентов детерминации (среднеквадратичного отклонения) R^2 , обе модели достаточно точно описывают экспериментальные изотермы.

Из таблиц 4, 5 видно, что модификация поверхности F 300 M приводит к существенному повышению величины a_{∞} сульфаниловой кислоты при отсутствии меди (на ~ 59 %) и снижение ее при наличии меди (на ~ 48 %). На немодифицированном сорбенте наличие Cu^{2+} повышает адсорбцию СК на 35 %. В случае сорбции Cu^{2+} как модификация поверхнос-

ти, так и наличие в растворе СК приводит к снижению величины a_{∞} на 19 % и 64 % соответственно.

Для объяснения наблюдаемых явлений целесообразно принять во внимание изменение величин pH в растворах исследуемых систем в различных условиях. Эффективность сорбции СК и меди на модифицированном и немодифицированном сорбентах в значительной мере зависит от величины pH системы, которая связана со степенью диссоциации функциональных групп СК. Характеристические свойства кислот и оснований зависят от донорного или акцепторного характера молекул, количественной мерой которого по отношению к растворителю, принятому за ве-

щество сравнения, является значение константы диссоциации. Диссоциация кислот является, таким образом, источником водородных ионов в растворе. В литературе для сульфаниловой кислоты обычно приводится лишь одно значение константы ионизации, соответствующее ионизации HSO_3 -группы, которая равна $7,6 \cdot 10^{-4}$, а в области низких значений pH наблюдается появление катионов сульфаниловой кислоты в связи с ионизацией NH_2 -группы. Значение $\text{pK}_{\text{и}}^{\text{a}}$ NH_2 -группы сульфаниловой кислоты в среднем равно $0,7 \pm 0,2$.

В таблице 6 представлены данные об изменении величины pH исследованных водных систем, включающих СК, CuSO_4 и АУ.

Таблица 6 – Изменение величины pH в исследованных многокомпонентных водных системах

Система	Величина pH
Дистиллированная вода	6,0
Раствор СК в дистиллированной воде (220 мг/дм^3)	2,86
Раствор CuSO_4 в дистиллированной воде (7 мг/дм^3)	6,41
Раствор СК + CuSO_4	2,90
Дистиллированная вода + F 300 M	5,34
Раствор СК + F 300 M	7,93
Раствор CuSO_4 + F 300 M	4,85
Раствор СК + CuSO_4 + F 300 M	2,95

При величине pH 2,86 в растворе сульфаниловой кислоты обусловлено степень диссоциации сульфогруппы в молекуле СК, которая составляет 50 %.

В системе раствор СК–АУ повышение pH раствора обусловлено взаимодействием катионных функциональных групп поверхности F 300 M с ионами СК по сульфогруппе. В смешанном растворе СК и CuSO_4 при низких значениях pH имеет место, вероятнее всего, комплексообразование ионов меди с молекулой СК по группе – NH_2 , принимая во внимание значительное превышение содержания меди над СК.

При введении в раствор CuSO_4 сорбента pH среды снижается вследствие двух причин: 1) раствор соли слабого основания и сильной кислоты имеет кислую реакцию по причине ее гидролиза; 2) введение в дистиллированную воду сорбента также снижает величину pH (таблица 6).

С учетом вышеизложенного рассмотрим влияние компонентов исследуемых систем на эффективность раздельного и совместного извлечения СК и ионов меди. Суще-

ственное увеличение величины a_{∞} сульфаниловой кислоты на модифицированном АУ обусловлено усилением электростатического взаимодействия в адсорбционном слое. Как видно из таблицы 3, pH точки нулевого заряда угля F 300 M равны 6,8. В растворе с сульфаниловой кислотой в присутствии F 300 M величина pH практически соответствует точке нулевого заряда, что обуславливает снижение вклада электростатического взаимодействия и большей доступности поверхности сорбента для физической адсорбции СК.

При адсорбции СК в присутствии меди на немодифицированном F 300 может иметь место конкуренция за активные отрицательно заряженные центры сорбента между СК (по аминогруппе) и ионами меди, вследствие чего адсорбция СК несколько снижается. Однако при этом наблюдается существенное снижение сорбции меди (на 63,4 %) в присутствии СК. Скорее всего, это обусловлено тем, что при адсорбции СК может иметь место экранирование (перекрытие) части активных центров при ван-дер-ваальсовой адсорбции СК на сорбенте. Это предположение подтверждается

также снижением катионообменной емкости F 300 более, чем в два раза при введении в раствор СК – с 0,58 до 0,21 мг-экв/г.

Модифицирование F 300 Н оксидом железа приводит к некоторому снижению сорбции меди вследствие изменения зарядов активных центров поверхности. Известно, что с уменьшением pH на оксидах амфотерного характера, к которым относится Fe_2O_3 , происходит изменение отрицательного знака заряда поверхности на положительный с переходом через ТНЗ. Сорбция в системе с модифицированным сорбентом из растворов СК и меди приводит к существенному снижению сорбции как первого, так и второго компонентов при величине pH раствора 2,95. Принимая во внимание амфотерный характер Fe_2O_3 и величину изоэлектрической точки модифицированного сорбента (~6,8), можно заключить,

что в условиях pH 2,95 имеет место перезарядка активных центров Fe_2O_3 с отрицательного на положительный. При этом адсорбция СК может происходить не только за счет дисперсионного взаимодействия с незаряженными участками поверхности, но и в результате электростатического взаимодействия аминогруппы с положительно заряженными активными центрами. Часть этих активных центров может быть занята ионами меди, снижая, таким образом, адсорбцию СК.

Представление о характере заполнения адсорбционного слоя как немодифицированного, так и модифицированного сорбента молекулами сульфаниловой кислоты можно получить при рассмотрении величин площадей, экранируемых молекулами СК при предельных значениях заполнения адсорбционного слоя – $\omega_{\text{эф}}$. (таблица 7).

Таблица 7 – Величины площадей, экранируемых молекулами СК, на немодифицированном и модифицированном сорбентах

Сорбент	F 300 Н	F 300 М	F 300 Н + Cu^{2+}	F 300 М + Cu^{2+}
$\omega_{\text{эф}}, \text{нм}^2$	1,84	1,09	1,37	3,36

Величину площади $\omega_{\text{эф}}$, экранируемую адсорбированной молекулой СК, определяли из известного соотношения:

$$\omega_{\text{эф}} = S_{\text{эф}} \cdot 10^{18} / (a_{\infty} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}),$$

где $S_{\text{эф}}$ – эффективная удельная поверхность сорбента, $\text{м}^2/\text{г}$;

a_{∞} – предельная величина удельной адсорбции, соответствующая заполнению мономолекулярного слоя, моль/г;

$6,023 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

Как видно из таблицы 7, на модифицированном сорбенте в присутствии Cu^{2+} величина площади сорбента, экранируемая сорбированной молекулой СК, в ~ 3 раза больше, чем в системе F 300 М – сульфаниловая кислота. Это обусловлено изменением химии поверхности и, соответственно, появлением отрицательно заряженных активных центров, что приводит, вероятно, к некоторой осцилляции адсорбированной молекулы СК в результате электростатического отталкивания. Увеличение площади, экранируемой адсорбированной молекулой СК, в свою очередь, приводит к снижению сорбции меди, хотя и в меньшей степени, чем на немодифицированном сорбенте F 300 вследствие перекрытия некоторого количества активных отрицательно заряженных центров.

Из данных, приведенных в таблицах 4, 5, видно, что наличие в растворе сульфаниловой кислоты – как на F 300 Н, так и на F 300 М – приводит к уменьшению сорбируемости меди. Это свидетельствует об отсутствии комплексообразования в адсорбционном слое, так как в противном случае наличие СК могло обусловить сверхэквивалентную сорбцию ионов меди при связывании их в поверхностный комплекс.

Выводы. Таким образом, модифицирование активированного угля F 300 оксидами железа приводит к существенному увеличению адсорбционной емкости сорбента по сульфаниловой кислоте. Хотя величина a_{∞} по СК снижается в присутствии ионов Cu^{2+} , тем не менее, сохраняется достаточно высокая степень сорбции по меди на модифицированном сорбенте по сравнению с немодифицированным. Принимая во внимание сложный характер физико-химических взаимодействий в системе, содержащей сульфаниловую кислоту с кислотной и основной группами, и конкурирующее влияние при определенных условиях, можно ожидать, что модифицирование активированного угля раствором хлоридов металлов, полученных кислотной активацией отходов глиноземных производств с последующим переводом их в оксидную форму, явля-

ется перспективным направлением при очистке воды, содержащей как органические соединения, так и ионы цветных металлов.

Список литературы / References

- [1] Li Qimeng, et al., "Competition and enhancement effect in coremoval of atenolol and cooper be an easily regenerative magnetic cation exchange resin", *Chemosphere*, vol. 179, pp. 1-9, 2017.
- [2] C.-G. Lee, et al., "Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam", *Chemosphere*, vol. 166, pp. 203-211, 2017.
- [3] M. A. Yan, et al., "A bifunctional adsorbent with high area and cation exchange property for synergistic removal of tetracycline and Cu^{2+} ", *Chemical Engineering Journal*, vol. 258, pp. 26-33, 2014.
- [4] Chen Ling, Qiang Liu Fu, Xu Chao, Chen Tai-Peng, and Li Ai-Min, "An integrative technique based on synergistic coremoval an sequential recovery of copper and tetracycline with dual-functional chelating resin: roles of amine and carboxyl groups", *Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, pp. 11808-11817, 2013.
- [5] Chen Taipeng, et al., "Insight into highly efficient coremoval of copper and p-nitrophenol by a newly synthesized polyamine chelating resin from aqueous media: competition and enhancement effect upon site recognition", *Environmental Science and Technology*, vol. 47, pp. 13652-13660, 2013.
- [6] Han Jiayi, Du Zhongjie, Zou Wei, Li Hangquan, Zhang Chen, "In-situ improved phenol adsorption at ions-enrichment interface of porous adsorbent for simultaneous removal of copper and phenol", *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 571-578, 2015.
- [7] Fu Linchun, et al., "High-efficient technique to simultaneous removal of Cu (II), Ni (II) and tannic acid with magnetic resins: complex mechanism behind integrative application", *Chemical Engineering Journal*, vol. 263, pp. 83-91, 2015.
- [8] D. P. Siriwardena, M. Crimi, T. M. Holsen, C. Bellona, C. Divine, and E. Dickenson, "Changes in adsorption behavior of perfluorooctanoic acid and perfluorohexanesulfonic acid through chemically-facilitated surface modification of granular activated carbon", *Environmental Engineering Science*, vol. 36, pp. 453-465, 2019.
- [9] E. Kan, and S. G. Huling, "Effects of temperature and acidic pre-treatment on fenton-driven oxidation of mtbe-spent granular activated carbon", *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 1493-1499, 2009.
- [10] O. V. Zabneva, S. K. Smolin, N. A. Klimenko, O. G. Shvidenko, S. V. Grechanik, and A. V. Sinel'nikova, "Structural and sorption properties of activated carbon modified with iron oxides", *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 34 (6), pp. 264-270, 2012.
- [11] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications", *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 499-511, 2013.
- [12] Li Yiran, Zhang Jian, and Liu Hai, "In-situ modification of activated carbon with ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt during phosphoric acid activation for enhancement of nickel removal", *Powder Technology*, vol. 325, pp. 113-120, 2018.
- [13] S. Amerkhanova, R. Shypov, and Aitolkyn Uali, "The active carbon modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions", *Colloid and Surface A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, vol. 532, pp. 36-40, 2017.
- [14] O. V. Zabneva, S. K. Smolin, N. A. Klimenko, O. G. Shvidenko, S. V. Grechanik, and A. V. Sinel'nikova, "Structural and sorption properties of activated carbon modified with iron oxides", *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 34 (6), pp. 264-270, 2012.
- [15] M. N. Khan, and A. Sarwar, "Determination of the point zero charge of natural and processed adsorbents", *Surface Review and Letters*, vol. 14, pp. 461-469, 2007.

I. V. Kosogina¹, N. A. Klymenko², L. A. Savchyna²,
S. A. Kyrii¹, I. M. Astrelin¹, E. A. Samsoni-Todorova²

¹ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

² A. V. Dumanskyi Water Colloid Chemistry Institute,
Akademika Vernadskogo blvd, 42, Kyiv, 03142, Ukraine

SORPTION OF SULFANILIC ACID AND COPPER IONS BY ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH METAL OXIDES

The possibility of using activated carbon brand Filtrasorb 300 modified with metal oxides (F300 M) in comparison with unmodified (F300 H) for the simultaneous extraction of organic compounds and copper ions from water has been established. A solution of metal chloride obtained by acid-thermal activation of waste from alumina production "red mud" is used as a modifier. The process of sulfanilic acid and copper ions sorption by modified and unmodified activated carbon Filtrasorb 300 (AC F300) is investigated. The structural-sorption characteristics of the studied materials, such as: static exchange cationic and anionic capacities and the number of surface groups (carboxyl, lactone, phenolic), are determined. Positive effect of activated carbon modification by metal oxides that has been obtained as a result of acid-thermal treatment of "red mud" is shown. The presence of negatively charged active centers on modified activated carbon surface makes it possible to increase by 59 % the value of sulfanilic acid adsorption due to the interaction of the material surface with $-\text{NH}_2$ group of the acid with the absence of copper ions in the solution, which is 24 % more than AB F300. Simultaneous presence of copper ions and sulfanilic acid reduces their adsorption on the modified sorbent as a result of blocking the active groups and reducing the electrostatic interaction. Taking into account the complex nature of physical-chemical interactions in a system that contains sulfanilic acid with acidic and basic groups, and the competing effect under certain conditions, it can be expected that the modification of activated carbon with a metal chloride solution (obtained by acidic activation of alumina production wastes with their subsequent conversion to oxide form), is a promising direction in water treatment in case of containing both organic compounds and non-ferrous metal ions.

Keywords: sorption, modified activated carbon, structural-sorption characteristics, sulfanilic acid, copper ions, water treatment.

І. В. Косогіна, Н. А. Клименко, С. О. Кири́й, І. М. Астрелін, О. О. Самсоні-Тодорова СОРБЦІЯ СУЛЬФАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ І ЙОНІВ МІДІ АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ, МОДИФІКОВАНИМ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ

Встановлено можливість використання активованого вугілля марки Filtrasorb 300, модифікованого оксидами металів (F 300 M), порівняно з немодифікованим оксидами металів вугіллям (F 300 H), для одночасного вилучення з води різноманітних органічних сполук та йонів міді. Як модифікатор використовується розчин хлориду металу, отриманий при кислотно-термічній активації відходів виробництва глинозему «червона грязь». Досліджено процес сорбції сульфанілової кислоти (СК) та йонів міді модифікованим та немодифікованим активованим вугіллям Фільтрасорб 300 (AC F 300). Визначено структурно-сорбційні характеристики досліджуваних матеріалів, такі як: катіонні та аніонні ємності статичного обміну та кількість поверхневих груп (карбоксил, лактон, фенол). Показано позитивний ефект модифікації активованого вугілля оксидами металів, отриманий в результаті кислотно-термічної обробки «червоної грязі». Наявність негативно заряджених активних центрів на модифікованій поверхні активованого вугілля дозволяє на 59 % збільшити значення адсорбції сульфанілової кислоти за рахунок взаємодії поверхні матеріалу з групою $-\text{NH}_2$ кислоти за відсутності йонів міді в розчині, що на 24 % більше, ніж АВ F300. Розглянуто вплив компонентів досліджуваних систем на ефективність роздільного і спільного вилучення СК і йонів міді. Одночасна присутність йонів міді та сульфанілової кислоти знижує їх адсорбцію на модифікованому сорбенті внаслідок блокування активних груп та зменшення електростатичної взаємодії. Враховуючи складний характер фізико-хімічних взаємодій у системі, що містить сульфанілову кислоту з кислотними та основними групами, а також конкуруючий ефект за певних умов, можна очікувати, що модифікація активованого вугілля розчином хлориду металу (отримана кислотна активація відходів виробництва глинозему з подальшим перетворенням їх у оксидну форму) є перспективним напрямком в очищенні води у разі вмісту як органічних сполук, так і йонів кольорових металів.

Ключові слова: сорбція, модифіковане активоване вугілля, структурно-сорбційні характеристики, сульфанілова кислота, йони міді, водоочищення.

M. I. Skiba¹,

e-mail: margaritaskiba88@gmail.com

O. A. Pivovarov¹,**V. I. Vorobyova²**¹ Ukrainian State University of Chemical Technology

Gagarina ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine,

² National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND THEIR CATALYTIC APPLICATION FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS

A simple and rapid method of green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) was developed using aqueous extract of grape pomace (GP) obtained from by plasma-chemical extraction technique, and their catalytic potential was investigated. With this aim, the plasma-chemical obtained aqueous solutions of grape pomace and AgNO₃ (0.25-6.0 mM) were mixed (1:1 v/v), and heated for 10 min. The synthesized GP-AgNPs were characterized by UV-visible spectroscopy, AFM, DSL analyses. The synthesized AgNPs showed an intense surface plasmon resonance band at 405-420 nm. The AgNPs were in highly uniform shape (average size 20 nm). The role of pH in the green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) is investigated. The presence of silver nanoparticles with sun light was proven very effective for degradation of organic dyes. The reaction kinetics was found to be pseudo first order with respect to the dye concentration. The outcomes of the current study confirmed that the synthesized AgNPs had an awesome guarantee for application in catalysis and wastewater treatment.

Keywords: silver nanoparticles, plasma discharge, aqueous extract, frute waster, methilen blu.

Introduction. The sources of water pollution are categorised as either a point source or nonpoint source (diffuse sources). Point source water pollution occurs when the polluting substance is emitted directly into the water system, for example, a pipe that spews sewage directly into a river, while nonpoint source (NPS) pollution refers to diffuse contamination which occurs when pollutants enter a water system through runoff, for example, when fertiliser is washed into a river by surface runoffs. Water pollutants can be classified as physical (odour, colour, solids, or temperature), biological (pathogens), or chemical (organic or inorganic compounds) [1, 2]. Organic pollutants are of more concern than the other types because of their carcinogenic and mutagenic effects even after exposure to minute concentrations [3, 4]. Recently, applications of organic pollutants, such as dyes and derivatives of phenol, are escalated due to extensive use in various field such textile, paper, leather industries and the uncontrolled discharge of these organic pollutants into main stream water leads to environmental hazardousness. The color content in dye adsorbs and reflects sunlight entering the contaminated wastewater, thereby hindering photosynthesis and interfere the growth of aquatic

species [5]. Moreover, the presence of the organic dyes in the ground water is unsuitable for irrigation and drinking. So elimination of these organic pollutants from wastewater has been now gained attention towards researchers.

Dyes can be of many different structural varieties like acidic, basic, disperse, azo, anthraquinone based and metal complex dyes as reported in works [6-8]. Due to this complexity in its structure, it is very difficult to degrade by traditional treatments (physical, chemical, biological). There are several chemical and physical methods such as photodegradation, chemical reduction, coagulation, reverse osmosis for treatment of dye containing effluents. These methods suffer from some disadvantages such as high cost, intensive energy and formation of hazardous by-products [7-8]. However, it is necessary to develop eco-friendly and highly efficient methods for reduction of organic dyes and nitroarenes. Nanoremediation has well improved the overallefficiency of the degradation process and is cost effective. Nanoremediation employs reactive nanomaterials for the transformation and detoxification of chemicals either through chemical. reduction or catalytic process [9].

Recently, metal nanoparticles (MNPs) have attracted attention for the treatment of wastewaters due to their number of active sites, strong electron transfers abilities, large specific surface area, high thermal stabilities and excellent activity and efficiency. Silver is the most widely used material due to its low toxicity and microbial inactivation in water [10–12] with well-reported antibacterial mechanism.

There are several methods for the synthesis of MNPs through physical and chemical procedures [13]. The results showed that these methods suffer from several drawbacks such as requirement to costly and toxic capping agents or stabilizers, noxious organic solvents or dangerous materials, higher temperature to preparation the final product and etc. For this reason, the synthesis of MNPs by green methods has attracted interest for researchers [14]. Green synthesis of MNPs is an economical, eco-friendly and simple method in the synthesis route. A number of biomolecules act as reducing and protecting agents in the green synthesis of MNPs. Green/bio-synthesis of MNPs were performed by using bacteria, fungi and plant extract. Green synthesis appears to be a cost-effective alternative to conventional physical and chemical method of MNPs synthesis and would be suitable for developing a biological process for large-scale production. Nowadays, plant extracts act as reducing and capping agents for the synthesis of nanoparticles, which is more advantageous than chemical, microbial synthesis.

The main goal is to determine the synthesis conditions properties of green-obtaining silver nanoparticles with the use of the grape pomace extract prepared by plasma-chemical extraction method and investigation on the decolorization of representative cationic phenothiazine dye in presence of nanocatalysts.

Material and methods

Materials

Silver nitrate (AgNO_3), sodium borohydride (NaBH_4), methylene blue were used without further purification. All materials used were of analytical grade.

Preparation and characterization of Grape Pomace Extract (GPE)

Grape pomace was stored in plastic bags at 4 °C until treatment. Once in the laboratory, the grape pomace was dried at 100 °C for 48 h, and ground to obtain a fine powder using a grinder. 40 ml of bidistilled water were added to 1 g of

dry grape pomace powder and stirred. The resulting mixture was placed in a plasma-chemical reactor. The scheme and the principle of the plant operation are given in [15]. The mixture was treated CNP discharge for 5 minutes (at the amperage of $I=120$ mA and $P=0.8$ MPa), cooled and filtered. The freshly obtained aqueous extract was used immediately after its filtration.

Synthesis of silver nanoparticles (AgNPs)

AgNO_3 was dissolved in double distilled water to give a solution of 0.25–6.0 mmol/L. In a typical reaction procedure, 40 ml of grape pomace extract was added to 40 ml solution AgNO_3 under stirring 0.1 min. The final product was obtained as a colloidal dispersion. The mixture was then heated at 75 °C for an appropriate time. The change in color of a mixture of AgNO_3 to brown indicates the synthesis of AgNPs. The strong SPR band at 400–440 nm in UV–Vis spectra thus confirms the formation of AgNPs. The AgNPs obtained by chemical synthesis were centrifuged at 5000 rpm for 5 min. The dried powders were then used for further characterization.

Characterization techniques

UV-visible spectra analysis was performed for all samples and the absorption maxima were analyzed at a wavelength of 200–700 nm using UV–visible spectrophotometer (UV-5800PC, FRU, China). Atomic Force Microscopic studies were conducted using WI Tec Alpha 300 RA instrument in the tapping mode.

Catalytic activity

The potential catalytic activity of synthesized silver nanoparticles in the decolorization of dyes is demonstrated using a cationic phenothiazine dye-MB. In a typical assay, 10 mL of 10mM stock solution of MB were mixed with 3 mL of 1 mM freshly prepared NaBH_4 solution. The different samples were prepared. One blank sample was prepared without AgNPs. In experimental sample, 0.05 mL of as-synthesized colloidal AgNPs was further added into previously made mixture of MB and NaBH_4 . The final volume of reaction mixture in all three samples was adjusted to 16 mL by adding ddH_2O . The experiment was carried out at ambient temperature. The evaluation of catalytic decomposition process were calculated by the differentiation of optical absorption spectra of a methylene blue. The solar light degradation of MB were observed in certain time intervals and by analyzing the reduction in the intensity of MB at a maximum absorption peak at 663 nm using UV-Vis spectrophotometer.

Results and discussion. One of the important techniques to elucidate the formation and stability of metal nanoparticle is UV-Vis absorbance spectroscopy [16]. The origin of intense color in the visible range for colloidal solution of silver nanoparticles can be attributed to Surface Plasmon Resonance (SPR) and the corresponding bands in the spectra are observed in and around 380-430 nm respectively.

The colorless aqueous silver nitrate solution became yellowish brown few minutes after the addition of fruit extract of GP at 75 °C on a hot plate. From Figure 1 it is clear that the SPR band of silver nanoparticles centered at 405-420 nm and increases as concentration of Ag^+ increases in reaction mixture.

Figure 2 indicates the SPR band of silver nanoparticles as functions of reaction time and gradually increases with heating time (reaction time).

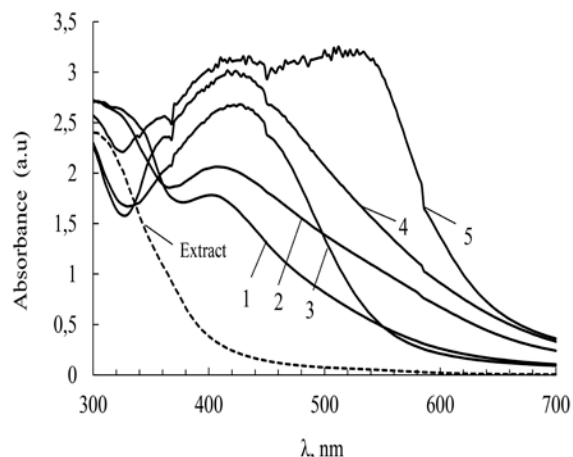


Figure 1 – Absorption spectra of obtained colloidal solutions of silver using plasma-chemically obtained grape pomace water extract and Ag^+ concentrations (1 – 0.25 mmol/L, 2 – 0.5 mmol/L, 3 – 1.0 mmol/L, 4 – 3.0 mmol/L, 5 – 6.0 mmol/L)

The effect of pH on the formation of AgNPs was evaluated by UV-visible spectroscopic studies and is given in Figure 3. From the figure, it is evident that the formation of AgNPs mainly depends on the pH of the reaction medium. Thereafter, for samples pH=2 λ_{max} is near the normal absorption wavelength for silver nanoparticles and the absorbance broadening attains its minimum value among all conditions considered. The absorbance value was increased gradually with increasing pH range from 2 to 10 (3.5 initial pH), suggesting that the rate of formation of AgNPs is high in basic pH than in acidic pH.

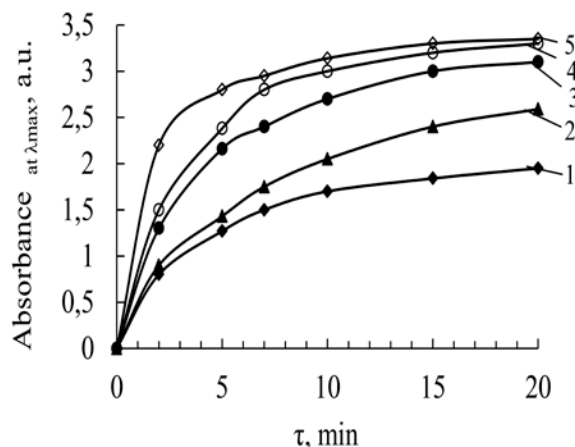


Figure 2 – Dependence of absorbance (at λ_{max}) of obtained colloidal solutions of silver on synthesis duration (τ , minutes) using plasma-chemically obtained grape pomace water extract and Ag^+ concentrations (1 – 0.25 mmol/L, 2 – 0.5 mmol/L, 3 – 1.0 mmol/L, 4 – 3.0 mmol/L, 5 – 6.0 mmol/L)

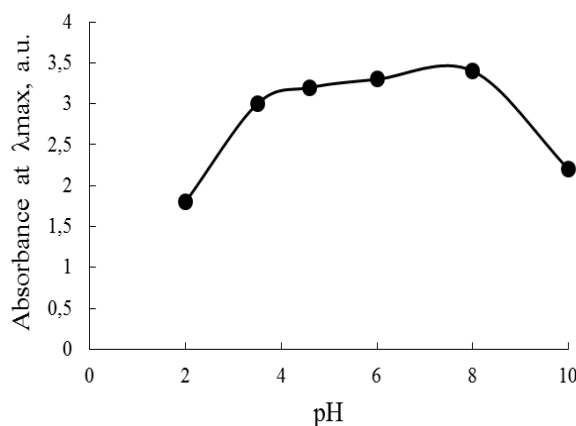


Figure 3 – The effect of pH on the formation of AgNPs using plasma-chemically obtained GPWE ($C(\text{Ag}^+) = 3.0 \text{ mmol/L}$, $\tau = 10 \text{ min}$, ratio AgNO_3 :extract, (mL)=1:1)

The formation of AgNPs occurs rapidly, in neutral, and the basic pH may be due to the ionization of the phenolic group present in the extract. The slow rate of formation and aggregation of AgNPs at acidic pH could be related to electrostatic repulsion of anions present in the solution.

The DLS pattern reveals that the mean size distribution of AgNPs was 24.01 nm and was found to be well dispersed in the colloidal solution with polydispersity index (PDI) of 0.71 (Figure 4).

The three-dimensional (3D) surface morphology and size analysis were obtained from AFM, shape and size distribution of the nanoparticles were done using software using the line analysis measurement in semi contact mode

(Figure 5). Particles with up to 20 nm size were found to be present in maximum quantity and the shapes of the particles are spherical.

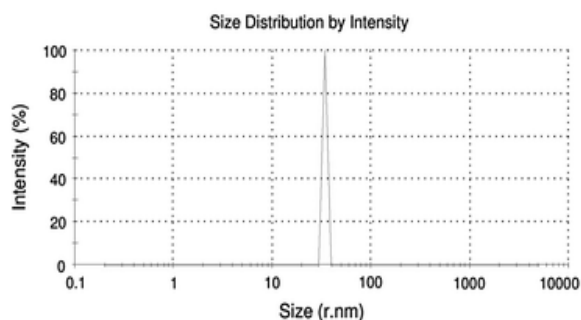


Figure 4 – Dynamic light scattering (DLS) pattern of synthesized AgNPs ($C(\text{Ag}^+) = 3.0 \text{ mmol/L}$, $\tau=10 \text{ min}$, ratio $\text{Ag-NO}_3\text{:extract}$, (mL)=1:1)

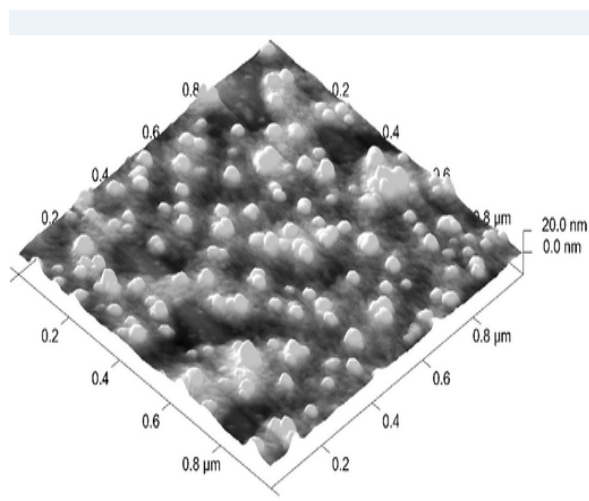


Figure 5 – Three-dimensional AFM image of obtained colloidal solutions of AgNPs ($C(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mmol/L}$, $\tau=10 \text{ min}$, ratio $\text{Ag-NO}_3\text{:extract}$, (mL)=1:1)

Methylene blue (MB) is a cationic thiazine dye which finds many uses in a wide range of fields including chemistry and biology. Methylene blue is widely used as a redox indicator in analytical chemistry and as an anti-malarial and chemotherapeutic agent in the aquaculture industry. It is also used in the analysis of trace levels of sulphide ions in aquatic samples. The aqueous solution of the oxidized form of methylene blue is deep blue in colour and its reduced form (leuco form) is colourless.

The reduction of methylene blue into its colourless form can be followed spectrophotometrically by monitoring the absorption maximum at 664 nm (Figure 6).

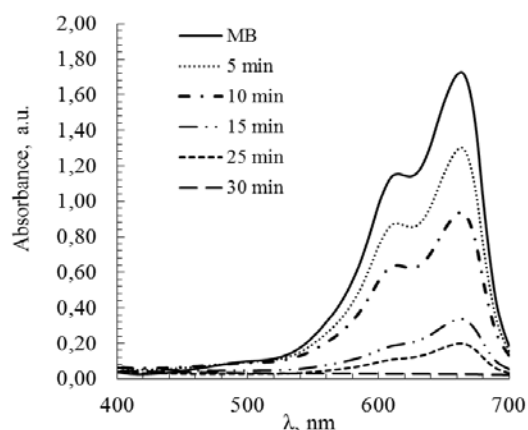


Figure 6 – UV-Vis absorption spectra for the degradation of methyl blue by NaBH_4 in the presence of 0.05 mL Ag NPs under the solar light

The blank experiments conducted without adding nanocatalyst showed no change in colour as well as 282 the intensity of λ_{max} at 664 nm respectively in the case of methyl orange and methylene blue. This shows that they are not degraded by NaBH_4 alone or the degradation of them in the absence of nanocatalyst occurs at a negligibly slow rate which is difficult to identify.

But the rate of degradation was greatly enhanced upon the addition of even a small amount of the catalyst indicating the immense catalytic effect of the synthesized silver nanoparticles in these reactions. This was evident from the fading and ultimate bleaching of the deep blue colour of methylene blue as well as the decrease in the intensity of λ_{max} . When AgNP was added to the reaction mixture containing both MB and NaBH_4 , the intensity of the peak at 664 nm began to decrease continuously with the passage of time. The catalytic degradation reaction under solar irradiation was completed (97-99 %) within 25-30 min.

Plot of $\ln(A/A_0)$ vs time for catalytic degradation of methylene blue by AgNPs is depicted in Figure 7 and calculated degradation rate constant value of Methylene blue is 0.14 min^{-1} .

A probable mechanism for the photocatalytic degradation of dyes by AgNPs remains proposed in Scheme 3. The impact on an SPR region on the photocatalytic performance under visible light exposure has clarified by the charge transfer mechanism. In the charge transfer mechanism, excitation of the electrons (e^-) into AgNPs, which transferred to the conduction band, hence to harvest the more charge carriers under visible light exposure to light consistent charge carriers excitation and it has been originating that this could contribute to numerous redox reaction.

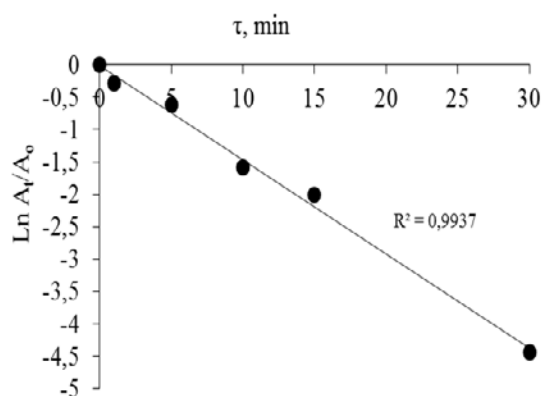
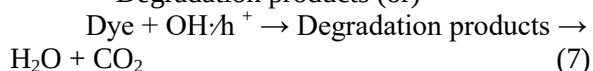
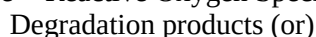
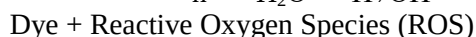
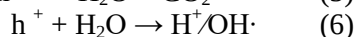
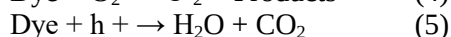
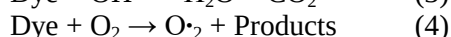
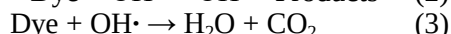
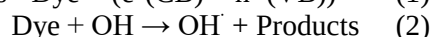
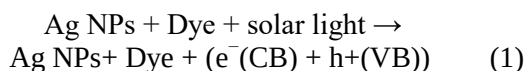


Figure 7 – Plot of $\ln(A/A_0)$ vs time for catalytic degradation of methylene blue

The surface of AgNPs traps to the photo-generated electrons as exposed typically by the Eqs. 1-7.



Accordingly, on the other hand, when AgNPs absorb visible light irradiation, the surface well electrons where they 4d band can be excited to the 5sp statuses might owe to the SPR effect by AgNPs proficiently generated electron and hole pair (e^-/h^+). The electrons are eagerly accepted by the oxygen (O_2) molecules to form superoxide radicals ($O_2 \cdot^-$) which encourage the degradation of dye molecules. Likewise, the holes generated in the 4d orbital react with adsorbed H_2O to produce hydroxyl radicals ($OH \cdot$), which about the presence of dye molecules.

Conclusion. In this study, a simple and convenient method is developed for the preparation of silver nanoparticles. The prepared AgNPs were almost spherical in shape, crystalline in nature and with average diameter of 20 nm. These synthesized silver nanoparticles were used as catalysts in the process of degradation of hazardous dyes in a cost effective manner. In the presence of silver nanoparticles as catalysts, the degradation efficiency is increased due to their very high surface area as well as accelerate migration rate of electrons/hole to the surface of the nanoparticles. The MB dye completely degraded within 10 min, signifying the usefulness of the synthe-

sized AgNPs in effluent treatment (dye degradation) of pharmaceutical, cosmetics, paints, plastics, paper, textiles, and other chemical industries.

References

- [1] W. Zhang, X. Xiao, T. An, Z. Song, J. Fu, G. Sheng, and M. Cui, "Kinetics, degradation pathway and reaction mechanism of advanced oxidation of 4-nitrophenol in water by a UV/ H_2O_2 process," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 78, pp. 788-794, 2003.
- [2] R. Dai, J. Chen, J. Lin, S. Xiao, S. Chen, and Y. Deng, "Reduction of nitro phenols using nitroreductase from *E. coli* in the presence of NADH," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, pp. 141-143, 2009.
- [3] M. Nasrollahzadeh, E. Mehdipour, and M. Maryami, "Efficient catalytic reduction of nitroarenes and organic dyes in water by synthesized Ag/diatomite nanocomposite using *Alocasia macrorrhiza* leaf extract", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 17054-17066, 2018.
- [4] V. Vidhu, and D. Philip, "Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nano-particles", *Micron*, vol. 56, pp. 54-62, 2014.
- [5] B. Manu, and S. Chaudhari, "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresour. Technol.*, vol. 82, pp. 225-231, 2002.
- [6] K. T. Chung, and C. E. Cerniglia, "Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships", *Mutat. Res.*, vol. 277, pp. 201-220, 1992.
- [7] M. Boxall, S. C. Monteiro, A. B. A. Boxall, "Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils", *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 28 (12), pp. 2546-2554, 2009.
- [8] D. Tiwari, J. Behari, and P. Sen, "Application of nanoparticles in waste water treatment". *World Appl. Sci. J.*, vol. 3, pp. 417-433, 2008.
- [9] S. Das, J. Chakraborty, S. Chatterjee, and H. Kumar, "Prospects of biosynthesized nanomaterials for remediation of organic and inorganic environmental contaminants", *Environmental Science: Nano.*, vol. 5, pp. 2784-2808, 2018.
- [10] S. Das, B. Sen, and N. Debnath, "Recent trends in nanomaterials applications in environmental monitoring and remediation", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, pp. 18333-18344, 2015.

- [11] B. Nowack, H. F. Krug, and M. Height, "120 years of nanosilver history: implications for policy makers", *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 4, pp. 1177-1183, 2011.
- [12] T. Quang Huy, N. van Quy, and L. Anh-Tuan, "Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 3, p. 033001, 2013.
- [13] Y. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Y. Olenin, and G. V. Lisichkin, "Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects", *Russian Chemical Reviews*, vol. 77, no. 3, pp. 233-257, 2008.
- [14] Isiaka A. Adelere, and Agbaje Lateef, "A novel approach to the green synthesis of metallic nanoparticles: The use of agro-wastes, enzymes, and pigments", *Nanotechnology Reviews*, vol. 5, no. 6, pp. 567-587, 2016.
- [15] M. I. Skiba, A. A. Pivovarov, A. K. Makarova, and V. I. Vorobyova, "Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate", *CJM.ASM.MD.*, vol. 13, no. 1, pp. 7-14, 2018.
- [16] M. Skiba, A. Pivovarov, V. Vorobyova, T. Derkach, and I. Kurmakova, "Plasma-chemical formation of silver nanoparticles: The silver ions concentration effect on the particle size and their antimicrobial properties", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 54, no. 2, pp. 311-318, 2019.

М. І. Скиба¹, к.т.н.,
А. А. Півоваров¹, д.т.н., професор,
В. І. Воробйова², к.т.н.

¹ Український державний хіміко-технологічний університет
просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ СРІБНИХ НАНОЧАСТОК І ЇХ КАТАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ДЕГРАДАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ

У статті представлено використання виноградної макухи для зеленого синтезу наночастинок (AgNPs) з водних розчинів іонів металів відповідних попередників. Нині існують нагальні проблеми утилізації відходів агропромислового комплексу, раціонального природокористування і переходу до використання екологічно чистих та енергоефективних технологій. Тому існує тенденція до використання «зелених» технологій для отримання наноматеріалів, які вважаються екологічними та ресурсозберігаючими. Дослідженням доведено ефективність використання харчових відходів як відновлюючого та стабілізуючого агента при формуванні наночастинок дороговартісних металів моно- та біметалічних структур. Біологічну сировину добували у водному середовищі під короткочасним впливом низькотемпературної плазми. На основі комплексного аналізу складу екстракту було доведено, що гідроксильні, карбонільні й карбоксильні функціональні групи органічних сполук екстракту виноградної кісточки відповідають за відновлення іонів металів та стабілізацію отриманих продуктів. Плазмохімічні одержані водні розчини виноградної жмички і AgNO_3 (0,25-6,0 мМ) змішували (1:1 об.) і нагрівали протягом 10 хв. Синтезовані GP- AgNPs аналізувалися УФ-видимою спектроскопією, AFM, DSL-аналізами. Синтезовані AgNPs демонстрували інтенсивну поверхневу плазмову резонансну смугу при 405-420 нм. AgNPs були в дуже рівномірній формі (розмір середнього рівня – 20 нм). Досліджено роль рН у зеленому синтезі наночастинок срібла (AgNPs). Наявність наночастинок срібла із сонячним світлом виявилась дуже ефективною для деградації органічних барвників. Кінетика реакції була псевдопершої черги щодо концентрації барвника. Результати цього дослідження підтвердили, що синтезовані AgNPs мають приголомшливу гарантію застосування у каталізаторах та очисних спорудах.

Ключові слова: наночастинок срібла, плазмовий розряд, водний екстракт, фруктові відходи, метилен блю.

[0000-0001-5287-3733] **Г. С. Столяренко**¹, *д.т.н., профессор,*
заведующий кафедрой химических технологий и водоочистки,
e-mail: radikal@ukr.net

Р. О. Азизов², *д.т.н., профессор,*
e-mail: rustam.azizov57@gmail.com

Б. И. Тупицкий¹, *аспирант*
e-mail: bogdan.tupitskiy@gmail.com

¹Черкасский государственный технологический университет
б-р Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

²Таджикский технический университет имени М. Осими

ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИОННАЯ ОЧИСТКА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

В статье рассмотрены методы очистки подземных вод – их преимущества и недостатки. Проведено исследование эффективности методом электроактивации, а также определены зависимости параметров электрохимического воздействия на состав подземных вод. Получены графические зависимости степени очистки подземных вод от различных параметров (силы тока, напряжения, расстояния между электродами, времени проведения электроактивации, объема отбора проб кислой воды в процессе электроактивации), проведен их анализ и сделаны выводы относительно использования процесса электрохимической активации для подготовки воды, подаваемой на стадию мембранного обессоливания.

Ключевые слова: *предочистка морских вод, электроактивация, степень очистки, очистка воды, проточный электроактиватор.*

Постановка проблемы. Одной из главных проблем комплексной переработки морских вод является их высокая минерализация, а также минеральные и биологические отложения при деминерализации. Разработано несколько методов деминерализации вод: выпарка, реагентные, мембранные (обратный осмос), ионообменные, электродиализные и т.д.

Каждый из этих методов обладает как положительными, так и отрицательными качествами и применяется в определенных концентрационных пределах. Новые разработки предлагают комплексные многоступенчатые схемы очистки шахтных вод с переработкой концентрированных рассолов. Наиболее сложным узлом технологии извлечения солей является снижение содержания ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- с 25000 до 1000 мг/дм³. Эти процессы весьма трудоемки и энергозатратны. Кроме того, такие методы, как электродиализ, обратный осмос, натрий-катионирование экономически целесообразно применять при минерализации 1000 ± 100 мг/дм³ и ниже. Таким образом, актуальной является задача создания аппарата первичной деминерализации высокоминерализованных шахтных вод с минимизацией энергетических затрат.

К настоящему времени большинство научных и экспериментальных работ в области очистки минерализованных вод были направлены на первичное их очищение – осветление, обеззараживание, деминерализацию и нейтрализацию. Классификация методов следующая: механические, химические, физические, электрохимические и биологические методы.

Механические методы – это осветление, фильтрация, выделение твердой фазы под действием центробежных сил, сгущение осадков на центрифугах и вакуум-фильтрах. Они используются при предварительной очистке и освобождают воду только от механических примесей различной крупности (осветляют ее).

При *химических методах* очистки воды применяют реагенты для изменения химического состава загрязнителей или формы их нахождения в стоках (коагуляция, флокуляция, нейтрализация, обезвреживание (перевод ядовитых примесей в безвредные), обеззараживание, в том числе методом хлорирования, озонирования).

Биологические методы предназначены для очистки воды, содержащей загрязнения биогенного органического происхождения. В зависимости от типа микроорганизмов, уча-

ствующих в переработке загрязнителей стоков, эти методы можно разделить на два вида: очистка воды аэробными и анаэробными методами.

Электрохимические методы. Для этого используют процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электроактивации и электродиализа. Такие процессы протекают на электродах при пропускании через исходную воду постоянного электрического тока в электролизерах. В качестве электродов при этом используют графит или другие электролитически нерастворимые материалы.

Современный подход к решению проблемы охраны окружающей природной среды нацеливает на разработку безотходных (малоотходных) технологий, в том числе бессточных схем водоподготовки, утилизации образовавшихся отходов.

Реагентный метод – надежный. Но объемы подземных вод очень велики. Кроме того, недостатком реагентного метода является образование больших объемов отходов, в результате чего возникает потребность в свободной территории для размещения сборников шламов, а также необходимо постоянно контролировать дозирование реагентов.

Предлагается использовать доочистку вод на ионитах. Ионный обмен – эффективный метод обессоливания, но в ходе регенерации ионитов появляются еще более минерализованные регенерационные стоки.

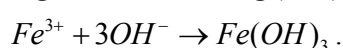
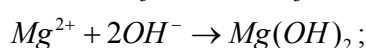
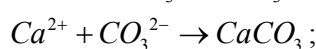
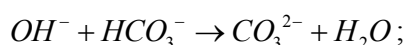
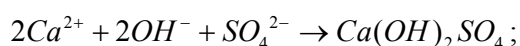
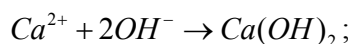
Обратный осмос и электроосмос – потенциально наиболее выгодные методы, в связи с чем они наиболее применимы в технологии водоподготовки питьевой воды.

Таким образом, наибольший интерес сегодня представляют электрохимические и мембранные методы очистки минерализованных вод.

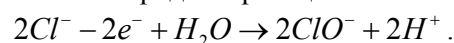
Состояние проблемы. Электрохимическая активация – это физико-химический процесс, совокупность электрохимического и электрофизического воздействия на воду в зоне пространственного разряда на поверхности электродов. При этом достигается неравновесное состояние в системе за счет переноса H^+ через границу «электролит 1 – мембрана – электролит 2». Дополнительным преимуществом метода является направленное противодвижение ионов гидроксила. Ионы гидроксила, которые образовались на электроде при использовании проницаемых мембран, не ас-

социируются с катионами водорода. При этом концентрация ионов OH^- катодного раствора растет, что приводит к повышению pH до 10-12. При этом достигается 70-80 % выхода по току, например по снижению жесткости воды, катионов железа и других тяжелых металлов.

Таким образом, под воздействием свободных гидроксильных ионов протекают несколько конкурирующих реакций в катодной области:



В анодной области присутствие иона хлора приводит к образованию ряда кислородсодержащих ионов хлора по известным механизмам электродных реакций:



В связи с тем, что концентрация ионов OH^- бесконечно мала, выход по реакции $6Cl^- + 6OH^- - 6e^- \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3H_2O$ незначителен.

Так как в растворе хлорида натрия синтезируется ион гипохлорита, электрохимическая активация должна привести к обеззараживанию воды. Снижение концентрации органических соединений связано с адсорбцией и соосаждением на коллоидных частицах в катодной области и с частичным окислением растворенных органических веществ ионом гипохлорита на аноде, что упрощает технологию водоподготовки.

Цель работы. Исследование процесса деминерализации и обеззараживания и разработка аппарата комплексной очистки морской воды для окончательной деминерализации воды мембранными методами.

Таким образом, настоящая работа проводится с целью доказать, что данный метод очистки является универсальным методом предупреждения кальматации (сульфатных отложений), биообрастания и деминерализации, что может быть эффективным для технологии очистки воды при дальнейшем использовании обратноосмотических мембран.

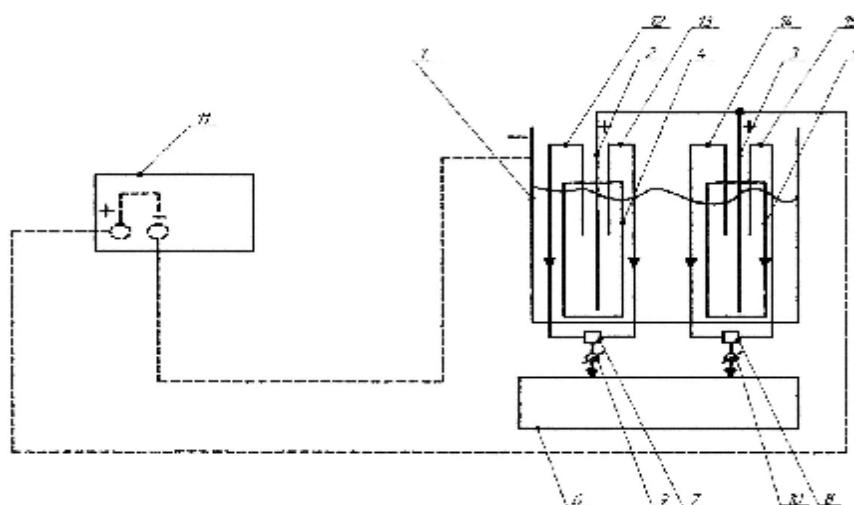
Преимущества метода – возможность использования метода под атмосферным давлением в присутствии органических соединений; замена полупроницаемых мембран на проницаемые; простота конструкции; возможность усовершенствования конструкции.

Научные результаты. Для лабораторных исследований использовали высокоминерализованную подземную воду (таблица 1), определили изначальный состав исходной воды, после чего провели ее очистку методом химической электроактивации (рисунок 1). Во время проведения опыта анализ воды осуществ-

ляли следующими методами: общую жесткость воды определяли комплексометрическим методом согласно ГОСТ 4151-72; для определения хлоридов в исследуемой воде был применен аргентометрический метод определения по Мору в соответствии с ДСТУ ISO 9297:2007; сухой остаток определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 18164-72; содержание сульфатов определяли турбидиметрическим методом согласно ГОСТ 4389-72 и определение pH проводилось потенциометрическим методом. Полученные данные были сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты первичной очистки подземной воды методом электроактивации

Наименование показателя качества воды	Результаты исследования		
	Исходная вода	После очистки методом электроактивации	Степень очистки, %
Сухой остаток, мг/дм ³	9806	4665	52,4
Сульфаты, мг/дм ³	450	270	40
Хлориды, мг/дм ³	2958	700	76,3
Общая жесткость, мг/дм ³	43,8	20,5	53,2



1 – корпус электроактиватора (катод); 2, 3 – электроды (аноды); 4, 5 – брезентовые мешки для электродов; 6 – емкость для анолита; 7, 8 – насосы; 9, 10 – краны для отбора анолита; 11 – блок питания; 12, 13, 14, 15 – патрубки для отбора анолита

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для очистки воды методом электроактивации

На рисунке 1 изображена лабораторная установка для очистки подземной воды методом электроактивации. Перед подачей исследуемой воды на установку ее предварительно профильтровали через бумажный фильтр для очистки от грубодисперсных взвешенных веществ.

В процессе химической электроактивации изменяли различные параметры: силу тока (I , А), напряжение (U , В), время (t , с), объем отбора кислой воды (V , дм³), а также расстояние между электродами (L , мм). Результаты анализов отображены в графических зависимостях на рисунках 2–6.

Исследование процесса деминерализации морской воды на стендовой установке. Исследуемые воды брали из Тилигульского лимана в Одесской области (таблица 2). Данный источник связан напрямую с источником воды для Одесского припортового завода, где используются мембранные технологии в схеме водоподготовки для производства. Экспери-

ментальным путем установлены оптимальные условия электроактивации, определены изменения химических свойств морской воды после электроактивации, доказана целесообразность использования данного метода предочистки для устойчивой работы систем ультрафильтрации и обратного осмоса в течение длительного периода эксплуатации.

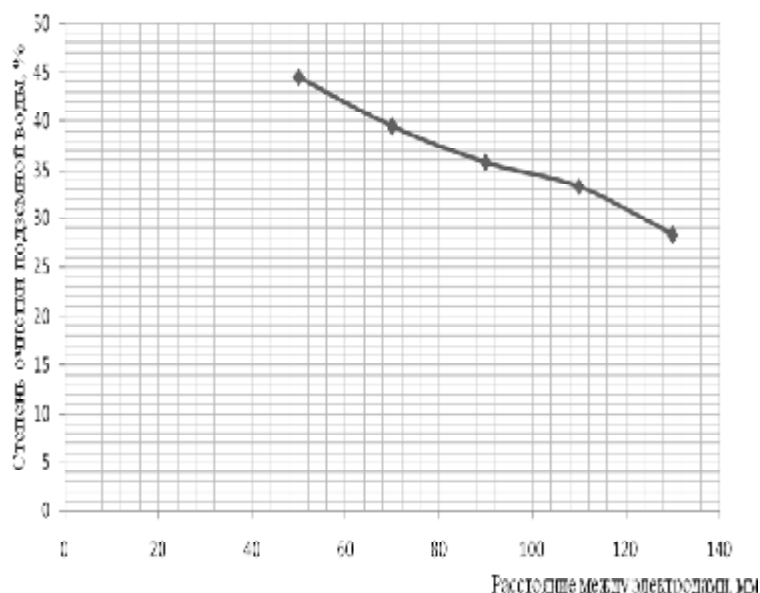


Рисунок 2 – График зависимости степени очистки подземных вод от расстояния между электродами в процессе электроактивации

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 30.859375 + 1.2952083x - 0.033x^2 + 0.00029791667x^3 + \dots$$

$$e = -9.375e^{-007}$$

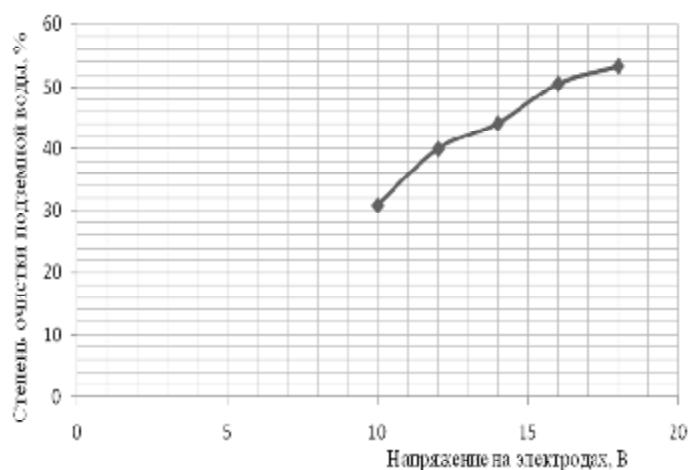


Рисунок 3 – График зависимости степени очистки подземных вод от напряжения в процессе электроактивации

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = -1246.7 + 370.04617x - 39.927083x^2 + 1.9083333x^3 + \dots$$

$$e = -0.033854167.$$

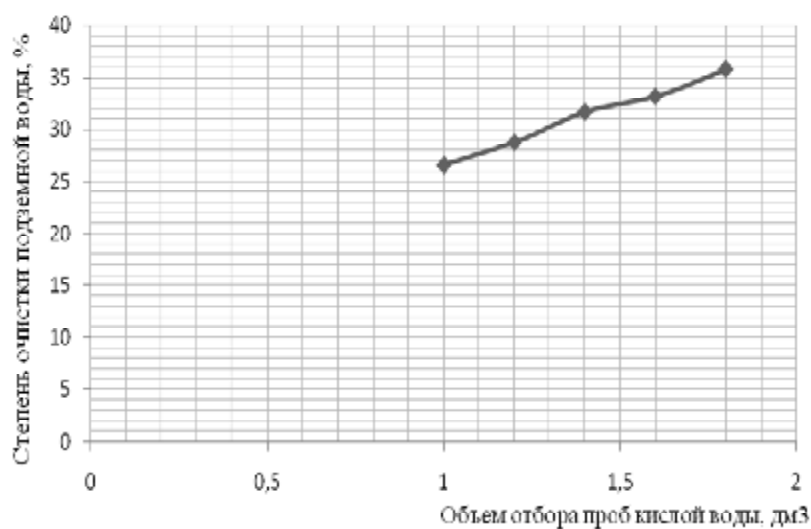


Рисунок 4 – График зависимости степени очистки подземных вод от объема отбора пробы кислой воды в процессе электроактивации

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 81.5 + -0.38579167x + 0.0072239583x^2 + -5.6145833e^{-007}x^3 + \dots$$

$$e = 1.5885417e^{-010}$$

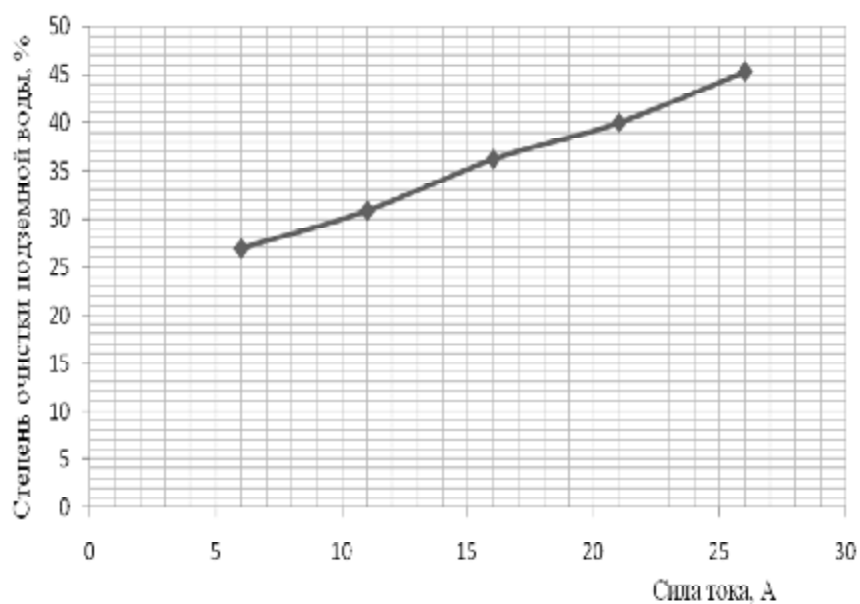


Рисунок 5 – График зависимости степени очистки подземных вод от силы тока в процессе электроактивации

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 421.6 + -1217.0833x + 1368.9583x^2 + -666.66667x^3 + \dots$$

$$e = 119.79167$$

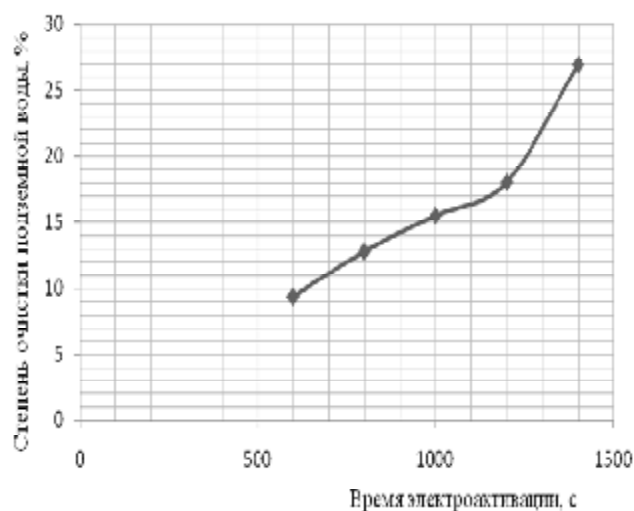


Рисунок 6 – График зависимости степени очистки подземных вод от времени проведения электроактивации

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 36.97376 + -4.2101733x + 0.56112667x^2 + -0.025106667x^3 + \dots$$

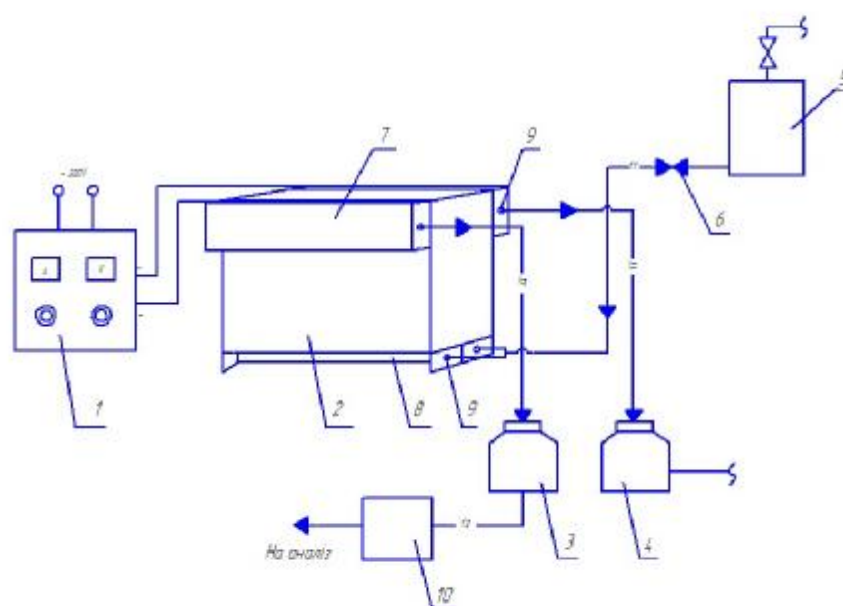
$$e = 0.00039333333.$$

Таблица 2 – Состав воды из Тилигульского лимана Черного моря

Катионы	Содержание ионов	
	В мг/л	В мг·экв/л
Ca ²⁺	370	18,463
Mg ²⁺	715	58,848
Na ⁺	2985	129,78
K ⁺	730	18,67
Всего	4800	225,76
Анионы	Содержание ионов	
	В мг/дм ³	В мг·экв/л
Cl ⁻	868,77	24,51
SO ₄ ²⁻	1092	22,75
HCO ₃ ⁻	341	5,59
Всего	2301,77	52,85

Общая минерализация воды составляет несколько выше 7200 мг л, или 7,1 г/дм³. pH воды составляет 7,5. Для проведения исследований разработан аппарат непрерывного действия с электродами особой конструкции (стальные катоды и ОРТА-аноды), позволяющий перерабатывать 2 м³ воды в час. На морской воде выполнено более 50 серий опытов по деминерализации и обеззараживанию. При исследованиях намечены пути усовершенствования работы аппарата, оптимизации подвода электроэнергии, реконструкции электродов, что даст возможность получить более высокую степень деминерализации шахтных вод.

Содержание ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в процессе очистки морской воды уменьшается за один проход через электроактиватор в 2,5 раза; содержание сухого остатка – на 55 %; концентрация сульфат-ионов уменьшается в 2 раза; бикарбонат-ионов – на 85 %; концентрация железа и тяжелых металлов – на 85–96 %; органических соединений – на 58–65 %, микроорганизмов – на 89–94 %. Остаточный активный хлор после смешения католита (с предварительным извлечением осадка) и анолита поддерживают в чистом виде, без кальматационных и биологических отложений, длительное время.



1 – блок питания; 2 – основная емкость; 3 – емкость для катода; 4 – емкость для анода;
5 – емкость с исследуемой водой; 6 – кран; 7 – камера для отвода воды; 8 – камера для подвода воды;
9 – штуцер; 10 – отстойник анолита

Рисунок 7 – Схема лабораторной установки электрохимической активации

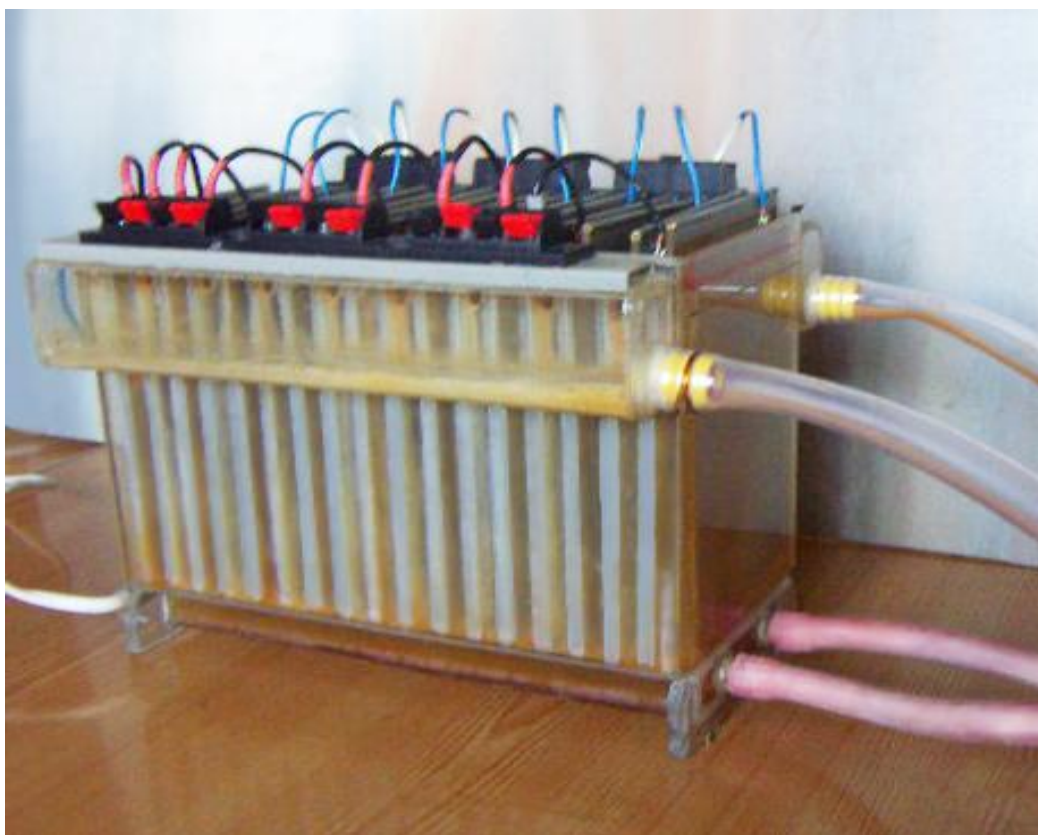


Рисунок 8 – Фото стендового электроактиватора проточного типа

Комплексная очистка модельных растворов произведена при следующих технологических показателях: плотность тока 1,0–1,5 А/дм², количество электроэнергии по опытам (в кВт·ч/м³): № 1 – 5,5, № 2 – 7,8.

Таблица 3 – Степень очистки модельных растворов

Показатели, мг/дм ³	% очистки		
	Исходные	Опыт 1	Опыт 2
Солесодержание	7228,6	50,64	59,39
Жесткость, мг-экв/дм ³	77,31	67,21	74,15
Окисляемость, мг О ₂ /дм ³	14,0	78,40	80,10
Сульфаты	1072,4	54,89	56,22
Хлориды	867	58,61	58,99
Бикарбонаты	341	81,60	87,00
Ca ²⁺	370	69,50	70,45
Mg ²⁺	715	58,12	60,11
Fe ³⁺	2,5	96,2	98,4

Расходы электроэнергии на деминерализацию и очистку воды составили 12–14 кВт·ч/м³. Они являются суммой энергозатрат на транспортировку воды (28–30 %) и процесс электроактивации.

При использовании стадии электроактивации как стадии предварительной подготовки воды к процессу деминерализации на обратноосмотических мембранах в системе возможно снижение расходов электроэнергии на 15–20 % за счет усовершенствования конструкции активатора.

Выводы:

1. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наибольшее влияние на показатель степени очистки оказывает повышение значения параметров напряжения и времени проведения электроактивации.

2. Электроактивационный химический метод очистки является универсальным методом предупреждения кальматации (сульфатных отложений), биообрастания и деминерализации, что может быть эффективным для технологии водоподготовки при дальнейшем использовании обратноосмотических мембран.

Список литературы

[1] И. С. Зекцер, *Подземные воды как компонент окружающей среды*. Москва: Научный мир, 2001. ISBN 5-89176-149-1.
 [2] А. П. Пашков, "Екологічна безпека України", *Безпека життєдіяльності*, № 4, с. 10-16, 2011.

[3] В. А. Горшков, *Очистка и использование сточных вод предприятий угольной промышленности*. Москва: Недра, 1981.
 [4] С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, и В. М. Рогов, *Технология электрохимической очистки воды*. Ленинград: Стройиздат. Ленинг. отд-ние, 1987. ISBN 5-274-00174-2.
 [5] А. К. Запольский, *Водопостачання, водовідведення та якість води*. Київ: Вища школа, 2005. ISBN 966-642-234-4.
 [6] В. М. Бахир, *Электрохимическая активация: Изобретения, техника, технология*. Москва: Дельфин Аква, 2014. ISBN 978-5-9904688-3-2.
 [7] K. Evan Nyer, *Groundwater treatment technology*. John Wiley & Sons Inc, New York, United States, 2009. ISBN: 978-0-471-65742-2.
 [8] В. С. Алексеев, Г. М. Коммунар, и Н. В. Астрова, "Гидрогеологические проблемы регулирования качества подземных вод", *Итоги науки и техники. Серия «Гидрогеология. Инженерная геология»*, с. 9-88, 1984.
 [9] Nelson L. Nemerow, Franklin J. Agardy, Patrick Sullivan, and Joseph A. Salvato, *Environmental engineering: water, wastewater, soil and groundwater treatment and remediation* [Sixth Ed.]. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2009. ISBN: 978-0-470-08303-1.
 [10] В. М. Бахир, Ю. Г. Задорожний, Б. И. Леонов и др., *Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов*. Москва: ВНИИ-ИМТ, 2001.

References

- [1] I. S. Zektser, *Underground waters as an environment component*. Moscow: Nauchny mir, 2001 [in Russian].
- [2] A. P. Pashkov, "Ecological safety of Ukraine". *Life Safety*, no 4, pp. 10-16, 2011 [in Ukrainian].
- [3] V. A. Horshkov, *Wastewater treatment and utilization of coal industry enterprises*. Moscow: Nedra, 1981 [in Russian].
- [4] S. V. Yakovlev, Y. H. Krasnoborodko, and V. M. Rohov, *Technology of electrochemical water treatment*. Leningrad: Stroiizdat, 1987 [in Russian].
- [5] A. K. Zapolskyi, *Water-supply, water disposal and water quality*. Kyiv: Vyshcha shkola, 2005 [in Ukrainian].
- [6] V. M. Bakhir, *Electrochemical activation: Inventions, technique, technology*. Moscow: Delfin Aqua, 2014 [in Russian].
- [7] K. Evan Nyer, *Groundwater treatment technology*. John Wiley & Sons Inc, New York, United States, 2009.
- [8] V. S. Alekseev, H. M. Kommunar, and N. V. Astrova, "Hydrogeological problems of groundwater quality control", *The results of science and technology. Hydrogeology. Engineering geology*, 1984 [in Russian].
- [9] Nelson L. Nemerow, Franklin J. Agardy, Patrick Sullivan, and Joseph A. Salvato, *Environmental engineering: water, wastewater, soil and groundwater treatment and remediation* [Sixth Ed.]. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2009.
- [10] V. M. Bakhir, Yu. H. Zadorozhnyi, B. Y. Leonov, et al., *Electrochemical activation: water purification and production of useful solutions*. Moscow: VNIIMT, 2001 [in Russian].

G. S. Stolyarenko¹, R. O. Azizov², B. I. Tupitskiy¹

¹Cherkasy State Technological University, Ukraine

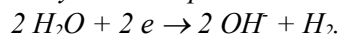
²Tajik Technical University named after M. Osimi

ELECTROACTIVATED PURIFICATION OF MINERALIZED WATERS

One of the main problems of the integrated processing of sea, groundwater or mine water when receiving drinking water is their high salinity, as well as mineral and biological deposits in the processes of demineralization. Several methods for demineralization of water: evaporation, reagents, membranes (reverse osmosis), ion exchange, electrodialysis, etc. have been developed.

Each of these methods has both positive and negative qualities and is used within certain concentration limits. New developments offer complex multi-stage mine water treatment schemes with concentrated brine processing. The reduction of CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ ions from 25000 to 1000 mg/dm³ is the most sophisticated component of salt extraction technology. These processes are very time consuming and energy intensive. In addition, methods such as electrodialysis, reverse osmosis, sodium cationization are economically feasible to apply with mineralization of 1000-100 mg/dm³ and below. The urgent task is to create an apparatus for primary demineralization of highly mineralized mine water with minimization of energy costs.

The method of unipolar electrochemical activation in the purification and desalination of water provides a short-term state of the aqueous solution, when the cathode and anode electrolysis processes have changed its composition, and the processes of mutual neutralization of electrolysis products are artificially restrained by the presence of permeable membranes-partitions, which are temporarily electrodeparticles. At the cathode, a concentration gradient of hydroxyl ions is observed:



At the anode acidification of the electrolyte occurs: $2 \text{H}_2\text{O} - 4 e \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{O}_2$.

In the cathode space, due to the increased concentration of free hydroxyl ions, secondary processes of fixation of hydroxides of a number of metals, the cations of which form OH-insoluble bases and basic salts, are observed.

The article deals with the methods of groundwater treatment – their advantages and disadvantages. The investigations carried out experimentally have proved the versatility of the method of electrochemical activation of water, which allows to reach the required desalination standards in

one process, while reducing the content of organic compounds and (due to the synthesis of ClO^- ions) to produce metered water chlorination. The catholyte and anolyte, after pre-extracting the precipitates formed, are mixed for another demineralization step (e.g. reverse osmosis).

It is found that the unipolar electrical activation method is effective for mineralized waters containing carbonates, sulfates and chlorides of calcium, magnesium, iron and other heavy metals. Chlorine ion, as shown by the experiments on the treatment of sodium chloride solution, leads to the formation of water desirable ClO^- and ClO_3^- ions, which prevent the clogging and biofouling of membranes. Several semi-industrial devices have been developed and studies of the efficiency of the method of electroactivation have been carried out, dependences of parameters of electrochemical influence on the composition of highly mineralized and groundwater have been determined. Graphic dependences of the degree of water purification on various parameters (current, voltage, distance between electrodes, time of electro-activation, volume of acid water sampling during electro-activation) are obtained, their analysis is made and conclusions are drawn regarding the use of electrochemical activation process for the preparation of water supplied to stage of membrane desalting.

Keywords: seawater pretreatment, electroactivation, purification degree, water purification, flowing electroactivator.

Г. С. Столяренко, Р. О. Азізов, Б. І. Тупицький

ЕЛЕКТРОАКТИВАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Однією з головних проблем інтегрованої обробки морських, підземних або шахтних вод при отриманні питної води є їх висока солоність, а також мінеральні та біологічні відкладення, що викликає труднощі в процесах демінералізації. Актуальним завданням є створення апарату для первинної демінералізації високомінералізованої води з мінімізацією енергетичних витрат. У статті розглядаються методи очищення підземних вод – їх переваги та недоліки. Метод однополярної електрохімічної активації при очищенні та опрісненні води забезпечує короточасний стан водного розчину, коли катодні та анодні процеси електролізу змінили свій склад, а процеси взаємної нейтралізації продуктів електролізу штучно стримуються через наявність проникних мембран-перегородок. Дослідження, проведені експериментально, довели універсальність методу електрохімічної активації води, що дозволяє досягти необхідних стандартів опріснення за один процес, зменшуючи при цьому вміст органічних сполук і (завдяки синтезу йонів ClO^-) отримувати дозоване хлорування води. Після попереднього вилучення утворених осадів католіт та аноліт змішують для ще однієї стадії демінералізації (наприклад, зворотного осмосу). Встановлено, що однополярний метод електричної активації ефективний для мінералізованих вод, що містять карбонати, сульфати та хлориди кальцію, магнію, заліза та інших важких металів. Йон хлору, як показали експерименти з обробки розчину хлориду натрію, приводить до утворення в воді бажаних для технології йонів ClO^- та ClO_3^- , які запобігають засміченню та біологічній обробці мембран. Розроблено кілька напівпромислових приладів; проведено дослідження ефективності методу електроактивації; визначено залежності параметрів електрохімічного впливу на склад високомінералізованих та підземних вод. Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що найбільший вплив на показник ступеня очищення має значення параметрів напруги і тривалості проведення електроактивації. Електроактиваційний метод очищення сприяє попередженню кальматалії (сульфатних відкладень) і біобростання, що може бути ефективним для технології водопідготовки при подальшому використанні зворотноосмотичних мембран.

Ключові слова: передочищення води, електроактивація, ступінь очищення, очищення води, проточний електроактиватор.

УДК 628.3:001.891

[0000-0002-5937-167X] **Т. В. Солодовнік¹**, к.х.н., доцент кафедри хімічних технологій та водоочищення,
e-mail: solodovniktetana@gmail.com

[0000-0002-7240-5344] **Н. М. Толстопалова²**, к.т.н., доцент, в.о. зав. кафедри технологій неорганічних
речовин, водоочищення та загальної хімічної технології,

[0000-0001-6587-6677] **Н. М. Фоміна¹**, ст. викладач кафедри хімічних технологій та водоочищення,
І. К. Якименко¹, студентка
e-mail: yakimenko97@ukr.net

¹Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ЗАБАРВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ НЕОРГАНІЧНИХ КОАГУЛЯНТІВ ТА ПРИРОДНОГО ФЛОКУЛЯНТА

Проведено дослідження з пошуку ефективних методів очищення забарвлених стічних вод та їх покращення. В ході роботи встановлено переваги та недоліки різних коагулянтів та запропоновано спосіб підвищення ефективності процесу. Як флокулянт використовувався хітозан. Будучи слабким катіонним флокулянтом, хітозан має підвищену ефективність осадження білка порівняно з класичними методами. Визнано за доцільне застосовувати хітозан для вилучення шкідливих домішок з технологічних потоків, які спрямовуються в озера-відстійники і технологічні басейни, а також для скидних вод, що витікають з цих озер у річки. При проведенні дослідів з підбору найбільш ефективних реагентів у процесі очищення конкретної стічної води, а також для визначення їх оптимальних доз використовувався метод Джар-тест. Сутність методики полягає в тому, що в лабораторних умовах здійснюється імітація процесу утворення пластівців, який характерний для промислових установок очищення стічної води.

Ключові слова: стічні води, очищення, коагуляція, кольоровість, коагулянти, флокулянти.

Вступ. Можливість використання прісної води як природної сировини для потреб людства є актуальною проблемою для багатьох країн світу. Наявність якісної питної води – глобальна проблема сучасної цивілізації і пов'язана вона з тим, що запаси прісної води дуже обмежені. Основна маса прісної води повертається в кругообіг, однак надходить вона забрудненою і потребує якісного та вартісного очищення. Комплексний підхід до проблем економії води, охорони водойм від шкідливих забруднень, ретельного очищення побутових та стічних вод дасть змогу зменшити антропогенне забруднення водних ресурсів і сприятиме вихованню в кожній людині культури поводження з водою [1]. В процесі використання вода забруднюється речовинами мінерального та органічного походження. Промислові стічні води в основному забруднені відходами та викидами конкретних виробництв, у зв'язку з чим кількісний і якісний склад їх є різноманітним і залежить від галузі промисловості й технологічних процесів, які

впроваджені на виробництві [2]. Надзвичайно актуальною проблемою сьогодення є розробка ефективних методів очищення стічних вод від забруднення різноманітними барвниками, основним джерелом потрапляння яких у стічні води є текстильна, харчова та хімічна промисловість.

Аналіз робіт сучасних дослідників показує, що методи очищення стічних вод від барвників постійно удосконалюються з підвищенням їх ефективності, спрощенням у виконанні, в напрямі пошуку дешевших та безпечніших реагентів. Для видалення різного типу барвників зі стічних вод не тільки розробляються нові методи, а й синтезуються нові типи сорбентів, флокулянтів, коагулянтів.

У роботі [3] авторами на прикладі стічних вод, забруднених барвником аніонним червоним, експериментально доведено, що рідкі стоки, які містять барвники, можуть бути ефективно очищені адсорбцією на бентонітах та палигорськітах. Вибір для досліджень саме цих сорбентів обумовлений тим,

що їх вартість є невеликою порівняно з вартістю інших сорбентів, а сорбційна ємність – достатньою для їх використання в природоохоронних технологіях.

Дослідниками [4] було розроблено новий нановолокнистий адсорбент із поліетилсульфону, призначений для видалення барвників. Ефективність його доведена на прикладі сорбції барвника метиленового синього з водних розчинів.

В красильних виробництвах найчастіше використовуються розчинні барвники, видалення яких зі стічних вод є найбільш актуальним питанням. В роботі [5] вивчалася сорбція розчинних барвників, таких як прямого блакитного, кислотного червоного, яскраво-блакитного на хітинвісних комплексах, що були отримані з відходів біотехнологічного виробництва лимонної кислоти. Автором було проведено кількісне оцінювання величини сорбції та надано рекомендації щодо застосування комплексів для очищення водних розчинів у широких межах рН.

Авторами [6] досліджувався новий сорбент на основі сапоніту і магнетиту (від 3 до 10 мас.%). Показано, що використання магнітонаповнених сорбентів дає змогу очищати робочі середовища від барвників з високою ефективністю, яка становить близько 90-96 %.

В іншій роботі [7] вивчався процес вилучення зі стічних промислових вод активного яскраво-помаранчевого барвника КХ. За допомогою квантово-хімічних розрахунків було доведено доцільність використання для цього процесу реактиву Фентона. На основі проведених експериментальних досліджень запропоновано механізм окиснення активного яскраво-помаранчевого барвника КХ системою фото-Фентон.

Авторами [8] вивчалися особливості процесів вилучення барвників, а саме бромфенолового синього при використанні технології флотоекстракції. На основі термодинамічних розрахунків було встановлено, що формування комплексу між йонами барвника та ПАР відбувається самочинно і не потребує накладання зовнішніх сил.

У статті [9] авторами розглядався реальний і економічно вигідний метод, який дає можливість отримати нанодисперсний TiO_2 з розвиненою питомою площею поверхні і високою фотокаталітичною активністю щодо барвників аніонного і катіонного типу.

В роботі [10] авторами було запропоновано використання керамічної ультрафільтра-

ційної мембрани для очищення високозмістовних стічних вод, що забезпечило високу ефективність процесу очищення, а саме: збільшення тривалості фільтроциклу та підвищення коефіцієнта затримки.

В процесах очищення стічних вод від різного типу барвників широко використовуються та постійно удосконалюються коагуляційні та флокуляційні методи. Хімічна коагуляція – це найбільш ефективний і надійний метод видалення зважених частинок з природних і стічних вод, що також видаляє розчинені фракції деяких компонентів, знижує кольоровість вихідної води, вміст фосфатів у побутових і промислових стічних водах [11, 12].

При комплексному підході до очищення стічних вод від барвників дослідники [13] застосовували деструктивні методи очищення з використанням попередньої коагуляційної обробки з метою видалення колоїдної системи та основної частини барвника до (90 %), а доочищення стоків реалізовували фотоокисними методами.

Як коагулянти для очищення водних розчинів найчастіше використовують солі алюмінію та заліза. Коагулянти здатні гідролізуватися у воді з утворенням різних коагуляційних структур, які характеризуються високими адсорбційними та адгезійними властивостями. Авторами [14] доведено, що незначна кількість флокулянтів, введена у водний розчин, на додаток до типових коагулянтів, сприяє утворенню пластівців більшого розміру, що пришвидшує процес відстоювання і покращує якість води після фільтрації, а також стабілізує очищення і підвищує ефективність роботи обладнання. Як флокулянти використовують різноманітні неорганічні й органічні реагенти природного та синтетичного походження.

Відомо, що застосування неорганічних реагентів на основі солей алюмінію та заліза для процесу коагуляції сприяє збільшенню кількості залишкових іонів цих металів у воді після процесу очищення. Експериментальні та теоретичні дослідження в напрямі знешкодження залишкових іонів в очищеній воді проводяться в багатьох дослідницьких групах, які працюють в різних країнах світу [15]. На особливу увагу нині заслуговує напрям створення коагуляційно-флокуляційної моделі очищення з використанням неорганічних коагулянтів у комплексі з різними природними екологічно безпечними реагентами-флокулянтами [16-18].

У зв'язку з цим актуальним є питання вивчення флокуляційних властивостей хітозану в комплексі з неорганічними коагулянтами для процесів очищення забарвлених органічними барвниками розчинів. Хітозан є позитивно зарядженим природним поліелектролітом, який може бути застосований у процесах флокуляції заряджених зважених частинок при обробці води. Відомо, що хітозан та його похідні виявляють спорідненість до важких металів та хелатні властивості і знайшли широке застосування як сорбенти [19, 20], але їх застосування як флокулянтів потребує додаткового теоретичного й експериментального дослідження. Тому дослідження можливості їх використання як флокулянтів – це перспективний напрям у розробці ефективних екологічно безпечних методів очищення та доочищення води.

Метою роботи є дослідження впливу умов проведення коагуляційного та флокуляційного процесів на ступінь очищення забарвлених розчинів, визначення оптимальних доз реагентів та розробка рекомендацій для комплексного очищення забарвлених розчинів з використанням природного флокулянта – хітозану в комплексі з неорганічними коагулянтами.

Матеріали та методи дослідження. Як об'єкт дослідження використовували модельні зразки забарвленої води, наближені до стічних вод текстильних підприємств України, а саме, з концентрацією барвника активного-синього (ЗСВТ) від 20 до 100 мг/дм³. Для приготування забарвлених модельних розчинів розчиняли 0,12 г барвника в 1 дм³ дистильованої води і використовували цей розчин як вихідний для приготування модельних розчинів з концентрацією 20 мг/дм³.

Як коагулянти використовувалися 10 % розчини солей алюмінію та заліза, а саме: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, сульфат алюмінію рідкий (ALS) та розчин сульфату заліза (PIX-318). У ході експерименту було проведено порівняння ефективності очищення зразків модельних забарвлених вод з використанням коагулянтів на основі алюмінію та заліза та при їх комплексній дії з флокулянтом.

Як флокулянт використовували 1 % розчин природного біополімеру хітозану (виробництва ЗАО «Біопрогрес» зі ступенем деацетилювання 82 %). Хітозан – це природний органічний амінополісахарид з високою молекулярною масою і високою щільністю заряду.

Для приготування 1 % розчину флокулянта попередньо наважку хітозану масою 1 г розчиняли в 1 см³ льодяної ацетатної кислоти і доводили об'єм дистильованою водою до 100 см³ при постійному перемішуванні.

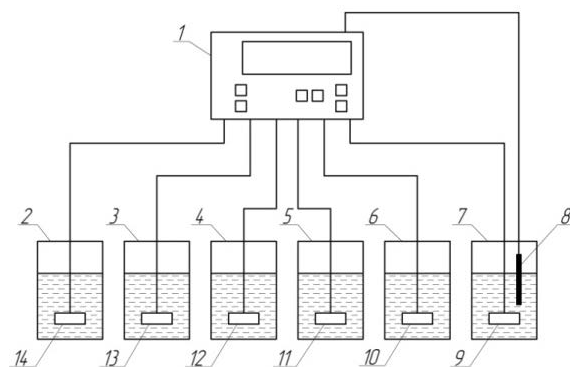
Для визначення кольоровості досліджуваних розчинів методом калібрувального графіка використовували однопроменевий спектрофотометр Ulab 102 з діапазоном довжин хвиль 325-1000 нм.

В процесі підбору найбільш ефективних реагентів для очищення модельних забарвлених розчинів, а також для визначення оптимальної дози коагулянтів і флокулянта (Мг/дм³) застосовували метод пробної коагуляції – Джар-тест (JAR-test). Цей метод імітує виробничий процес і дає можливість не тільки визначити ефективну дозу коагулянта та флокулянта, але й встановити оптимальне значення рН і мінімальний час, який потрібен для утворення пластівців та осадження або спливання їх у вигляді осаду. При цьому також проводиться дослідження якості обробленої води після відстоювання. З шести досліджуваних доз коагулянта або флокулянта вибирається та, що сприяє утворенню більш щільного осаду з хорошими седиментаційними властивостями [21-23].

В лабораторних умовах використовувалась стаціонарна установка для Джар-тесту (флокулятор 2000 Kemira), удосконалена в аналітично-хімічній лабораторії кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ [24, 25], схема якої зображена на рисунку 1.

Установка складається з шести лабораторних стаканів об'ємом 1 дм³ (2-7), призначених для одночасного дослідження рівної кількості проб води, обладнана механічними мішалками (9-14) з регульованими швидкістю обертання і часом перемішування, що здійснюється за допомогою флокулятора (1). Прилад додатково обладнаний рН електродом (8) для контролю рівня рН у досліджуваних зразках води.

Результати та їх обговорення. Першим етапом експериментальної частини роботи було визначення мінімальної робочої дози (Мг/дм³) коагулянтів та флокулянтів. Враховуючи те, що досліджувані зразки характеризуються середнім ступенем забарвлення (20 мг/дм³), було протестовано діапазон доз від 20 до 70 мг/дм³ для коагулянтів на основі алюмінію ($Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ і ALS) та від 10 до 60 мг/дм³ для коагулянта на основі заліза (PIX-318).



1 – флокюлятор 2000 Kemira; 2-7 – лабораторні склянки місткістю 1 дм³; 8 – рН електрод;
9-14 – механічні мішалки

Рисунок 1 – Лабораторна установка для проведення Джар-тесту

В шість склянок, заповнених модельними зразками забарвлених розчинів з концентрацією 20 мг/дм³ барвника ЗСВТ, вводили дози коагулянта від 20 до 70 мг/дм³ з кроком 10 мг/дм³, потім розчини перемішували зі швидкістю 140 об/хв впродовж двох хвилин. Цей період відповідає стадії гідролізу коагулянта. Далі швидкість перемішування було знижено до 50 об/хв і впродовж 10 хв відбувалося утворення пластівців. Візуальні спостереження за процесом утворення та осідання осаду дали змогу встановити оптимальну дозу коагулянта та оптимальні умови процесу для утворення пластівців доволі великих розмірів. Дослідження проводилися в нейтральному середовищі з рН=6-8. Регулювання рН проводили додаванням еквівалентної кількості 5-10 % розчинів NaOH або HCl до кількості введеної безводної солі коагулянта. Наступною стадією дослідження є період седиментації, тобто осадження пластівців у вигляді оса-

ду. Оцінювання якості очищення зразків було проведено через 60 хв та через добу після початку процесу седиментації шляхом відбору проб з кожної склянки на одній і тій же глибині відстояного шару води, з подальшим їх аналізом на вміст залишкових концентрацій забруднюючих речовин.

Одержані графічні залежності, які зображено на рисунку 2, показують, що оптимальна доза для ефективного очищення модельного розчину з концентрацією барвника активного-синього 20 мг/дм³ при застосуванні коагулянтів становить: 40 мг/дм³ для PIX-318 та Al₂(SO₄)₃·nH₂O і 20 мг/дм³ для ALS. При збільшенні часу проведення седиментації до 24 год оптимальна доза для коагулянта PIX-318 не змінюється (40 мг/дм³), для Al₂(SO₄)₃·nH₂O і ALS збільшується до 50 мг/дм³ та до 60 мг/дм³ відповідно (рисунок 3).

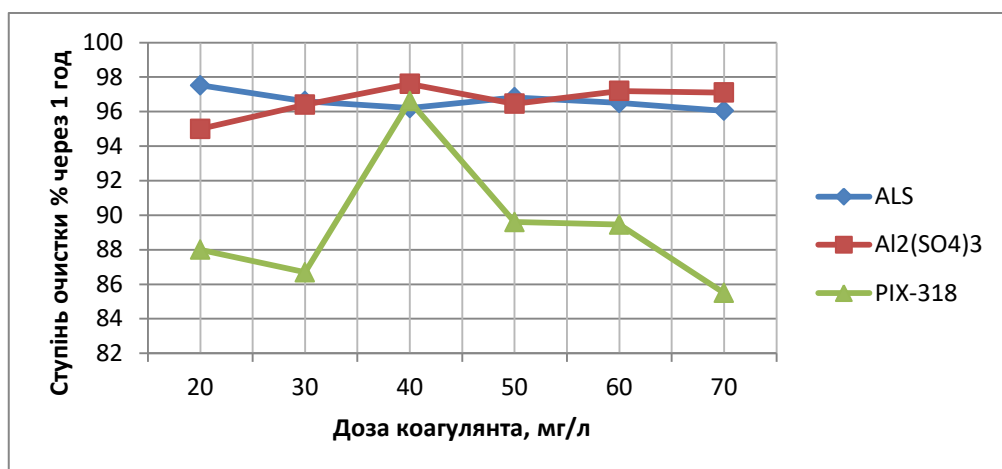


Рисунок 2 – Залежність ступеня очищення забарвлених зразків води з концентрацією барвника 20 мг/дм³ від дози коагулянта (тривалість процесу седиментації – 60 хв)

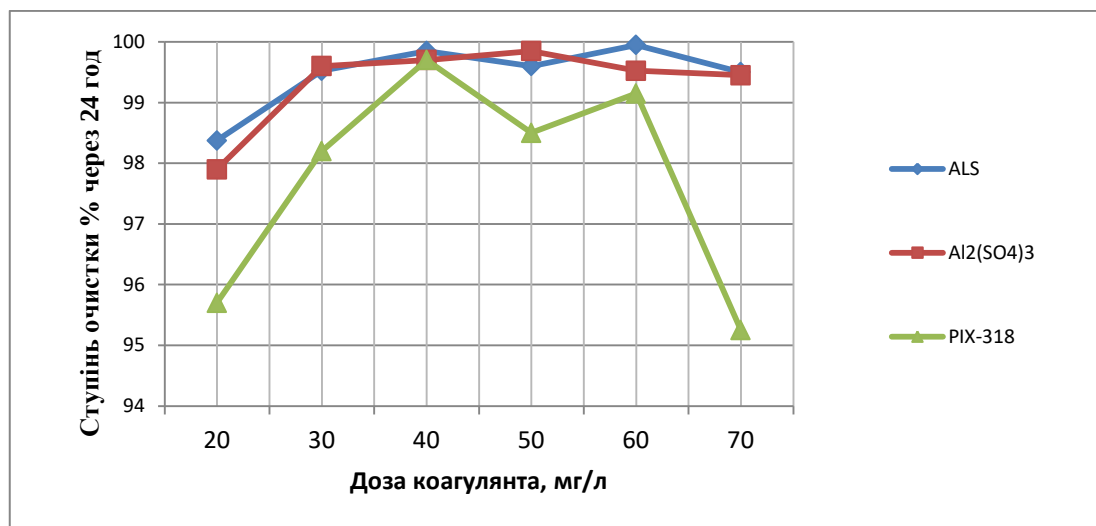


Рисунок 3 – Залежність ступеня очищення забарвлених зразків води з концентрацією барвника 20 мг/дм³ від дози коагулянта (тривалість процесу седиментації – 24 год)

Завданням наступного етапу дослідження було визначення оптимальної дози флокулянта-хітозану в комплексі з кожним із коагулянтів, що були взяті у кількості, яка відповідає їх визначенню на попередньому етапі, після 60 хв седиментації, оптимальним дозам. Для цього усі шість скляних стаканів були заповнені однаковим об'ємом досліджуваної води (1 дм³) і додана одна й та ж оптимальна доза коагулянта. Після інтенсивного перемішування зі швидкістю 140 об/хв впродовж 2 хв у склянки було введено дози 1 % розчину флокулянта-хітозану в інтервалі від 0,2 до 3,4 см³, що відповідає вмісту хітозану від 2 до 34 мг/дм³, при цьому перший стакан залишався контрольним, тобто без додавання флокулянта. Після цього експеримент проводили аналогічно тому, який описаний для коагулянтів, і оцінювання якості очищення проводилося через 60 хв та через 24 год після початку процесу седиментації.

Аналіз отриманих графічних залежностей дав можливість визначити ефективну дозу флокулянта та оптимальні умови його застосування в комплексі з різними коагулянтами.

Отримані графічні залежності, зображені на рисунку 4, свідчать про те, що оптимальна доза флокулянта-хітозану, визначена через 60 хв після початку процесу та при використанні його разом з різними коагулянтами, становить 20 мг/дм³ – з PIX-318 і Al₂(SO₄)₃·nH₂O та 34 мг/дм³ – з ALS.

Збільшення часу проведення процесу седиментації до 24 год сприяє зменшенню дози хітозану до 6 мг/дм³ при дії з Al₂(SO₄)₃·nH₂O та до 2 мг/дм³ – з PIX-318, а при дії в комплексі з ALS оптимальна доза залишається незмінною – 34 мг/дм³ (рисунк 5).

Також у результаті експерименту встановлено, що збільшення дози флокулянта-хітозану сприяє утворенню пластівців більшого розміру, а це, в свою чергу, пришвидшує процес осадження, коагулянти ALS та Al₂(SO₄)₃·nH₂O з хітозаном утворюють агрегати, які з часом руйнуються, на відміну від агрегатів, що утворюються з PIX-318, які утворюють стійкі сполуки, а ступінь очищення при цьому досягає практично 100 %.

При дослідженні якості води, яке проводилося після завершення процесу коагуляції, також було встановлено, що в результаті використання коагулянта PIX-318 очищена вода містить деяку кількість залишкових іонів Fe³⁺, наявність яких збільшує мутність та кольоровість розчинів (таблиця 1). У той же час додавання незначної кількості флокулянта-хітозану, а саме 6 мг/дм³, дає змогу знизити вміст заліза вдвічі, а при використанні оптимальної дози флокулянта – повністю вилучити його (таблиця 2). На нашу думку, це пов'язано з хелатними властивостями хітозану, які він виявляє до іонів важких металів [19, 20].

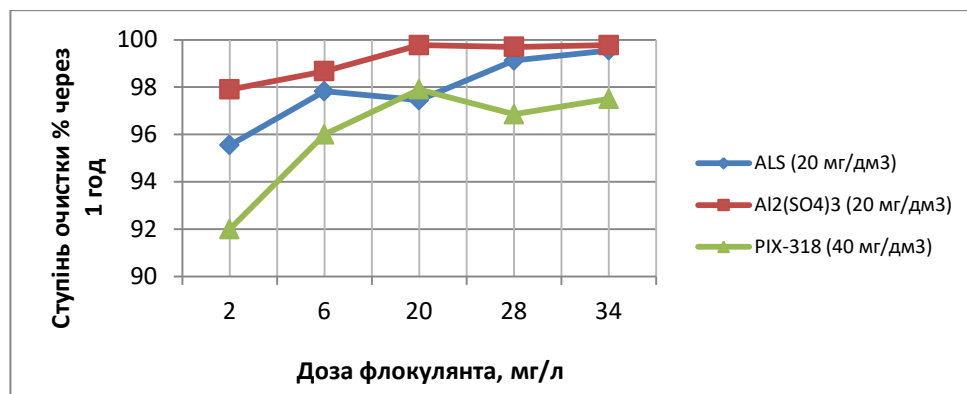


Рисунок 4 – Залежність ступеня очищення забарвлених стічних вод з вмістом барвника 20 мг/дм³ від дози флокулянта при дії в комплексі з різними типами коагулянтів (тривалість процесу седиментації – 60 хв)

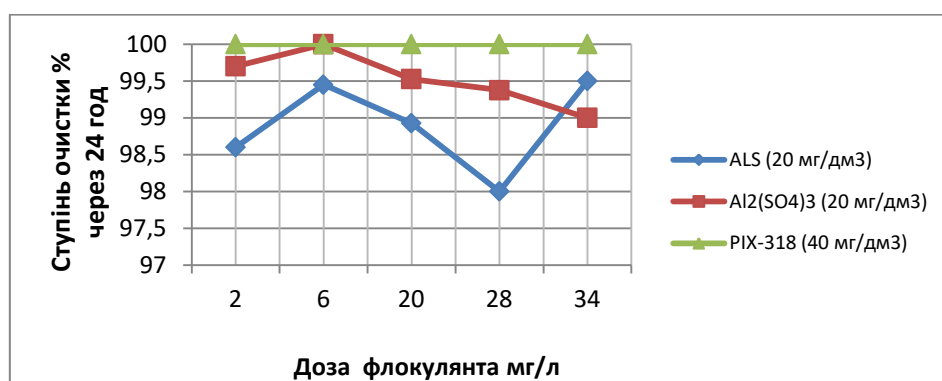


Рисунок 5 – Залежність ступеня очищення забарвлених стічних вод з вмістом барвника 20 мг/дм³ від дози флокулянта при дії в комплексі з різними типами коагулянтів (тривалість процесу седиментації – 24 год)

Таблиця 1 – Вміст залишкових Fe³⁺-іонів у очищеній воді після процесу коагуляції з коагулянтом PIX-318

Доза PIX-318, мг/дм ³	Концентрація Fe ³⁺ -іонів, мг/ дм ³
10	0
20	0,014
30	0,014
40	0,144
50	0,38
60	0,524

Таблиця 2 – Вміст залишкових Fe³⁺ іонів при комплексній дії флокулянта-хітозану з коагулянтом PIX-318 (40 мг/дм³)

Доза флокулянта, мг/дм ³	Концентрація Fe ³⁺ -іонів, мг/ дм ³
2	0,66
6	0,03
10	0
20	0
28	0
34	0

Висновки. В результаті виконання дослідницької роботи було проаналізовано процес очищення забарвлених модельних розчинів, наближених до стічних вод текстильних підприємств України, методами коагуляції та флокуляції з використанням різних типів коагулянтів та природного флокулянта. Як коагулянти використовували: кристалогідрат сірчанокислого алюмінію ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), розчин сульфату хлориду заліза (PIX-318) та сульфат алюмінію рідкий (ALS). Як флокулянт використовували природний біополімер хітозан (виробництва ЗАО «Біопрогрес» зі ступенем деацетилювання 82 %).

В процесі дослідження коагуляційного способу очищення модельних розчинів було визначено оптимальні дози коагулянтів та флокулянта-хітозану для розчинів з концентрацією барвника 20 мг/дм^3 , що становлять для коагулянтів PIX-318 і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 40 мг/дм^3 а ALS – 20 мг/дм^3 , а для флокулянта-хітозану при використанні його в комплексі з різними коагулянтами 20 мг/дм^3 – з PIX-318 і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та 34 мг/дм^3 – з ALS.

При порівнянні ефективності використання коагулянтів встановлено, що ступінь очищення методом коагуляції, з використанням будь-якого з досліджуваних коагулянтів, при збільшенні тривалості проведення процесу седиментації теж збільшується.

Також зафіксовано, що при застосуванні залізовмісного коагулянта в очищених зразках води наявний залишковий вміст іонів заліза (III), та доведено, що додавання визначеної дози флокулянта-хітозану дає змогу повністю вилучити іони заліза з очищеної води.

Доведено, що використання хітозану як флокулянта сприяє утворенню пластівців значно більшого розміру, що пришвидшує процес седиментації.

Встановлено, що ступінь очищення забарвлених модельних розчинів залежить від концентрації доданих коагулянтів та флокулянта, а також від ступеня забрудненості води і від тривалості осадження.

Список літератури

[1] І. М. Астрелін, та Х. Ратнавіри, *Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами*: підручник. 2015.

[2] Т. В. Солодовнік, та Г. С. Столяренко, "Вирішення актуальних питань водопідготовки та очищення стічних вод науков-

цями міжнародного рівня в рамках проекту "Водна Гармонія", *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, № 1, с.137-149, 2017 (*Технічні науки*).

- [3] І. М. Петрушка, Г. З. Леськів, та Г. І. Плахтій, "Очищення стічних вод від барвників природними сорбентами", *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, № 488, с. 230-233, 2003.
- [4] Shahin Homaeigohar, Ahnaf Usman Zillohu, Ramzy Abdelaziz, Mehdi Keshavarz Hedayati, and Mady Elbahri, in *Materials A novel nanohybrid nanofibrous adsorbent for water purification from dye pollutants*, vol. 9, no. 10, 848, pp. 1-16, 2016.
- [5] Т. В. Солодовнік, "Сорбция растворимых красителей на хитинсодержащих комплексах", *Химия и технология воды*, 25 (4), с. 342-349, 2003.
- [6] N. Mykhailenko, O. Makarchuk, T. Dontsova, S. Gorobets, and I. Astrelin, "Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents", *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 4, pp. 13-20, 2015.
- [7] I. Kosogina, I. Astrelin, G. Krimets, and N. Vereshchuk, "The process of wastewater treatment with advanced oxidation methods to remove dye", *Chemistry & Chemical Technology*, 8 (3), pp. 365-369, 2014.
- [8] T. Obushenko, N. Tolstopalova, O. Kulesha, and I. Astrelin, "Thermodynamic studies of bromphenol blue removal from water using solvent sublation", *Chemistry & Chemical Technology*, 10 (4), pp. 515-518, 2016.
- [9] T. A. Dontsova, I. Ivanenko, and I. Astrelin, "Synthesis and characterization of titanium(IV) oxide from various precursors", *Springer Proceedings in Physics*, 167, pp. 275-293, 2015.
- [10] В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук, та Г. М. Тіторук, "Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників", *Патент № 78892*, Квіт. 10, 2013.
- [11] А. К. Запольский, и А. А. Баран, *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение*. Ленинград: Химия, 1987.
- [12] А. И. Мацнев, *Водоотведение на промышленных предприятиях*. Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1986.

- [13] I. В. Косогіна, I. М. Астрелін, та Н. М. Толстопалова, "Комплексне очищення стічних вод від барвників", на *III Всеукр. з'їзді екологів з міжнар. участю*: зб. наук. ст., т. 2. Вінниця, 2011, с. 601.
- [14] I. К. Якименко, та Т. В. Солодовник, "Дослідження процесу коагуляції та процесу очищення мутних та забарвлених розчинів при використанні різного типу коагулянтів", на *VII Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хім. технології*: зб. тез доп. Київ, 2018, с. 169.
- [15] F. W. Pontius, "Chitosan as a drinking water treatment coagulant", *American Journal of Civil Engineering*, vol. 4, iss. 5, pp. 205-215, 2016.
- [16] Sara Ann Fast, Bahareh Kokabian, and Veera Gnanaswar Gude, "Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters – comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods", *Chemical Engineering Journal*, 244, pp. 403-410, 2014.
- [17] D. Zeng, J. Wu, and J. F. Kennedy, "Application of a chitosan flocculant to water treatment", *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no. 1, pp. 135-139, 2008.
- [18] F. Renault, B. Sancey, P. M. Badot, and G. Crini, "Chitosan for coagulation/ flocculation processes – an eco-friendly approach", *European Polymer Journal*, 45, pp. 1337-1348, 2009.
- [19] Dorota Kołodyńska, "Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid", *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, iss. 2, pp. 520-529, 2011.
- [20] W. S. Wan Ngah, and M. A. K. M. Hanafiah, "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review", *Biore-source Technology*, 99, pp. 3935-3948, 2008.
- [21] P. Aragonés-Beltrán, J. A. Mendoza-Roca, A. Bes-Piá, M. García-Melón, and E. Parra-Ruiz, "Application of multicriteria decision analysis to jar-test results for chemicals selection in the physical-chemical treatment of textile wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, iss. 1, pp. 288-295, 2009.
- [22] Herbert E. Hudson Jr, and E. G. Wagner, "Conduct and uses of jar tests", *Journal of American Water Works Association*, vol. 73, iss. 4, pp. 218-223, 1981.
- [23] B. Tassinari, S. Conaghan, B. Freeland, and I. W. Marison, "Application of turbidity meters for the quantitative analysis of flocculation in a jar test apparatus", *Journal of Environmental Engineering*, vol. 141, iss. 9, 2015.
- [24] T. V. Solodovnik, H. S. Stolyarenko, and A. A. Slis, "Prospects of using complex coagulation systems based on chitosan in water treatment processes", на *V Междунар. водном форумі "Водные ресурсы и климат"*, ч. 2. Минск, Республика Беларусь, 2017, с. 87-90.
- [25] Т. В. Солодовник, *Фізична та колоїдна хімія: лабораторний практикум*. Черкаси: ЧДТУ, 2014.

References

- [1] I. M. Astrelin, and Kh. Ratnaviry, *Physico-chemical methods of water purification. Water management: textbook*. 2015 [in Ukrainian].
- [2] T. V. Solodovnik, and H. S. Stoliarenko, "Solution of topical issues of water treatment and sewage purification by scientists of international level within the framework of the "Water Harmony" project", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tekhnologichnogo universytetu*, no. 1, pp. 137-149, 2017 [in Ukrainian].
- [3] I. M. Petrushka, H. Z. Leskiv, and H. I. Plakhtii, "Purification of waste water from dyes by natural sorbents", *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika"*, no. 488, pp. 230-233, 2003 [in Ukrainian].
- [4] Shahin Homaeigohar, Ahnaf Usman Zillohu, Ramzy Abdelaziz, Mehdi Keshavarz Hedayati, and Mady Elbahri, in *Materials A novel nanohybrid nanofibrous adsorbent for water purification from dye pollutants*, vol. 9, no. 10, 848, pp. 1-16, 2016.
- [5] T. V. Solodovnik, "Sorption of soluble dyes on chitin-containing complexes", *Khimiya i tekhnologiya vody*, 25 (4), pp. 342-349, 2003 [in Russian].
- [6] N. Mykhailenko, O. Makarchuk, T. Dontsova, S. Gorobets, and I. Astrelin, "Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents", *Eastern European*

- Journal of Enterprise Technologies*, 4, pp. 13-20, 2015.
- [7] I. Kosogina, I. Astrelin, G. Krimets, and N. Vereshchuk, "The process of wastewater treatment with advanced oxidation methods to remove dye", *Chemistry & Chemical Technology*, 8 (3), pp. 365-369, 2014.
- [8] T. Obushenko, N. Tolstopalova, O. Kulesha, and I. Astrelin, "Thermodynamic studies of bromphenol blue removal from water using solvent sublation", *Chemistry & Chemical Technology*, 10 (4), pp. 515-518, 2016.
- [9] T. A. Dontsova, I. Ivanenko, and I. Astrelin, "Synthesis and characterization of titanium (IV) oxide from various precursors", *Springer Proceedings in Physics*, 167, pp. 275-293, 2015.
- [10] V. V. Honcharuk, T. Yu. Dulneva, D. D. Kucheruk, and H. M. Titoruk, "Method of purification of waste water from direct dyes", *Patent no. 78892*, Apr. 10, 2013 [in Ukrainian].
- [11] A. K. Zapolskyi, and A. A. Baran, *Coagulants and flocculants in water purification processes: Properties. Receiving. Application..* Leningrad: Khimiya, 1987 [in Russian].
- [12] A. I. Matsnev, *Water disposal in industrial enterprises*. Lvov: Vyshcha shk. Izd-vo pri Lvov. un-te, 1986 [in Russian].
- [13] I. V. Kosohina, I. M. Astrelin, and N. M. Tolstopalova, "Complex wastewater purification from dyes", in III All-Ukr. Environmental Convention with Internat. Participation: coll. of sci. papers, vol. 2. Vinnytsia, 2011, p. 601 [in Ukrainian].
- [14] I. K. Yakymenko, and T. V. Solodovnik, "Investigation of the process of coagulation and the process of purification of muddy and colored solutions using different types of coagulants", in VII Internat. Conf. of Students, Graduate Students and Young Scientists in Chemistry and Chem. Technology: collected abstracts. Kyiv, 2018, p. 169 [in Ukrainian].
- [15] F. W. Pontius, "Chitosan as a drinking water treatment coagulant", *American Journal of Civil Engineering*, vol. 4, iss. 5, pp. 205-215, 2016.
- [16] Sara Ann Fast, Bahareh Kokabian, and Veera Gnaneswar Gude, "Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters – comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods", *Chemical Engineering Journal*, 244, pp. 403-410, 2014.
- [17] D. Zeng, J. Wu, and J. F. Kennedy, "Application of a chitosan flocculant to water treatment", *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no. 1, pp. 135-139, 2008.
- [18] F. Renault, B. Sancey, P. M. Badot, and G. Crini, "Chitosan for coagulation/ flocculation processes – an eco-friendly approach", *European Polymer Journal*, 45, pp. 1337-1348, 2009.
- [19] Dorota Kołodyńska, "Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid", *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, iss. 2, pp. 520-529, 2011.
- [20] W. S. Wan Ngah, and M. A. K. M. Hanafiah, "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review", *Biore-source Technology*, 99, pp. 3935-3948, 2008.
- [21] P. Aragonés-Beltrán, J. A. Mendoza-Roca, A. Bes-Piá, M. García-Melón, and E. Parrar-Ruiz, "Application of multicriteria decision analysis to jar-test results for chemicals selection in the physical-chemical treatment of textile wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, iss. 1, pp. 288-295, 2009.
- [22] Herbert E. Hudson Jr, and E. G. Wagner, "Conduct and uses of jar tests", *Journal of American Water Works Association*, vol. 73, iss. 4, pp. 218-223, 1981.
- [23] B. Tassinari, S. Conaghan, B. Freeland, and I. W. Marison, "Application of turbidity meters for the quantitative analysis of flocculation in a jar test apparatus", *Journal of Environmental Engineering*, vol. 141, iss. 9, 2015.
- [24] T. V. Solodovnik, H. S. Stolyarenko, and A. A. Slis, "Prospects of using complex coagulation systems based on chitosan in water treatment processes", in V Int. Water Forum "Water Resources and Climate", part 2. Minsk, Republic of Belarus, 2017, pp. 87-90.
- [25] T. V. Solodovnik, *Physical and colloidal chemistry*. Cherkasy: ChDTU, 2014 [in Ukrainian].

T. V. Solodovnik¹, Ph. D., associate professor of the department of chemical technologies and water treatment,

e-mail: solodovniktetana@gmail.com

N. M. Tolstopalova², Ph. D. (Eng.), associate professor, acting head of the department of inorganic matters technology, water purification and general chemical technology,

N. M. Fomina¹, senior lecturer of the department of chemical technologies and water treatment,

I. K. Yakymenko¹, student

e-mail: yakymenko97@ukr.net

¹Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

STUDY OF THE PROCESSES OF COLORED SOLUTIONS PURIFICATION USING INORGANIC COAGULANTS AND NATURAL FLOCCULANT

Today the problem of purification of domestic and industrial wastewater from a variety of organic and inorganic pollutants is one of the most important and topical issues in the world. The further harmonious existence of all aquatic ecosystems depends on a successful solution of this problem. In the process of work, studies on the analysis of existing methods of sewage treatment, painted with different types of dyes, and the search for efficient ways to improve them have been carried out. The coagulation process using coagulants in combination with natural and artificial flocculants is one of the effective ways of treating colored sewage. The coagulation process is usually carried out using coagulants based on aluminum and iron salts that are capable of hydrolyzing in water to form various coagulation structures with high adsorption and adhesion properties. The addition of flocculants, even in small amounts, besides conventional coagulants, promotes the faster formation of flakes, sedimentation and filtration, stabilizes the process of purification, improves the quality and efficiency of the equipment operation.

At the Department of Chemical Technologies and Water Treatment, the research of the determination of the optimal dosage of coagulants based on aluminum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, ALS) and iron (PIX-318) to purify colored model solutions that are similar to the sewage of Ukrainian coloring companies has been conducted. Natural amino polysaccharide – chitosan, which is offered as the effective flocculant, has been used in combination with inorganic coagulants. Being a weak cationic flocculant, chitosan has an increased efficacy of protein sedimentation compared with classical flocculants. In the process of purification of model solutions, the optimal dosages of coagulants and the flocculant – chitosan have been determined using the Jar-test method. The degree of purification of colored model solutions, from the concentrations of added coagulants and flocculant, as well as the degree of water pollution and the duration of deposition have been established. Increasing the duration of the sedimentation process allows to increase the degree of purification of colored model solutions. The advantages and disadvantages of different properties of coagulants are identified and recommendations are developed to improve the efficiency of the use of the coagulation process of purification.

Keywords: sewage, purification, coagulation, coloration, coagulants, flocculants.

В. С. Гевод, д.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и экологии,
e-mail: aquilegya@ua.fm

И. А. Борисов, студент,

А. С. Чернова, студентка

Украинский государственный химико-технологический университет
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВОЗДУШНЫХ ПУЗЫРЬКАХ И ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИХ РАЗМЕРОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПУЗЫРЬКОВО-ПЛЕНОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Особенности пузырьково-пленочной экстракции рассмотрены с позиций динамики и равновесия адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на пузырьках воздуха с разными размерами. Показано, что при определенном соотношении количества и размеров пузырьков, адсорбирующих и переносящих ПАВ из объема очищаемой воды в пузырьково-пленочный экстрактор, производительность процесса пузырьково-пленочной экстракции многократно возрастает.

Ключевые слова: вода, очистка, адсорбция, пузырьково-пленочная экстракция.

Введение. При решении нарастающих проблем урбанизированных территорий и, в том числе, проблем, связанных со вторичным загрязнением питьевой воды в сетях централизованного водоснабжения, всё большее значение приобретают знания, практическая реализация которых наносит минимальный ущерб окружающей среде.

В рамках экологического императива разрабатываются новые технологии и совершенствуются известные.

Одним из экологичных способов улучшения качества воды на периферии протяженных водопроводов, а также при доочистке промышленных и бытовых сточных вод и подготовке воды в домохозяйствах является использование устройств, принцип действия которых основан на реализации сопряженных процессов флотации (пузырьково-пленочной экстракции) и биологической фильтрации. Биофильтр и пузырьково-пленочный экстрактор, объединенные в эмерджентный водоочистительный комплекс, эффективно очищают воду без применения расходуемых материалов и этим обеспечивают существенную экономию материальных ресурсов на протяжении своего жизненного цикла.

1. Равновесие и динамика адсорбции ПАВ на воздушных пузырьках. Термодинамика адсорбции ПАВ в водных системах разработана Гиббсом, который раскрыл взаимосвязь поверхностных избытков ПАВ с их объ-

емной концентрацией и поверхностным натяжением раствора. Мономолекулярную адсорбцию различных поверхностно-активных веществ на твердых и жидких поверхностях исследовал Ленгмюр [1]. Его уравнения изотерм адсорбции адекватно отображают сущность изучаемых явлений и широко используются в технологических расчетах.

Равновесие и кинетика адсорбции ПАВ на воздушных пузырьках рассмотрены ниже с использованием представлений Ленгмюра о том, что на любой поверхности имеется конечное количество центров (мест), потенциально доступных для адсорбции. Каждое равновесное состояние адсорбции характеризуется определенной степенью заполнения адсорбционной поверхности молекулами адсорбтива. При этом уравнение, описывающее адсорбцию в динамике, является следующим:

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_{\infty} \frac{C}{\frac{K \uparrow}{K \downarrow} C_s^{\infty} + C} \left\{ 1 - \exp \left[-(K \uparrow + K \downarrow) \frac{l}{V} \right] \right\}, \quad (1)$$

где Γ_{τ} – адсорбция ПАВ на поверхности пузырьков воздуха, которая устанавливается ко времени $\tau = l/V$ (l – длина всплытия пузырьков воздуха в водной среде, V – скорость всплытия пузырьков); Γ_{∞} – предельная адсорбция ПАВ, C_s^{∞} – предельная объемная концентрация ПАВ в водной среде, C – исходная концентрация ПАВ в водной среде, $K \uparrow$ и $K \downarrow$ – константы скоростей адсорбции и десорбции ПАВ.

Уравнение (1) позволяет проанализировать особенности процессов флотационного (пузырьково-пленочного) изъятия поверхностно-активных веществ из водных сред с помощью потока пузырей диспергированного воздуха или другого подходящего газа.

2. Аэрационно-индуцированный перенос ПАВ. Производительность пузырьковой флотации ПАВ зависит от: скорости адсорбции этих веществ на газовых (воздушных) пузырьках, суммарной площади адсорбционной поверхности, создаваемой всеми пузырьками в их потоке в объеме воды, скорости всплытия пузырьков под действием архимедовой силы, интенсивности гидродинамических возмущений в зоне аккумуляции флотопродукта и способа отведения флотоконцентрата за пределы флотатора (пузырьково-пленочного экстактора). Каждый из перечисленных факторов является важным.

Если поток диспергированного воздуха состоит из пузырьков примерно одинакового размера и адсорбция флотируемых примесей воды на воздушных пузырьках за время их существования в водной среде составляет величину Γ_τ , то аэрационно-индуцированный перенос ПАВ из объема воды на её поверхность описывается уравнением

$$\frac{dG}{dt} = \Gamma_\tau \frac{W_{\text{возд}} 4\pi r^2}{4\pi r^3/3} = \Gamma_\tau \frac{3W_{\text{возд}}}{r}, \quad (2)$$

где dG – элементарный перенос массы ПАВ с пузырьковым потоком; Γ_τ – адсорбция ПАВ на поверхности воздушных пузырьков за время их существования в водной среде (описывается уравнением (1)); $W_{\text{возд}}$ – расход воздуха на барботаж; r – радиус воздушных пузырьков; dt – элементарное время.

Уравнения (1) и (2) показывают, что на величину dG/dt влияют концентрация ПАВ в водном объеме (C), константа адсорбционного равновесия ($K_{\text{равн}} = \frac{K_{\downarrow}}{K_{\uparrow}}$), расход воздуха на барботаж (W), размеры воздушных пузырьков (r) и продолжительность (l/V) времени существования воздушных пузырьков в объеме воды,

При заданном расходе воздуха на барботаж ($W_{\text{возд}}$) величина произведения $\Gamma_\tau \frac{3W_{\text{возд}}}{r}$ в уравнении (2) растет пропорционально уменьшению радиуса воздушных пузырьков (r) и это способствует увеличению dG/dt . Но с уменьшением радиуса воздушных пузырьков возрастает и продолжи-

тельность времени их всплытия сквозь толщу воды [2], как показано на рисунке 1. Это обеспечивает дополнительную адсорбцию мелкими пузырьками тех поверхностно-активных примесей воды, у которых коэффициенты диффузии малы. Поэтому на dG/dt дополнительно прирастает и за счет влияния фактора (l/V), входящего в экспоненциальный член выражения, представленного в уравнении (1) в фигурных скобках.

К росту dG/dt приводит и увеличение суммы констант скоростей адсорбции и десорбции ПАВ, т. е. ($K \uparrow + K \downarrow$), входящей в (1) в показатель экспоненты.

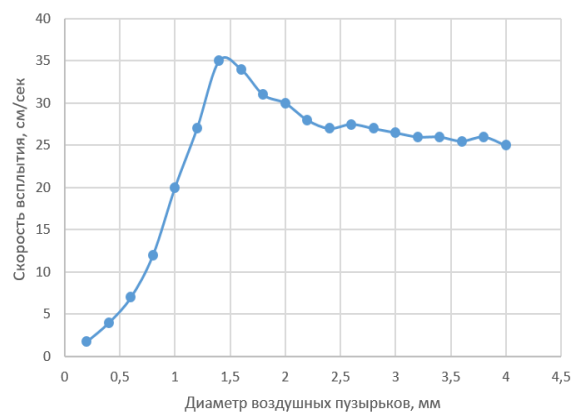


Рисунок 1 – Влияние размеров воздушных пузырьков на скорость их всплытия в воде

Но, применяя метод флотации на практике для очистки воды от её поверхностно-активных примесей, нельзя управлять параметрами (Γ_∞), (C_s^∞), ($K \uparrow$) и ($K \downarrow$) без кардинального нарушения исходного ионно-солевого состава обрабатываемой воды.

Концентрация адсорбирующихся примесей (C) также не является управляющим параметром.

Целенаправленно менять dG/dt позволяют только величины (l), (W) и (r). Величина (l) должна быть такой, чтобы достигалась максимальная степень адсорбции ПАВ пузырьками воздуха за время их всплытия в объеме воды. А что касается расхода воздуха на барботаж (W) и размеров (r) пузырьков, которые образуются при диспергировании воздуха, то здесь появляются ограничения, связанные со спецификой накопления и съема флотоконцентрата с поверхности субфазы. В частности, при размерах воздушных пузырьков, соответствующих скоростям их всплытия в диапазоне 25-35 см/с (см. рисунок 1), про-

порционально расходу воздуха на барботаж увеличивается интенсивность гидродинамических возмущений поверхностного слоя субфазы. Это делает невозможным накопление флотоконцентрата на водной поверхности при малых концентрациях поверхностно-активных примесей в воде. А если увеличивается расход воздуха на барботаж при микроскопических размерах получаемых воздушных пузырьков, скорости всплытия которых составляют 0,1-1 см/с, то все аэрируемое водное пространство заполняется циркулирующей водно-воздушной эмульсией. В такой эмульсии флотоконцентрат как таковой при малых концентрациях ПАВ в воде практически не образуется. При указанных условиях не образуют устойчивых слоев пены и потоки воздушных пузырьков с радиусами 0,1-1,0 мм, скорости всплытия которых варьируют в диапазоне 1-20 см/с. Эти обстоятельства ограничивают возможность применения ординарной пузырьковой флотации для очистки воды от её поверхностно-активных загрязнений.

3. Пузырьково-пленочная экстракция с использованием моно- и полидисперсных потоков воздушных пузырьков. В работах [3-7] было показано, что усовершенствованный метод пузырьковой флотации – пузырьково-пленочная экстракция, основанная на ином способе удаления флотоконцентрата с поверхности субфазы, – обеспечивает существенно более глубокую очистку воды от поверхностно-активных примесей, чем флотация с удалением флотоконцентрата в виде пенного слоя. В частности, при пузырьковой флотации образование пены прекращается, когда концентрация ПАВ в водном объеме опускается до уровня 1-2 мг/дм³. А при пузырьково-пленочной экстракции концентрацию ПАВ в воде можно понизить и до уровня микрограммов на кубический дециметр. Принцип действия пузырьково-пленочной экстракции отображен на рисунке 2, где:

а) адсорбция поверхностно-активных примесей воды потоком пузырьков воздуха и образование из этих примесей мономолекулярного слоя ПАВ на водной поверхности;

б) формирование зачатков пены. Образующиеся полусферические оболочки покрыты адсорбционными монослоями ПАВ с обеих сторон;

с) процесс внутри пузырьково-пленочного экстрактора с оптимальными размерами. Из потока воздушных пузырьков с

ПАВ, адсорбированными на их поверхности, образуется поток тонких жидкостных пленок концентрата удаляемых загрязнений. Строение пленок показано на выделенном фрагменте;

д, е) процессы внутри цилиндрических пространств с неоптимальными размерами. В случае (д) пузырьковые сферы разрушаются, не образуя воздушно-пленочного потока концентрата удаляемых загрязнений, а в случае (е) возникает тривиальное явление аэролифта.

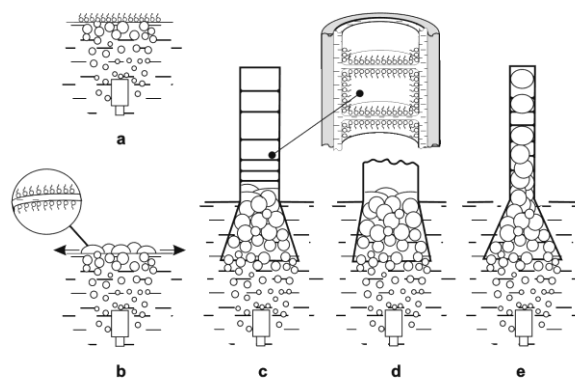


Рисунок 2 – Иллюстрация принципа действия пузырьково-пленочной экстракции

При осуществлении пузырьково-пленочной экстракции концентрат сфлотированных загрязнений отводится за пределы очищаемого водного объема в виде воздушно-пленочного потока через канал (патрубок) с коническим сужением на его выходе и раструбом (захватывающей воронкой) у основания (см. рисунок 2, с). В раструбе пузырьки воздуха с адсорбированными ПАВ образуют зону критического газонаполнения, коалесцируют и, смещаясь в пространство отводящего канала, трансформируются в поток тонких жидкостных пленок. Пленки содержат в своем составе определенное количество удаляемых ПАВ и эвакуируются за пределы аэрируемого объема воды через выходное отверстие отводящего канала. Эта часть отводящего канала на рисунке 2, с не показана.

Пленки разделены между собой воздушными пространствами (прослойками), как показано на выделенном фрагменте рисунка 2, с. Давление воздуха в воздушных прослойках чуть больше атмосферного и уменьшается в направлении от основания отводящего канала к его выходу.

Объем воздушных прослоек зависит от размеров флотирующих пузырьков и от величины адсорбции ПАВ (Γ_c) на их поверхности к моменту вхождения в раструб. Связь жесткая, так как каждая пленка концентрата загрязнений и каждая воздушная прослойка появляются в отводящем канале в результате высвобождения определенного количества ПАВ и определенного объема воздуха из соответствующего количества скоалесцировавших воздушных пузырьков. Поскольку все пузырьки диспергируемого воздуха собираются раструбом и попадают в отводящий канал пузырьково-пленочного экстрактора, то воздушно-пленочный поток перемещается там со скоростью

$$\bar{V} = W_{\text{возд}}/S. \quad (3)$$

Здесь: $\bar{V}$ – линейная скорость перемещения жидкостных пленок по отводящему каналу; S – площадь поперечного сечения отводящего канала.

В соответствии с (3) на аэрационно-индуцированный поток ПАВ расход диспергируемого воздуха должен влиять прямо пропорционально, а радиус флотирующих воздушных пузырьков – обратно пропорционально.

Исходя из этого, можно было ожидать, что увеличение расхода воздуха на барботаж и уменьшение размеров воздушных пузырьков будут обеспечивать повышение производительности пузырьково-пленочной экстракции. Но с уменьшением диаметра воздушных пузырьков до размеров менее миллиметра скорость их коалесценции даже при критическом газонаполнении кардинально уменьшается. В результате пузырьковая масса заполняет все пространство отводящего канала и движется по нему с большим количеством захваченной воды. Схематически этот процесс отображен на рисунке 2, *е*. Снижение расхода воздуха на барботаж при его диспергировании в пузырьки с диаметром субмиллиметровых размеров не улучшает ситуации.

Но картина существенно меняется, когда пузырьковый поток, входящий в раструб отводящего канала, оказывается состоящим (по объему подаваемого воздуха) на 60-80 % из пузырьков с диаметром 2-4 мм и на 20-40 % – из пузырьков с диаметром существенно менее 1 мм. При этом в зоне раструба образуется газожидкостная смесь, в которой пространство между крупными пузырьками (их диаметр

– 2-4 мм) заполняется мелкими пузырьками (образуется газожидкостная система вложенного типа, как схематично показано на рисунке 3, *д*). В такой системе фактором, препятствующим коалесценции пузырьков, является электростатическое отталкивание двойных электрических слоев и электроосмотическое расклинивающее давление.

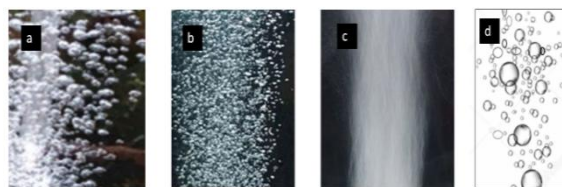


Рисунок 3 – Фотографии монодисперсных потоков воздушных пузырьков (a, b, c) и иллюстрация фрагмента полидисперсного потока (d), образующего вложенную структуру в захватывающей воронке пузырьково-пленочного экстрактора

Двойные электрические слои всегда существуют на любых межфазных поверхностях. В пузырьковом столбе, ограниченном стенками пузырьково-пленочного экстрактора, заряды противоположных знаков сконцентрированы на пузырьковых оболочках и в водных пространствах (менисках), прилегающих к ним. При утоньшении менисков двойные электрические слои перекрывают друг друга, и между пузырьками возникает электростатическое отталкивание, которое препятствует их коалесценции. При этом происходит перераспределение ионов и электрических потенциалов внутри менисков. Увеличение концентрации ионов в менисках при перекрытии двойных электрических слоев создает локальное осмотическое давление, и вода устремляется внутрь менисков, противодействуя их утоньшению. Таким образом, к собственно кулоновским силам отталкивания добавляется осмотическая компонента расклинивающего давления.

Теория электростатического отталкивания двойных электрических слоев разработана в середине прошлого века Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау, Е. Фервеем (E. Verwey), Дж. Овербеком (D. Overbeek). Авторами показано, что при взаимодействии плоскопараллельных объектов с низкими значениями их поверхностных потенциалов (ϕ_0) величина кулоновской составляющей расклинивающего давления определяется по уравнению

$$P_e \approx (4z^2 e^2 \phi_0^2 n_0/kT) \exp(-\alpha h), \quad (4)$$

где z – заряд противоионов, e – заряд электрона, kT – энергия теплового движения ионов, α – параметр, характеризующий толщину ионной атмосферы $\delta = 1/\alpha$, h – величина зазора между плоскостями локализации поверхностных зарядов, n_0 – концентрация ионов в зазоре.

Согласно (4) расклинивающее давление P_e при указанных условиях является пропорциональным квадрату поверхностного потенциала (ϕ_0).

Для сильно заряженных поверхностей, когда поверхностный потенциал $\phi_0 > 4kT/ze$, величина электростатической компоненты расклинивающего давления не зависит от ϕ_0 и находится из следующего выражения:

$$P_e \approx 64n_0 kT \exp(-\alpha h). \quad (5)$$

При более строгом подходе к анализу сил электростатического отталкивания между двойными электрическими слоями в жидкостной пленке по теории ДЛФО получается следующая зависимость:

$$P_e \approx 2n_0 kT \left[\chi(0, 5ze\phi h/kT) - 2n_0 kT \right]. \quad (6)$$

Первое слагаемое в (6) отображает осмотическое давление внутри собственно зоны слипания пузырьков, а второе – учитывает осмотическое давление в окружающем мениске. На практике раздельное определение этих двух компонент невозможно.

Специфический характер взаимодействия пузырьков проявляется и при изменении pH. В зависимости от pH меняется степень ионизации многих веществ, являющихся эндогенными поверхностно-активными загрязнениями воды. В результате меняются расклинивающие давления.

Но особенностью коллективного поведения крупных и мелких пузырьков воздуха в зоне их коалесценции внутри пузырьково-пленочного экстрактора является то, что крупные пузырьки, лопааясь, стимулируют процесс разрушения мелких пузырьков. Это происходит потому, что разрушение пузырьков воздуха на поверхности воды сопровождается мощными гидродинамическими и аэродинамическими возмущениями. На рисунках 4, а и 4, б показаны события, сопровождающие прекращение жизни воздушных пузырьков с радиусами примерно 5 мм и 0,5 мм, когда они лопаются на водной поверхности [9, 10].

Теоретические исследования этих феноменов выполнены в работах [11–14]. Установлено, что естественное разрушение пузырьков воздуха при их переходе из водной среды в окружающее воздушное пространство сопровождается генерированием капиллярных волн, и при этом исчезающий пузырек порождает быстро трансформирующийся жидкостный конус, как это отображено на фотографиях рисунка 4.

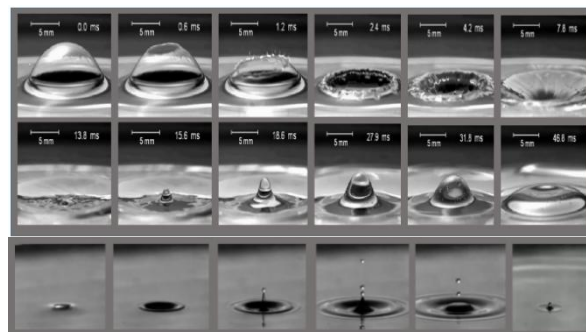


Рисунок 4 – События, сопровождающие прекращение жизни пузырьков воздуха с радиусами около 5 мм и 0,5 мм при их разрыве на поверхности воды [9, 10]

При определенных размерах лопающихся пузырьков с вершины конуса в окружающее пространство вылетают одна или несколько микроскопических капель воды, которые в зависимости от своих размеров и начальной скорости либо возвращаются назад, либо образуют аэрозоль в воздухе. Расчетные профили изменения формы воздушного пузырька, прекращающего свое существование на поверхности воды, показаны на рисунке 5, а, а на рисунке 5, б показана взаимосвязь между радиусами выбрасываемых микрокапель и размерами разрушающихся пузырьков.

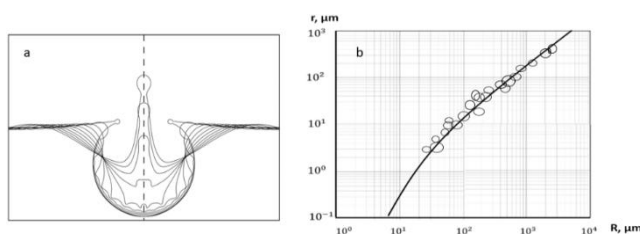


Рисунок 5 – Профили формы воздушного пузырька, который перестает существовать на поверхности воды (а), и взаимосвязь между радиусами выбрасываемых капель и размерами разрушающихся воздушных пузырьков (б)

Капиллярные волны, которые генерируются при разрушении крупных пузырьков в верхней части зоны критического газонаполнения в раструбе отводящего канала, передают импульсы силы мелким пузырькам вложенной структуры и тем самым инициируют их коалесценцию с высвобождением адсорбированных ПАВ в ту часть отводящего канала, где формируется воздушно-пленочный поток флотоконцентрата.

Уравнение, описывающее аэрационно-индуцированный поток ПАВ, который трансформируется в воздушно-пленочный поток флотоконцентрата, в этом случае имеет вид:

$$\frac{dG}{d\tau} = \Gamma_{\infty} \left(\frac{C}{C_s^{\infty} \frac{K \downarrow}{K \uparrow} + C} \right) 3W_{\text{возд}} * \left\{ 1 - \exp \left[- (K \uparrow + K \downarrow) \frac{l}{V_1} \right] \right\}^{\frac{1-\alpha}{r_1}} + \left\{ 1 - \exp \left[- (K \uparrow + K \downarrow) \frac{l}{V_1} \right] \right\}^{\frac{\alpha}{r_2}}, \quad (7)$$

где r_1 и r_2 – радиусы воздушных пузырьков крупной и мелкой фракций, соответственно; V_1 – скорость всплытия пузырьков крупной фракции; $(1-\alpha)$ и (α) – доля пузырьков крупной и мелкой фракций в их потоке, а остальные символы имеют те же обозначения, что и в уравнении (1).

В уравнении (7) скорость всплытия мелких пузырьков не фигурирует, поскольку мелкие пузырьки в полидисперсном потоке приобретают примерно такую же скорость перемещения к зеркалу субфазы, что и скорость всплытия крупных пузырьков. Поэтому (7) можно представить так:

$$\frac{dG}{d\tau} = \Gamma_{\infty} \left(\frac{C}{C_s^{\infty} \frac{K \downarrow}{K \uparrow} + C} \right) 3W_{\text{возд}} * \left\{ 1 - \exp \left[- (K \uparrow + K \downarrow) \frac{l}{V_1} \right] \right\} \left(\frac{1-\alpha}{r_1} + \frac{\alpha}{r_2} \right). \quad (8)$$

А если на пузырьках воздуха адсорбируются ПАВ с высокими коэффициентами их диффузии в воде, то (8) сводится к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{d\tau} &= \Gamma_{\infty} \left(\frac{C}{C_s^{\infty} \frac{K \downarrow}{K \uparrow} + C} \right) 3W_{\text{возд}} \left(\frac{1-\alpha}{r_1} + \frac{\alpha}{r_2} \right) = \\ &= \frac{C \cdot h}{K_{\text{равн}}} 3W_{\text{возд}} \left(\frac{1-\alpha}{r_1} + \frac{\alpha}{r_2} \right) = \\ &= K_1 C \left(\frac{1-\alpha}{r_1} + \frac{\alpha}{r_2} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{где } K_1 = \frac{3W_{\text{возд}} h}{K_{\text{равн}}}.$$

Уравнение (9) показывает, как меняется доставка поверхностно-активных примесей воды в раструб отводящего канала пузырьково-пленочного экстрактора в зависимости от количества и размеров крупных и мелких пузырьков воздуха в их флотирующем потоке. В частности, если доля воздуха в крупных и мелких пузырьках составляет соответственно 70 % и 30 % от его общего расхода, а радиусы крупных и мелких пузырьков соотносятся как 10:1, то по сравнению со случаем, когда весь воздух расходуется на создание только крупных пузырьков, получаем увеличение $dG/d\tau$ в 3,7 раза. Это показывает расчет

$$\left(\frac{1-\alpha}{r_1} + \frac{\alpha}{r_2} \right) = \frac{1}{r_1} \left(\frac{1-0,3}{1} + \frac{0,3}{0,1} \right) = \frac{3,7}{r_1}, \quad (10)$$

где $(1-\alpha) = 0,7$ – доля диспергируемого воздуха в крупных пузырьках; $\alpha = 0,3$ – доля диспергируемого воздуха в мелких; $r_1/r_2 = 10/1$ – отношение радиуса крупных пузырьков к радиусу мелких пузырьков.

Однако при переносе ПАВ из объема воды на её поверхность концентрация ПАВ (C) в водном объеме уменьшается, и уравнение баланса имеет вид

$$\frac{dG}{d\tau} = - \frac{V dC}{d\tau}, \quad (11)$$

где V – объем воды, подвергаемый флотационной обработке.

Объединив уравнения (9) и (11) и сведя в этих уравнениях постоянные величины в обобщенную константу скорости процесса пузырьково-пленочной экстракции, $K_1 = \frac{3W_{\text{возд}} h}{K_{\text{равн}}}$ для случая малых концентраций ПАВ в очищаемой воде, получим

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^{\tau} \frac{\Gamma_{\infty}}{K_p} \cdot \frac{3W_{\text{г}}}{r} \cdot \frac{d\tau}{V}, \quad (12)$$

где

$$\frac{\Gamma_{\infty}}{K_p} \cdot \frac{3W_e}{r} = \tilde{K}$$

И, в итоге:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{\tilde{K}\tau}{V}\right) \quad (13)$$

А объединив уравнения (9) и (11) с учетом (10) и выполняя те же условия и процедуры, как отмечено выше, получим

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{K^*\tilde{K}\tau}{V}\right), \quad (14)$$

где K^* – поправочный коэффициент, который учитывает вклад мелких пузырьков в процессе пузырьково-пленочной экстракции.

Уравнение (14) раскрывает динамику пузырьково-пленочной экстракции ПАВ из заданного объема воды, когда используется поток пузырьков воздуха с существенно различающимися размерами.

На рисунке 6 представлены результаты расчетов эффективности пузырьково-пленочной экстракции, отображающие динамику удаления ПАВ из водопроводной воды потоком крупных пузырьков ($r = 2 \cdot 10^{-3}$ м) и потоком, состоящим из смеси крупных и мелких пузырьков ($r_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $r_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ м в соотношении 7:3).

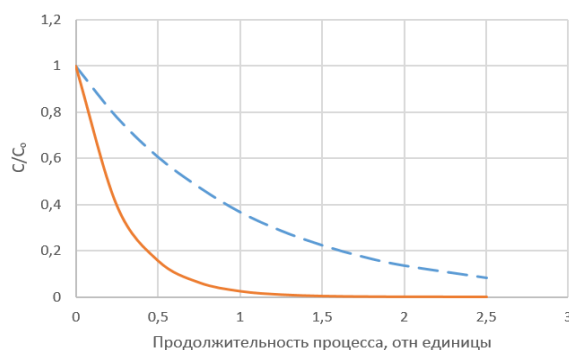


Рисунок 6 – Отношение текущих концентраций (C) флотлируемых поверхностно-активных примесей воды к их начальным значениям (C_0) в зависимости от времени протекания флотационного процесса при использовании крупных пузырьков во флотационном потоке (---) и смеси крупных пузырьков с мелкими пузырьками (-----) в соотношении 7:3 при одинаковых расходах воздуха на барботаж

Выводы. Пузырьково-пленочная экстракция как усовершенствованный вид барботажной флотации позволяет снизить концентрацию поверхностно-активных примесей в воде до уровня десятых долей миллиграмма

на литр. Использование полидисперсного потока воздушных пузырьков при пузырьково-пленочной экстракции существенно ускоряет процесс очистки воды, когда доля крупных и мелких пузырьков воздуха достигает определенного соотношения в их смешанном потоке. Наилучший случай – когда пузырьки воздуха разных размеров образуют встроенную структуру внутри собирающей воронки отводящего канала пузырьково-пленочного экстрактора. Во встроенной структуре капиллярные волны, сопровождающие разрыв крупных пузырьков в верхней части критической зоны газонаполнения внутри воронки экстрактора пузырьковых пленок, передают свои импульсы силы пузырькам малого размера. Эти импульсы преодолевают электростатическое отталкивание в граничных менисках контактирующих пузырьков и тем самым инициируют их слияние с высвобождением большего количества адсорбированных поверхностно-активных веществ в ту часть отводящего канала в пузырьково-пленочном экстракторе, где появляется поток плоских жидких пленок флотационного концентрата. Как следствие, происходит существенное увеличение скорости очистки воды от её поверхностно-активных загрязнений.

Список литературы

- [1] E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical chemistry*, Pergamon Press, 1961.
- [2] S. Guet, and G. Ooms, "Fluid mechanical aspects of the gas-lift technique", *Annual. Rev. Fluid Mechanics*, vol. 38, pp. 225-249, 2006.
- [3] В. С. Гевод и др., *Поверхностно-активные и другие загрязнения в водопроводной питьевой воде: свойства, мониторинг, причины накоплений и экономичное удаление*, Днепропетровск: Изд-во УГХТУ, 2002.
- [4] V. S. Gevod, *Bubble-film extraction fundamentals and application: handbook of surface and colloid chemistry*, third edition, ed. K. S. Birdi, CRC Press, 2009, ch. 14, pp. 585-563.
- [5] V. S. Gevod, and I. L. Reshetnyak, *Water purification devices: state-of-the art review*, handbook of surface and colloid chemistry, fourth edition, ed. K. S. Birdi, CRC Press, 2015, ch. 8, pp. 481-542.

- [6] В. С. Гевод, и С. В. Гевод, *Водоочистка по принципу вращающегося колеса*. Днепропетровск: Грани, 2015.
- [7] В. С. Гевод, *Опасные загрязнения водопроводной воды и их экономичное удаление*. Lambert academic publishing, 2018 (ISBN 978-613-9-93414-0).
- [8] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Hohler, O. Pitois, et al., *Foams – structure and dynamics*. Oxford University Press, 2013.
- [9] E. Ghabache, A. Antkowiak, C. Josserand, and T. Seon, "On the physics of fizziness: how bubble bursting controls droplets ejection", *Physics of Fluids*, 26, 121701, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4902820>.
- [10] J. Collins, *Bursting bubble-slow motion*. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=dj10HOkkRC4>
- [11] C. T. Nguyen, H. M. Gonnermann, Y. Chen, C. Huber, A. A. Maiorano, A. Gouldstone, and J. Dufek, "Film drainage and the lifetime of bubbles", *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14 (9), pp. 3616-3631, 2013.
- [12] E. Ghabache, A. Antkowiak, C. Josserand, and T. Séon, "On the physics of fizziness: how bubble bursting controls droplets ejection", *Physics of Fluids*, 26, 121701, 2014.
- [13] C. Frederik Brasz, Casey T. Bartlett, Peter L. L. Walls, Elena G. Flynn, Yingxian Estella Yu, and James C. Bird, "Minimum size for the top jet drop from a bursting bubble", *Physical Review Fluids*, 3, 074001, 2018.
- [14] Laurent Duchemin, Stephane Popinet, Christophe Josserand, and Stephane Zaleskia, "Jet formation in bubbles bursting at a free surface", *Physics of fluids*, vol. 14, no. 9, pp. 3000-3008.
- [4] V. S. Gevod, *Bubble-film extraction fundamentals and application: handbook of surface and colloid chemistry*, third edition, ed. K. S. Birdi, CRC Press, 2009, ch. 14, pp. 585-563.
- [5] V. S. Gevod, and I. L. Reshetnyak, *Water purification devices: state-of-the art review*, handbook of surface and colloid chemistry, fourth edition, ed. K. S. Birdi, CRC Press, 2015, ch. 8, pp. 481-542.
- [6] V. S. Gevod, and S. V. Fevod, *Rotary wheel water treatment*. Dnepropetrovsk: Grani, 2015 [in Russian].
- [7] V. S. Gevod, *Hazardous pollution of tap water and its economical disposal*. Lambert academic publishing, 2018 (ISBN 978-613-9-93414-0) [in Russian].
- [8] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Hohler, O. Pitois, et al., *Foams – structure and dynamics*. Oxford University Press, 2013.
- [9] E. Ghabache, A. Antkowiak, C. Josserand, and T. Seon, "On the physics of fizziness: how bubble bursting controls droplets ejection", *Physics of Fluids*, 26, 121701, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4902820>.
- [10] J. Collins, *Bursting bubble-slow motion*. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=dj10HOkkRC4>
- [11] C. T. Nguyen, H. M. Gonnermann, Y. Chen, C. Huber, A. A. Maiorano, A. Gouldstone, and J. Dufek, "Film drainage and the lifetime of bubbles", *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14 (9), pp. 3616-3631, 2013.
- [12] E. Ghabache, A. Antkowiak, C. Josserand, and T. Séon, "On the physics of fizziness: how bubble bursting controls droplets ejection", *Physics of Fluids*, 26, 121701, 2014.
- [13] C. Frederik Brasz, Casey T. Bartlett, Peter L. L. Walls, Elena G. Flynn, Yingxian Estella Yu, and James C. Bird, "Minimum size for the top jet drop from a bursting bubble", *Physical Review Fluids*, 3, 074001, 2018.
- [14] Laurent Duchemin, Stephane Popinet, Christophe Josserand, and Stephane Zaleskia, "Jet formation in bubbles bursting at a free surface", *Physics of fluids*, vol. 14, no. 9, pp. 3000-3008.

References

- [1] E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical chemistry*, Pergamon Press, 1961.
- [2] S. Guet, and G. Ooms, "Fluid mechanical aspects of the gas-lift technique", *Annual. Rev. Fluid Mechanics*, vol. 38, pp. 225-249, 2006.
- [3] V. S. Gevod et al., *Surface-active and other contaminants in tap drinking water: properties, monitoring, reasons for accumulations and economical disposal*, Dnepropetrovsk: Izd-vo UGHTU, 2002 [in Russian].

V. S. Gevod, I. A. Borisov, A. S. Chernova

**ADSORPTION OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON AIR BUBBLES
AND THE INFLUENCE OF THEIR SIZES RELATIONSHIP
ON THE PERFORMANCE OF BUBBLE-FILM EXTRACTION**

Bubble-film extraction as an improved form of bubbling flotation allows to reduce the concentration of surface-active impurities in water to the level of tenths of a milligram per liter. The use of a polydisperse stream of air bubbles during bubble-film extraction significantly accelerates the process of water purification, when the proportion of large and small air bubbles reaches a certain ratio in their mixed stream. The best case is when air bubbles of different sizes form an integrated structure inside the collecting funnel of the discharge channel of the bubble-film extractor. In the built-in structure, capillary waves accompanying the rupture of large bubbles in the upper part of the critical gas-filling zone inside the funnel of the bubble film extractor transmit their pulses to small-sized bubbles. These pulses overcome the electrostatic repulsion in the boundary menisci of the contacting bubbles and thereby initiate their fusion with the release of more adsorbed surface-active substances into that part of the discharge channel in the bubble-film extractor where a stream of flat liquid films of flotation concentrate appears. As a result, a significant increase in the rate of water purification from its surface-active pollution occurs. The features of bubble-film extraction (enhanced bubble flotation) for water purification are considered from the standpoint of the equilibrium and dynamics of adsorption of surface-active admixtures of water (surfactants) on air bubbles with various sizes. It is shown, that within a certain ratio of dimensions and quantity of air bubbles in their stream transferring surfactants from the water bulk into the bubble-film extractor, the productivity of bubble-film extraction process increases many times. The reason consists in the collective fusion of big and small air bubbles in their embedded structure inside of the bubble-films extractor under the action of capillary waves appearing at the bursting of large bubbles.

Keywords: water, purification, adsorption, bubble-film extraction.

В. С. Гевод, І. О. Борисов, А. С. Чернова

**АДСОРБЦІЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН
НА ПОВІТРЯНІ БУЛЬБАШКИ І ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ ЇХ РОЗМІРІВ
НА ПРОДУКТИВНІСТЬ БУЛЬБАШКОВО-ПЛІВКОВОЇ ЕКСТРАКЦІЇ**

Біофільтр і бульбашково-плівковий екстрактор, об'єднані в емерджентний водоочисний комплекс, ефективно очищають воду без застосування вартісних матеріалів, забезпечуючи суттєву економію матеріальних ресурсів протягом свого життєвого циклу. Особливості отримання бульбашкової плівки для очищення води розглядаються у статті з точки зору рівноваги та динаміки адсорбції поверхнево-активних домішок води на бульбашках повітря різного розміру. Отримання бульбашкової плівки як вдосконаленої форми барботажної флотації дає змогу знизити концентрацію поверхнево-активних домішок у воді до рівня десятих мг на літр. Використання полідисперсного потоку повітряних бульбашок під час виділення плівки значно прискорює процес очищення води, коли частка великих і малих бульбашок повітря досягає певного співвідношення в їх змішаному потоці. Найкращий випадок, коли бульбашки різного розміру утворюють інтегровану структуру всередині збиральної воронки каналу зливу плівки витяжки. У вбудованій структурі капілярні хвилі, що супроводжують розрив великих бульбашок у верхній частині критичної зони наповнення газом всередині воронки витяжки плівки, передають свої імпульси бульбашкам маленьких розмірів. Ці імпульси долають електростатичне відштовхування в межових менісках контактуючих бульбашок і тим самим ініціюють їх злиття з виділенням більше адсорбованих поверхнево-активних речовин у ту частину каналу розряду в плівковій витяжці, де з'являється потік плоских рідких плівок флотаційного концентрату. Внаслідок цього відбувається значне збільшення швидкості очищення води від її поверхнево-активного забруднення. Показано, що в певному співвідношенні розмірів і кількості повітряних бульбашок у потоці, що переносить поверхнево-активні речовини з маси води в бульбашкову плівкову витяжку, продуктивність процесу виділення плівки збільшується в багато разів. Причина полягає в колективному зрощенні великих і малих бульбашок повітря у їх вбудованій структурі всередині бульбашкових плівок витяжки під дією капілярних хвиль, що виникають при лопанні великих бульбашок.

Ключові слова: вода, очищення, адсорбція, бульбашково-плівкова екстракція.

УДК 628.162

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

Т. С. Черний, аспірантка,
e-mail: cherniy.tajaija@ukr.net

[0000-0001-6587-6677] **Н. М. Фомина**, старший преподаватель,
e-mail: n_fomina@ukr.net

А. И. Шморгун, студентка
e-mail: alina13shmorgun@gmail.com

Черкасский государственный технологический университет
б-р Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ХИМВОЛОКНА

В работе представлен гидрометаллургический способ переработки цинкосодержащего шлама сточных вод методом выщелачивания. Извлечение цинка из шлама является актуальной темой для экологической безопасности города Черкассы и Украины в целом, а также для сферы производства удобрений для аграрных стран. Для изучения гранулометрического состава исходной руды был выбран метод мокрого грохочения. Проведен фазовый химический анализ на формы нахождения цинка. Для изучения вещественного состава пробы шламов были применены рентгеноструктурный и термогравиметрический анализы. Проведена серия опытов на полупромышленной установке, изучено влияние температуры, соотношения компонентов и времени на выход продукта. Разработана технологическая схема.

Ключевые слова: выщелачивание, цинк, шлам, полупромышленная установка, социальный эффект, эколого-экономические расчеты.

Введение. В шламонакопителях целлюлозных производств накоплено более 6000 тыс. тонн цинкосодержащих шламов, образованных в результате известковой очистки стоков.

Для их переработки исследователями Украины и России были предложены различные технологические схемы с применением как пирометаллургических, так и гидрометаллургических процессов [1–3].

В рамках данной работы представлены результаты опытно-промышленных испытаний технологической схемы, в основе которой лежат процессы щелочного выщелачивания цинка.

Краткая характеристика исходного сырья. Проба материала для проведения исследований была поставлена в количестве ~2000 кг (5 биг-бегов).

Для определения химического состава, физико-механических свойств, а также для проведения лабораторных исследований была

отобрана средняя проба шламов. Влажность шламов составила 66,9 %, удельный вес – 2,374 г/см³.

Результаты химического анализа пробы шламов приведены в таблице 1.

Гранулометрический состав исходной руды определялся методом мокрого грохочения материала через сита с размером ячеек 1,0; 0,63; 0,315; 0,160 и 0,071 мм. Гранулометрический состав фракции минус 0,071 мм определялся на лазерном анализаторе «ANALYSETTE 22» фирмы FRITSCH. Результаты гранулометрического анализа методом мокрого грохочения исходной руды приведены в таблице 2, результаты анализа фракции минус 0,071 мм на лазерном анализаторе – в таблице 3.

Распределение частиц при определении гранулометрического состава исходной пробы минус 0,071 мм изображено на рисунке 1.

Таблица 1 – Результаты химического анализа шлама

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Cu	0,048	Mg	0,96
Zn	8,15	Mn	0,096
Pb	0,020	Al	1,46
Fe	6,47	Ca	16,0
S _{общ}	2,03	S _{общ}	11,55
S _{сульфат}	<0,1	S _{карбон}	5,8
Na	0,42	Ti	0,034
K	0,22	SiO ₂	23,04
Cl	<0,05		

Таблица 2 – Результаты гранулометрического ситового анализа

Класс крупности, мм	Выход, %
+1,0	1,72
-1,0 + 0,63	0,86
-0,63 + 0,315	6,05
-0,315 + 0,160	9,95
-0,160 + 0,071	17,12
-0,071	64,30
Итого:	100,00

Таблица 3 – Сводные результаты гранулометрического анализа пробы шламов

Класс крупности, мм	Выход, %
+1,0	1,72
-1,0 + 0,63	0,86
-0,63 + 0,315	6,05
-0,315 + 0,160	9,95
-0,160 + 0,071	17,12
-0,071 + 0,045	8,86
-0,045 + 0,038	2,54
-0,038 + 0,020	15,40
-0,020 + 0,010	15,13
-0,010 + 0,005	7,96
-0,005 + 0,001	11,41
-0,001	3,00
Итого	100,00

Результаты фазового химического анализа пробы шлама на формы нахождения цинка приведены в таблице 4. Для изучения вещественного состава пробы материала, поставленного для проведения исследований, были также применены рентгеноструктурный и термогравиметрический анализы.

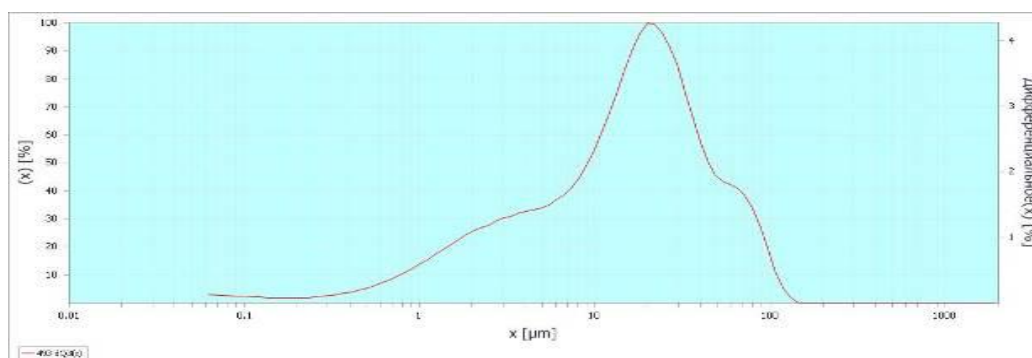


Рисунок 1 – Распределение частиц при определении гранулометрического состава исходной пробы минус 0,071 мм

Дифрактограмма приведена на рисунке 2, результаты термогравиметрического анализа – на рисунке 3.

Эксперименты проводили при максимальном нагреве температуры до 1050⁰С со

скоростью 15 град/мин в потоке воздуха. В процессе нагрева параллельно фиксировались тепловые эффекты на кривой DSC и изменения массы образца – на кривой TGA.

Таблица 4 – Результаты фазового химического анализа шлама на формы нахождения цинка

Наименование	Содержание, %	
	абс.	отн.
Сульфат цинка	0,09	1,1
Карбонаты, силикаты и оксиды цинка	5,36	65,8
Сульфид цинка	2,61	32,0
Цинк в алюмосиликатах	0,09	1,1
Суммарно	8,15	100,0

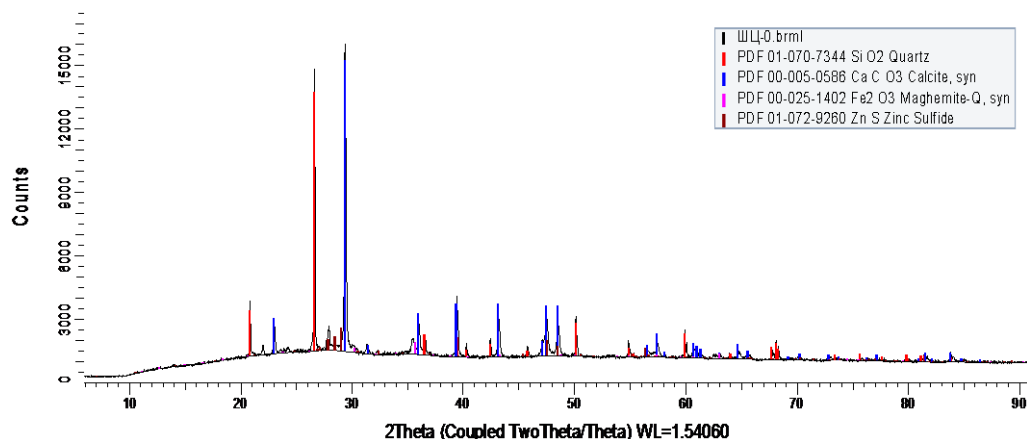


Рисунок 2 – Дифрактограмма пробы цинкового шлама

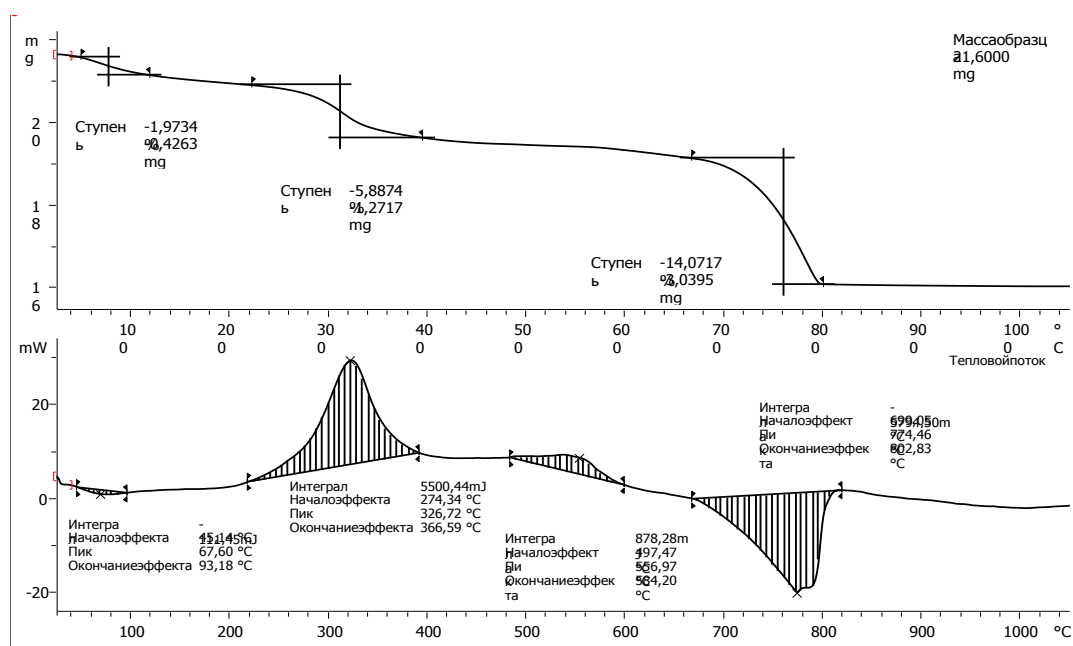


Рисунок 3 – Результаты термогравиметрического исследования пробы цинкового шлама на приборе синхронного термического анализа фирмы METTLERTOLED

В интервале температур $45\div 95^{\circ}\text{C}$ происходит удаление адсорбированной воды (до 2 %). Значительный экзотермический эффект в интервале температур $275\div 370^{\circ}\text{C}$ характерен для сгорания органических соединений. Потеря массы образца составила 5,9 %. В интервале температур $497\div 584^{\circ}\text{C}$ отмечен незначительный экзотермический эффект, что соответствует окислению сульфидов. Эндотермический эффект со значительной потерей веса (порядка 14 %) отмечен в интервале температур $699\div 802^{\circ}\text{C}$. Это характерно для разложения карбонатных форм. При дальнейшем на-

греве пробы до 1050°C на кривой теплового потока эффектов нет.

Описание технологической и аппаратурной схемы переработки шламов. Технологическая схема переработки шламов на рисунке 4 была разработана представителями-авторами и описана в Регламенте на проведение испытаний.

Для реализации схемы на опытно-промышленной установке было подготовлено соответствующее оборудование и комплектующие.

Аппаратурная схема приведена на рисунке 5.

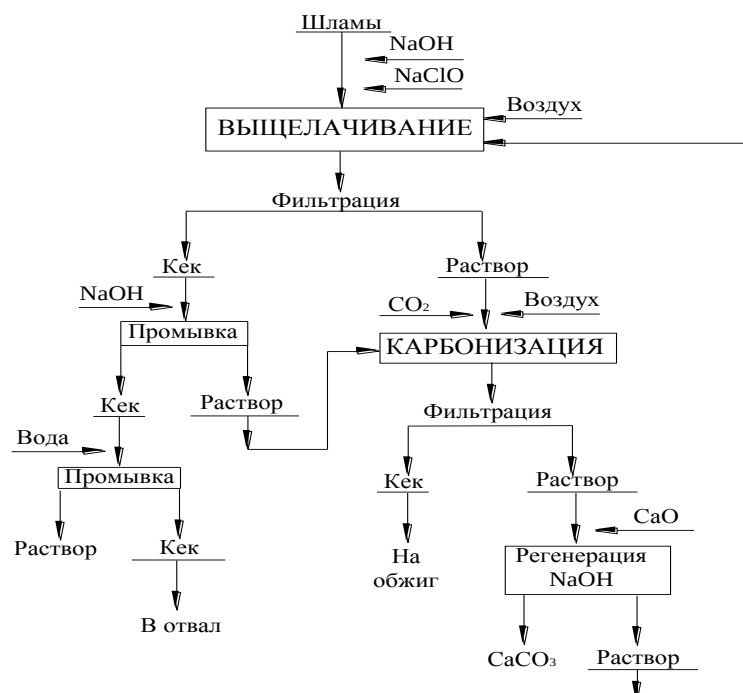
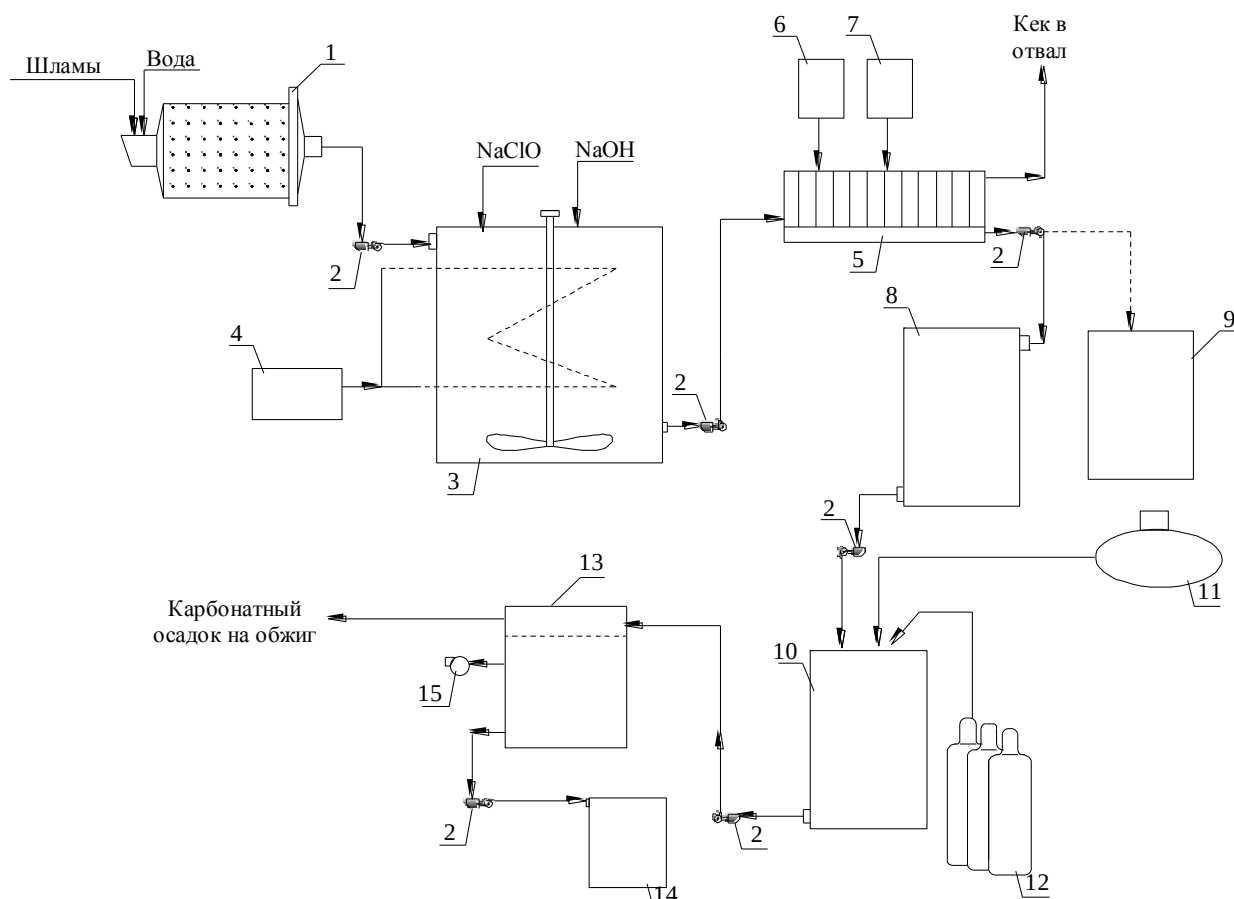


Рисунок 4 – Технологическая схема гидрометаллургической переработки шламов



1 – шаровая мельница, 2 – насос, 3 – бак выщелачивания, 4 – компрессор, 5 – фильтр-пресс, 6 – бак с NaOH, 7 – бак с водой, 8 – бак-накопитель, 9 – бак с промывной водой, 10 – бак карбонизации, 11 – компрессор, 12 – баллоны с CO₂, 13 – нутч-фильтр, 14 – бак-накопитель

Рисунок 5 – Аппаратурная схема процесса проведения испытаний

Описание основного оборудования. Шаровая мельница: объем 100 дм³. Регулировка количества об/мин 2,2 кВт. Оснащена приёмным баком с мешалкой и насосом для откачки измельчённой пульпы.

Бак выщелачивания: объем 5 м³. Оснащён: 1) мешалка с регулируемым числом об/мин, 3,7 кВт; 2) циркуляционный насос; 3) змеевики для циркуляции с горячей водой от бака-бойлера для нагрева пульпы; 4) аэрационное кольцо для распределения воздуха от компрессора. Производительность компрессора – 5 м³/мин; 5) датчики температуры; 6) уровнемеры; 7) центробежный насос для откачки пульпы из бака. Производительность насоса – 50 дм³/мин х 40 м.

Фильтр-пресс. Автоматический фильтр-пресс компрессионного типа. Площадь фильтрации – 6,5 м². Оснащён компрессором, баками-сборниками фильтрата, баком-сборником промывной воды и соответствующими насосами.

Установка для карбонизации. Объем бака – 0,5 м³. Оснащён: 1) баллоны с CO₂; 2) компрессор; 3) погружной насос для откачки пульпы; 4) рН-метр.

Нутч-фильтр. Диаметр – 1,2 м. Оснащен вакуумным насосом (400 мм рт.ст.) и насосом для откачки фильтрата.

Подготовка шламов к выщелачиванию. Измельчение шламов осуществлялось в шаровой мельнице периодического действия при продолжительности 15 минут.

Соотношение Ж:Т на стадии измельчения было 3,5:1. При меньшем соотношении Ж:Т шламы залипали на шарах и не подлежали разгрузке. Гранулометрический состав шламов после операции измельчения приведён в таблице 5. Измельчённая пульпа шламов дополнительно разбавлялась и перекачивалась в бак-агитатор для последующего выщелачивания.

Таблица 5 – Гранулометрический состав шлама после шаровой мельницы

Класс крупности, мм	Выход, %
+0,63	0,35
-0,63 + 0,315	0,71
-0,35 + 0,16	4,16
-0,16 + 0,071	14,88
-0,071	79,90
Итого	100,0

Разбавление требовалось для снижения вязкости пульпы с целью прокачивания по системе трубопроводов без их закупоривания.

Выщелачивание шламов. Для выполнения первой операции по выщелачиванию было измельчено 500 кг шламов (по сухому) и в виде водной пульпы с соотношением Ж:Т=4,5:1 перекачано в бак-агитатор. В пульпу были добавлены NaOH (292 кг) и вода (~0,25 м³) для соблюдения требуемых разработчиком технологии условий (Приложение В – Ответы на вопросы по проведению испытаний). Общий объем пульпы составил ~2,75 м³ (в том числе объем жидкой части ~2,54 м³).

Затем был включен нагрев бака и аэрирование пульпы.

После нагрева пульпы до 60°C через 1 час был осуществлён отбор пробы пульпы. Содержание цинка в жидкой фазе пульпы составило 4,22 г/дм³. Поскольку это было значительно меньше ожидаемого (при планируемом извлечении ~70–75 % содержание цинка в растворе ожидалось на уровне 11,4–12,2 г/дм³), выщелачивание было продолжено. Через четыре часа в пульпу было добавлено 60 дм³ гипохлорита натрия с содержанием активного хлора 140 г/дм³. Через один час после добавления гипохлорита натрия нагрев пульпы был отключен, а перемешивание и аэрация пульпы были продолжены. Результаты выщелачивания приведены в таблице 6. Извлечение цинка при выщелачивании не превысило 39,3 %.

В связи с низким извлечением цинка при выщелачивании шламов на опытно-промышленной установке были поставлены тесты в лабораторных условиях с дублированием и ужесточением условий выщелачивания шламов: с повышением температуры процесса до 90°C и концентрации NaOH в растворе до 200 г/дм³. Результаты тестов приведены в таблице 7.

Результаты лабораторных тестов при условиях, аналогичных условиям выщелачивания шламов на опытно-промышленной установке (температура – 60°C, начальная концентрация NaOH – 110-115 г/дм³), согласуются с результатами испытаний. При повышении температуры и начальной концентрации щелочи извлечение цинка в раствор повышается, однако в выполненных тестах не превысило 52,0 %.

Таблица 6 – Результаты выщелачивания шламов на опытно-промышленной установке ВНИИцветмета

№	Продолжительность выщелачивания, час	Т, °С	Жидкая часть пульпы				Извлечение цинка в раствор, %
			γ, г/см³	Содержание в растворе			
				NaOH, г/дм³	Na₂CO₃, г/дм³	Zn, г/дм³	
1	1	60	1,122	100,04	14,31	4,22	26,3
2	2	62	1,116	94,8	31,8	4,34	27,1
3	3	63	1,120	93,2	32,86	4,30	26,8
4	4	62	1,121	92,4	32,86	5,50	34,3
5	5	61	1,121	88,0	32,86	5,94	37,0
6	24	42	1,136	97,6	40,28	6,30	39,3
7	48	35	1,136	97,6	40,28	6,30	39,3

Таблица 7 – Результаты лабораторных тестов по выщелачиванию шламов

№	Условия выщелачивания		Содержание Zn в растворе, г/дм ³	Выход кека, %	Содержание Zn в промытом кеке, %	Извлечение Zn в раствор, %
	t, °С	C _{NaOH} , г/дм ³				
1	60	110,6	5,58	98,7	5,41	54,5
2	60	210,4	7,20	99,4	4,53	74,8
3	90	210,4	8,4	99,2	3,94	72,0

Ж:Т=5:1; продолжительность – 3 часа; гипохлорит натрия не добавлялся. Промывка кека водой при Ж:Т=4:1 в течение 0,5 часа

В связи с ограниченным временем выполнения испытаний дополнительных тестов по изучению причин низкого извлечения цинка не проводилось. В связи с неудовлетворительными результатами выщелачивания последующие исследования по согласованию с Заказчиком выполнялись в объеме, отличающемся от первоначально планируемого при соответствующем сокращении объема финансирования.

Фильтрация пульпы выщелачивания. Фильтрация пульпы выщелачивания осуществлялась на автоматическом фильтр-прессе компрессионного типа с площадью фильтрации 6,5 м² (таблица 6). Результаты испытаний показали, что скорость фильтрации не превысила даже в начальный период выщелачивания величины 0,037 м³/(м²·час) (рисунок 6). Затем скорость фильтрации постепенно снижалась и через 15–20 минут практически полностью прекращалась. Всего было проведено 10 операций фильтрации. При разгрузке фильтра было отмечено, что толщина осадка на фильтровальных полотнах не превышала 20 мм. Влажность кека колебалась от 70 до 90 %.

Операцию промывки осадка на опытно-промышленной установке не проводили. Промывку осадка осуществляли в лабораторном масштабе с целью отбора пробы для проведения химического анализа. Промывка осуществлялась последовательно щелочным и водным растворами при Ж:Т=4:1 при 30 минутах перемешивания в лабораторном агитаторе.

Гранулометрический состав промытого кека выщелачивания приведён в таблице 8, результаты химического анализа – в таблице 9.



Рисунок 6 – Промежуточный бак-сборник фильтрата в первые 5 минут фильтрации пульпы выщелачивания

Таблица 8 – Гранулометрический состав кека выщелачивания

Класс крупности, мм	Выход, %
+0,63	0,08
-0,63 + 0,315	0,53
-0,35 + 0,16	3,38
-0,16 + 0,071	12,28
-0,071	83,73
Итого	100,0

Таблица 9 – Результаты химического анализа кека выщелачивания

Компонент	Содержание, %
Zn	4,07
Fe	6,73
SiO ₂	23,9
Ca	16,52
Na	12,8

По данным химического анализа содержание цинка в кеке после промывки составило 4,07 %. Содержание цинка в промывном щелочном растворе составило 6,2 г/дм³, в водном – 2,9 г/дм³. Можно считать, что на операции щелочной промывки не только удаляется маточный раствор из кека выщелачивания, но и происходит дополнительное извлечение цинка.

Извлечение цинка после выщелачивания и двухстадийной промывки составляет 52,0 % при выходе кека выщелачивания ~96 %.

Осаждение цинка из раствора выщелачивания. После фильтрации пульпы выщелачивания было получено ~1,5 м³ с содержанием цинка 6,3 г/дм³. Всего было проведено три операции осаждения цинка на специально подготовленной установке (таблица 10).

Таблица 10 – Результаты первой операции осаждения цинка на опытно-промышленной установке ВНИИцветмета

№	Продолжительность карбонизации, час	Содержание в растворе					
		T, °C	γ, г/см ³	pH	NaOH, г/дм ³	Na ₂ CO ₃ , г/дм ³	Zn, г/дм ³
1	1	33	1,100	12,2	70,4	34,98	6,10
2	2	40	1,119	12,4	30,8	48,76	5,87
3	3	47	1,117	11,2	6,8	115,54	0,019
4	4	47	1,118	10,5	6,8	124,02	0,36
5	5	45	1,116	10,1	-	128,26	0,45
6	6	44	1,120	9,7	-	131,44	0,58

Осаждение цинка осуществлялось продувкой через раствор выщелачивания углекислого газа из баллонов со сжатым газом. Также в раствор подавался воздух. Вид сверху пульпы карбонизации приведён на рисунке 7.



Рисунок 7 – Пульпа карбонизации (вид сверху)

При отработке условий операции каждый час отбирались пробы пульпы, в жидкой части которой определяли содержание цинка, NaOH и Na₂CO₃. Осуществлялся контроль температуры и pH пульпы. Результаты проведения первой операции приведены в таблице 10. В соответствии с Регламентом процесс карбонизации необходимо было вести, пропуская углекислый газ до pH=9. Однако, как видно из данных таблицы, осаждение цинка практически закончилось через 3 часа ведения процесса при pH=11,2. При проведении дальнейших операций pH продолжали контролировать, однако сигналом окончания процесса считали снижение концентрации NaOH до <10 г/дм³.

Пульпа карбонизации погружным насосом перекачивалась на нутч-фильтр. Скорость фильтрации пульпы была достаточно высокой и составила $0,87 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$. Для промывки осадка после окончания фильтрации была добавлена вода $\sim 20 \text{ дм}^3$. Изображение осадка на фильтре по окончании фильтрации и промывки приведено на рисунке 8.

Всего было получено $\sim 190 \text{ кг}$ влажного осадка ($30,5 \text{ кг}$ сухого).

Результаты химического анализа осадка приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты химического анализа карбонатного цинкового осадка

Компонент	Содержание, %
Zn	42,74
Na	12,8
C	6,5

Осадок высушивался при температуре 95°C и передавался на операцию обжига.

Обжиг карбонатного цинкового осадка



Рисунок 8 – Внешний вид карбонатного осадка цинка на фильтре

Обжиг материала проводили в лабораторной муфельной печи «Снол-1100». Материал загружали в шамотные лодочки размерами $230 \times 140 \times 30 \text{ мм}$, толщина слоя материала в лодочке составляла 20 мм (рисунок 9).

Лодочку с навеской материала загружали в разогретую до 500°C печь и после стабилизации температуры печи засекали время обжига. По завершению времени лодочку доставали и охлаждали, затем взвешивали обожженный продукт. Результаты предварительных экспериментов приведены в таблице 12.

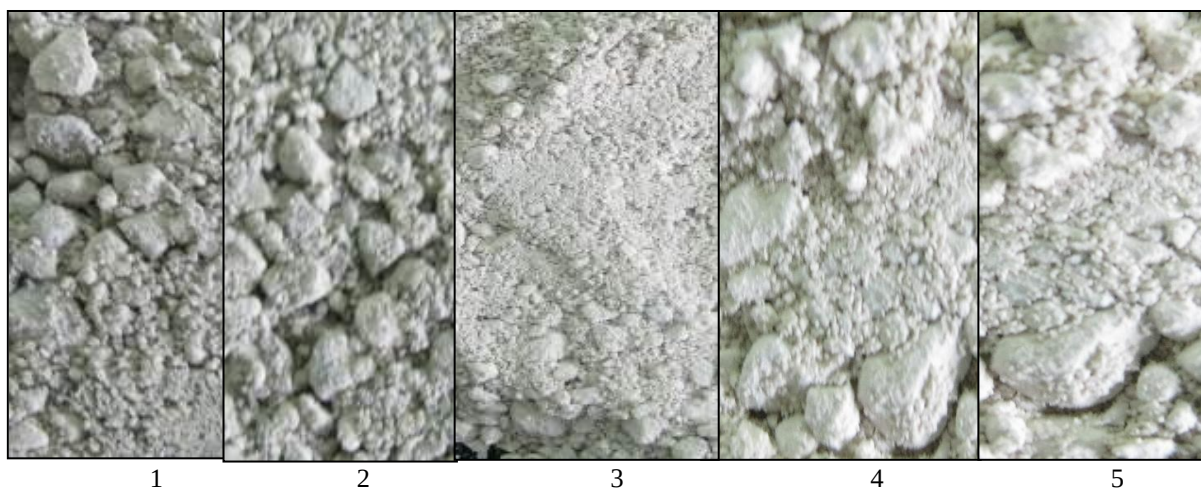
Фотографии материала, обожженного при различной продолжительности обжига, приведены на рисунке 10.



Рисунок 9 – Карбонатный цинковый осадок перед обжигом

Таблица 12 – Результаты обжига карбонатного осадка цинка при температуре 500°C

№ опыта	Продолжительность, мин.	Масса исходного, г	Масса конечного, г	Убыль веса, г	Выход огарка, %	Содержание цинка в огарке, %
1	30	150	108,82	41,18	72,55	55,03
2	60	150	107,63	42,37	71,75	55,35
3	90	150	107,54	42,46	71,69	55,50
4	120	150	107,32	42,68	71,54	56,30
5	150	150	106,87	43,13	71,24	56,77



Время обжига: 1 – 30 мин., 2 – 60 мин., 3 – 90 мин., 4 – 120 мин., 5 – 150 мин.

Рисунок 10 – Фотографии обожжённого карбонатного цинкового осадка

Как видно из данных таблицы 12, для обжига материала достаточно выдержки 30 минут, но при этом на поверхности и внутри частиц материала наблюдается почернение, с увеличением продолжительности обжига более 90 минут чернота исчезает. Наличие черноты может быть связано с присутствием в материале органической составляющей. Обжиг следующих порций карбонатного цинкового осадка осуществляли при регламентированной продолжительности 0,5 часа. Карбонатный осадок, полученный в ходе испытаний, был обожжён и подготовлен для передачи Заказчику. Результаты химического анализа усреднённого обожжённого цинкового осадка приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты химического анализа обожжённого карбонатного цинкового осадка

Компонент	Содержание, %
Zn	64,2
Ca	0,4
Fe	0,17
Cl	0,83
Cu	0,03
As	<0,03
Sb	<0,02
C	5,72
S	0,15

Максимальное достигнутое извлечение цинка по щелочному выщелачиванию шламов составило 92,4 %.

Выводы. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний технологической схемы переработки цинксодержащих шламов сточных вод производства химволокна, в основе которой лежат процессы щелочного выщелачивания цинка. Проведенная в ходе стендовых испытаний серия опытов дала возможность изучить влияние температуры, соотношения компонентов, времени на выход продукта и подтверждает результативность разработанной технологической схемы.

Список литературы

- [1] Г. С. Столяренко, та Г. М. Атамась, "Технологічний процес отримання цинкового купоросу із цинковмісних шламів", на VI Міжнар. наук.-практ. конф. Наука та інновації. Пшемисль, 2010.
- [2] А. Г. Атамась, "Технологічний процес отримання цинкового купоросу із цинковмісних шламів стічних вод", автореф. дис. ... канд. техн. наук. Черкаси, 2011.
- [3] Г. С. Столяренко, В. О. Костигін, та Г. М. Атамась, "Спосіб отримання цинкового купоросу і кальцієвої селітри", деклараційний патент України 22213, МКИС22В19/00. № 200604768; Заявл. 28.04.2006; Опубл. 25.04.2007, Бюл. № 5, 4 с.
- [4] Г. М. Атамась, "Дослідження фізико-хімічних властивостей цинковмісних шламів ВАТ «Черкаське хімволокно»" Вісник Черкаського державного техно-

- логічного університету, № 1, с. 135-138, 2006.
- [5] Г. С. Столяренко, В. О. Костигін, та Т. І. Семененко та ін., "Спосіб отримання цинкового купоросу", *деклараційний патент України 5760, МКИ С 22 В 19/34. № 20040806824*; Заявл. 13.08.2004; Опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3, 4 с.
- [6] Г. С. Столяренко, В. О. Костигін, Н. М. Фомина, та ін. "Спосіб комплексної переробки цинковмісного шламу", *деклараційний патент України 5759, МКИ С 22 В 19/34. № 20040806823*; Заявл. 13.08.2004; Опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3, 4 с.
- [7] С. Д. Разумовский, и Г. Е. Заиков, *Озон и его реакции с органическими соединениями*. Москва: Наука, 1974.
- [8] Г. М. Атамась, та Г. С. Столяренко, "Використання раціональних схем переробки відходів для вирішення екологічних проблем", *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, № 2, С. 106-109, 2008.
- [9] Г. М. Атамась, та Г. С. Столяренко, "Використання озону для очищення лужних цинковмісних розчинів", *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин*, № 2, с. 92-95, 2008.
- [10] Г. М. Атамась, та Г. С. Столяренко, "Визначення умов взаємодії озону з цинковмісним розчином", на *I Укр. конф. Реакції окиснення. Наука і технології*. Рубіжне, 2010, с. 84-85.
- [11] Г. М. Атамась, "Можливість застосування промислових відходів у контексті переходу до збалансованого розвитку", *Вісник національного технічного університету «ХПІ»*, № 10, с. 52-56.
- [3] G. S. Stolyarenko, V. O. Kostigin, and G. M. Atamas, "Method for eliminating zinc vitriol and calcium sulfate", *Declaration Patent of Ukraine 22213, MKIS22V19/00. no. 200604768*; stated 28.04.2006; publ. 25.04.2007, Bul. № 5, 4 p. [in Ukrainian].
- [4] G. M. Atamas, "Submission of physical and chemical power of zinc slurry of VAT «Cherkaske Khimvolokno»", *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, no. 1, pp. 135-138, 2006 [in Ukrainian].
- [5] G. S. Stolyarenko, V. O. Kostigin, T. I. Semenenko et al., "Method for the removal of zinc vitriol", *Declaration Patent of Ukraine 5760, МКИ С 22 В 19/34, no. 20040806824*; stated 13.08.2004; publ. 15.03.2005, Bul. no. 3, 4 p. [in Ukrainian].
- [6] V. O. Stolyarenko, N. M. Kostigin, N M. Fomina et al., "Method for complex processing of zinc sludge", *Declaration Patent of Ukraine 5759, МКИ С 22 В 19/34, no. 20040806823*; stated 13.08.2004; publ. 15.03.2005, Bul. no. 3, 4 p. [in Ukrainian].
- [7] S. D. Razumovsky, and G. E. Zaikov, *Ozone and its reactions with organic compounds* Moscow: Nauka, 1974 [in Russian].
- [8] G. M. Atamas, and G. S. Stoliarenko, "The use of rational waste treatment schemes to solve environmental problems", *Visnyk-Cherkaskogo derzhavnogo tehnolo-gichnogo universitetu*, no. 2, pp. 106-109, 2008 [in Ukrainian].
- [9] G. M. Atamas, and G. S. Stolyarenko, "The use of ozone for the purification of alkaline zinc-containing solutions", *Suchasni problemy tehnolohiyi neorhanichnyh rehovyn*. Dneprodzerzhinsk: DDTU, no. 2, pp. 92-95, 2008 [in Ukrainian].
- [10] G. M. Atamas, and G. S. Stoliarenko, "Determination of conditions of interaction of ozone with zinc-containing solution", in *First Ukr. Conf. Oxidation reactions. Science and Technology*. Frontier, 2010, pp. 84-85 [in Ukrainian].
- [11] G. M. Atamas, "The possibility of using industrial waste in the context of the transition to balanced development", *Visnyk Natsionalnoho tehnicnogo universytetu "KhPI"*, no. 10, pp. 52-56 [in Ukrainian].

References

- [1] H. S. Stolyarenko, and G. M. Atamas, "Technological process of obtaining zinc sulfate from zinc-containing sludge", in *Proc. VI Internat. Sci. and Pract. Conf. Science and innovation*. Przemysl, 2010 [in Ukrainian].
- [2] A. G. Atamas, "Technological process of obtaining zinc sulfate from zinc-containing waste sludge from sewage", thesis for Ph. D. in Engineering. Cherkasy, 2011 [in Ukrainian].

G. S. Stolyarenko, T. S. Cherniy, N. M. Fomina, A. I. Shmorgun

HYDROMETALLURGICAL TECHNOLOGY OF PROCESSING OF ZINC-CONTAINING WASTEWATER SLUDES OF CHEMICAL FIBER PRODUCTION

The introduction of sludge recycling technologies will free up the area occupied by sludge storage facilities, eliminate the cost of building new sludge and profit from the extraction of valuable components. Such, for example, is zinc, whose content in natural raw materials is 1-3 %, and in the waste of the production of viscose fiber 6.5-40 % (depending on the range of products, and reagents used for wastewater treatment). Zinc-containing sludge at medium-sized enterprises is 1,000,000 tons, allowing it to process that amount of sludge with a capacity of 10 tons per hour for 10 to 15 years.

The paper presents a study of hydrometallurgical method of processing zinc-containing sewage sludge by leaching. The removal of zinc from the sludge is carried out on a semi-industrial installation. To study the particle size distribution of the source ore, wet sieving method is chosen. Phase chemical analysis on the forms of zinc is carried out. Also, X-ray and thermogravimetric analyzes are applied to study the real composition of the sample. On the basis of a series of experiments on a semi-industrial installation, the main stages of technological process are identified and investigated. According to the results of the research, the technological process of obtaining zinc sulfate from zinc-containing sludge production of viscose fiber is developed. It is proposed to divide the process into separate stages, in order to develop a flexible technological scheme, which allows the processing of different raw materials. For complete and effective extraction of zinc, the insoluble residue after the leaching step is proposed to be treated with a nitric acid solution, which allows to obtain an additional product – calcium nitrate enriched with micro-impurities. According to preliminary ecological and economic calculations, the profit from the sludge processing for one year will be about EUR 1.684 million. Through the implementation of the proposed scheme for the use of secondary products, a significant social effect is achieved by improving the environmental situation by reducing the amount of waste in the sludge collectors, creating jobs.

Keywords: leaching, zinc, sludge, semi-industrial installation, social effect, environmental-economic calculations.

Г. С. Столяренко, Т. С. Черний, Н. М. Фоміна, А. І. Шморґун

ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ЦІНКОВІСНИХ ШЛАМІВ СТИЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВА ХІМВОЛОКНА

Вилучення цинку зі шламу є актуальним для України з огляду на екологічну безпеку, а також для сфери виробництва добрив для аграрних країн. Великі площі шламу, що зберігається, становлять загрозу забруднення ґрунту, ґрунтових вод та посівів, і, відповідно, становлять значний ризик для людини та інших живих організмів. У статті представлено дослідження гідрометалургійного способу переробки цинковмісних шламів стічних вод виробництва хімволокна шляхом вилуговування.

У попередніх роботах в лабораторії було встановлено фізичні та хімічні закони переробки осаду цинку, розроблено технологічний процес утилізації мулу шляхом переробки цинковмісних сполук на сульфат цинку, досліджено склад та фізико-хімічні властивості осаду, що містить цинк, визначено умови обробки та раціональні способи утилізації, досліджено вплив температури на тривалість контакту, концентрацію реагенту, інтенсивність перемішування для процесу вилучення гідроксиду цинку. Проведена в ході стендових досліджень серія дослідів, а також виконані порівняльні техніко-економічні обґрунтування підтверджують результативність розробленої технологічної схеми.

Видалення цинку з цинковмісного мулу з виробництва віскозного волокна проводиться на напівпромисловій установці. На основі серії експериментів на напівпромисловій установці визначені та досліджені основні етапи технологічного процесу. За результатами досліджень розроблено технологічний процес одержання сульфату цинку з мулу. Пропонується розділити процес на окремі етапи, щоб розробити гнучку технологічну схему, яка дозволяє переробляти різну сировину. Для повного та ефективного вилучення цинку нерозчинний залишок після етапу вилуговування пропонується обробити розчином азотної кислоти, що дозволяє отримати додатковий продукт – нітрат кальцію, збагачений мікродомішками.

Впровадження технології переробки мулу звільнить площу, що займають сховища мулу, позбавить витрат на будівництво нових сховищ для мулу та дасть прибуток від видобутку цінних компонентів. За попередніми еколого-економічними розрахунками, прибуток від переробки мулу за один рік становитиме близько 1,684 млн євро.

Ключові слова: вилуговування, цинк, шлам, напівпромислова установка, соціальний ефект, еколого-економічні розрахунки.

[0000-0002-7240-5344] **Н. М. Толстопалова**, к.т.н., доцент,
[0000-0003-0731-0370] **Т. І. Обушенко**, старший викладач,
[0000-0002-2288-1377] **Н. В. Баранюк**, магістрант

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ БАРВНИКА АКТИВНОГО ЯСКРАВО-ЧЕРВОНОГО 5 СХ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

В роботі досліджено вилучення з водного розчину аніонного барвника активного яскраво-червоного 5СХ методом флотоекстракції. Вихідна концентрація барвника – 10 мг/дм³. Як поверхнево-активну речовину для утворення малорозчинної гідрофобної сполуки – сублату – було використано гексадецилтриметиламоній бромід. Органічна фаза – ізоаміловий спирт. Експериментально досліджено вплив деяких параметрів на ступінь видалення барвника: тривалість процесу, рН водної фази, молярне співвідношення барвник:ПАР; розмір бульбашок газу. Згідно з отриманими результатами найвищий ступінь видалення активного яскраво-червоного 5 СХ становить 96 % при тривалості процесу 10 хв, рН 6, молярному співвідношенню барвник:ПАР = 1:2 та розмірі бульбашок газу 40 мкм. Результати експерименту є підтвердженням, що флотоекстракція є перспективним методом для ефективного очищення стічних вод від барвників.

Ключові слова: флотоекстракція, політанта, активний яскраво-червоний 5СХ, поверхнево-активна речовина (ПАР), ступінь видалення.

Вступ. Стічні води, забруднені барвниками та пігментами різного походження, є серйозною проблемою світового масштабу. Критерієм забрудненості стічних вод при скиданні їх у водойми є погіршення якості природних вод внаслідок зміни їх органолептичних властивостей, появи шкідливих речовин для людини, тварин, птахів, кормових і промислових організмів, а також порушення процесів самоочищення та санітарного режиму поверхневих джерел [1]. Барвники всіх класів, крім сірчистих, є важко біохімічно окислювальними сполуками. Їх відносять до отрут локальної дії [2], що мають токсичний вплив на мікроорганізми [3].

Наявність барвників у воді впливає на кисневий режим водойм і пригнічує їх самоочищення внаслідок адсорбції сонячного світла та порушення процесу фотосинтезу [1].

В забарвлених стічних водах наявні отруйні і канцерогенні речовини (вінілхлорид, бензидин), деякі органічні політанти (нітробензол, хлороформ), які є кумулятивними отрутами [4]. Небезпечним при скиданні забарвлених стічних вод у водойми, крім вказаного негативного впливу на світлопроникність води і на асиміляцію водоростей, є підвищена мінералізація. Це може пригнічувати біохімічне життя у

водоймі: особливо сильний вплив мають барвники, до складу яких входять мідь і хром [1].

Органічні барвники та пігменти, потрапляючи в організм у вигляді пилу або концентрованого розчину, є токсичними та небезпечними для організму людини. Навіть при тілесному контакті з пофарбованими виробами можуть виникати різноманітні захворювання: кон'юнктивіти, хвороби шкіри, печінки, нирок, алергічні реакції. При потрапленні політанта в організм може спостерігатися утворення ще більш токсичних продуктів метаболізму з канцерогенними властивостями.

Ідеальним способом позбавлення від забруднених стоків є організація безвідходних виробництв, при яких всі сполуки знаходять корисне застосування. Це дуже непросте завдання, тому нагальною проблемою є очищення стічних вод до такого стану, коли вони можуть бути повернуті у виробничий цикл, а при неможливості або економічній недоцільності такого рішення – доведені до таких норм чистоти, коли скидання їх в природні водойми не завдасть шкоди природі.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми. На сьогоднішній день розроблено широкий спектр методів видалення барвників зі стічних вод для зменшення їх негативного впливу на навколишнє середовище. До

традиційних методів видалення барвників з водних об'єктів належать такі: хімічні (коагуляція, озонування, фотохімічні реакції, електрохімічна деструкція, електрохімічна коагуляція), фізичні (адсорбція, мембранне розділення, іонний обмін) і біологічне очищення [5]. Через недосконалість існуючих технологій очищення стічних вод, забруднених барвниками і супутніми сполуками органічного та неорганічного походження, виникає потреба у пошуку таких методів, застосування яких дає змогу очищати стічні води до норм ГДК. Варіантом такого альтернативного методу очищення води є флотоекстракція.

Флотоекстракція – це інноваційна технологія, яка є удосконаленим варіантом іонної флотації, при застосуванні якої унікається можливість утворення піни. Реалізація цього способу очищення стічних вод забезпечує одночасне розділення водної фази і забруднювача з подальшим концентруванням політванту. Цей процес дозволяє видаляти і неорганічні, і органічні забруднюючі речовини з водного середовища [6-11].

При вивченні цієї тематики не вистачає систематичних досліджень щодо параметрів проведення флотоекстракційного очищення стічних вод від барвників різного типу. Будова та властивості барвників значною мірою впливають на вибір основних параметрів процесу. Тому для кожного окремого випадку усі фактори, що значною мірою впливають на ефективність флотоекстракції, повинні детально вивчатися.

Мета та задачі дослідження. Мета роботи – встановлення основних принципів очищення стічних вод від аніонного барвника активного яскраво-червоного 5 СХ методом флотоекстракції, вибір оптимальних умов перебігу процесу для досягнення максимального ступеня видалення політванту.

Завдяки високій стійкості та яскравості забарвлення активний яскраво-червоний 5 СХ широко застосовується для друку та фарбування целюлозних волокон, шовку та вовни. Є токсичним та канцерогенним барвником.

Для реалізації мети дослідження було поставлено наступні задачі:

- підбір поверхнево-активної речовини катіонного типу та екстрагенту для флотоекстракції активного яскраво-червоного 5 СХ;

- експериментальне дослідження впливу на ступінь вилучення барвника наступних параметрів: мольне співвідношення барв-

ник:ПАР, тривалість процесу, рН водного середовища, розмір пухирців газу, вихідна концентрація барвника;

- встановлення оптимальних умов флотоекстракції активного яскраво-червоного 5 СХ.

Виклад основного матеріалу. Ефективність флотоекстракційного видалення активного яскраво-червоного 5 СХ з водних розчинів встановлювалася залежно від таких параметрів, як тривалість процесу, рН водного середовища, мольне співвідношення барвник:ПАР, розмір бульбашок газу. Також експериментально було підібрано збирач для утворення йонного асоціату з барвником та органічний розчинник – екстрагент. Для проведення процесу флотоекстракції було використано скляну колонку діаметром 3,5 см. До нижньої частини колонки було під'єднано фільтр Шотта, через який у колонку надходив газ (азот). Контроль витрати газу проводився ротаметром. Вихідна концентрація барвника – 10 мг/дм³. Витрата газу – у межах 60-75 см³/хв. Об'єм модельного розчину – 200 см³, об'єм органічної фази – 10 см³. Для визначення залишкової концентрації активного яскраво-червоного 5 СХ в розчині було обрано фотометричний метод. Мірою ефективності процесу флотоекстракції слугував показник ступеня вилучення барвника X, %.

1. Дослідження залежності ступеня видалення барвника від мольного співвідношення ПАР:барвник. Як відомо, активний яскраво-червоний 5СХ у водних розчинах перебуває в аніонній формі. Для зв'язування цієї сполуки у йонний асоціат необхідний протилежно заряджений збирач. Тому у роботі досліджувався вплив на ефективність вилучення цього політванту таких катіонних ПАР, як гексадецилпіридиній бромід (ГПБ) та гексадецилтриметиламоній бромід (ГТАБ). Результати наведені на рисунку 1.

Помітно, що при використанні ГПБ досягаються більші ступені видалення активного яскраво-червоного 5 СХ з води. Тому саме цей збирач був обраний як ПАР для цього процесу. Для детальнішого вивчення ефективності використання обраної ПАР було проведено серію експериментів та досліджено зміну ступеня видалення барвника у часі для різного співвідношення барвник:ПАР.

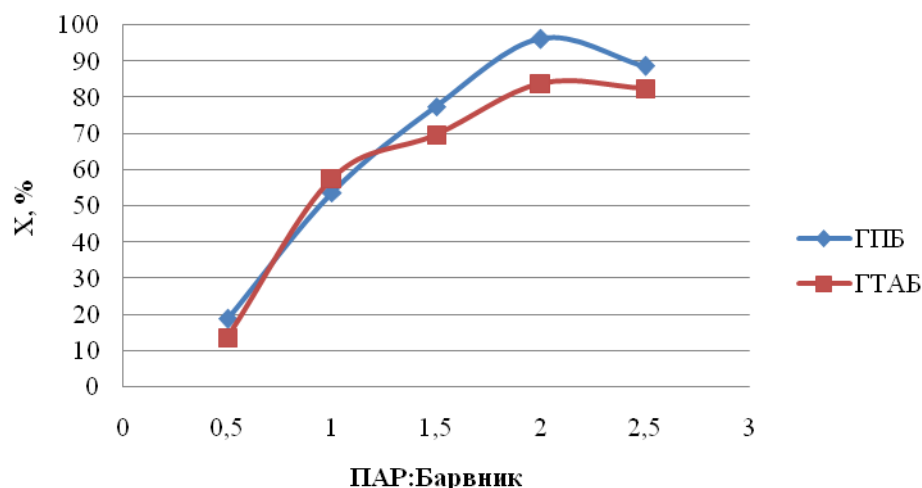


Рисунок 1 – Залежність ступеня видалення барвника від співвідношення ПАР:барвник

Дослідження проводились для співвідношень 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5. Результати представлені на рисунку 2. Встановлено, що найефективнішим молярним співвідношенням для флотоекстракції є співвідношення барвник:ПАР = 1:2, тобто на 1 моль барвника активний яскраво-червоний 5СХ необхідно давати

2 моль гексадецилпіридиній бромід. Обране співвідношення забезпечує до 96 % видалення барвника вже за 10 хв. При інших молярних співвідношеннях спостерігаємо гірші ступені очищення, а отже і більшу залишкову концентрацію барвника у воді.

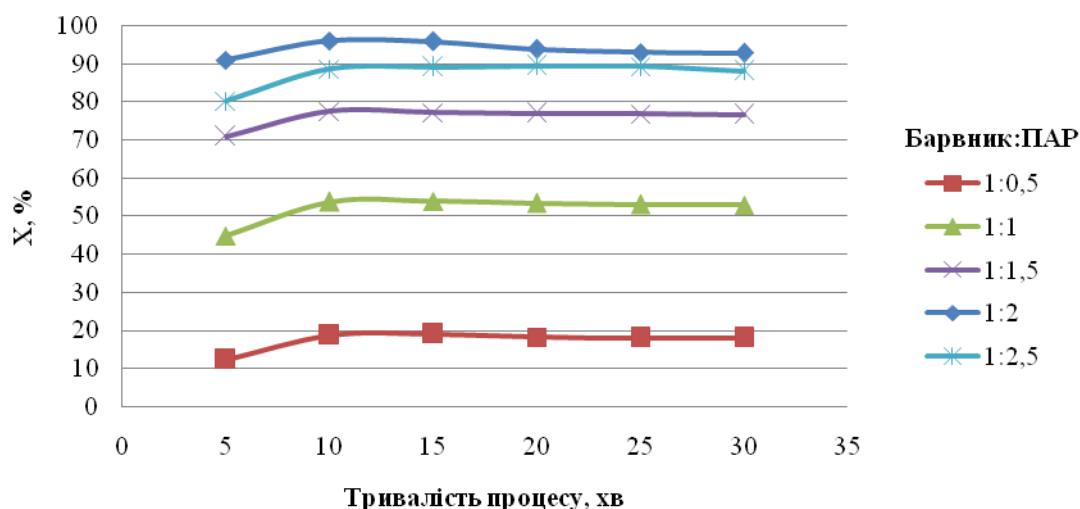


Рисунок 2 – Зміна ступеня видалення барвника в часі залежно від співвідношення барвник:ПАР

2. Дослідження впливу органічного екстрагенту на ступінь видалення барвника. При підборі органічної фази необхідно звернути увагу на деякі властивості, якими повинен володіти екстрагент для проведення флотоекстракції: здатність утримуватися на поверхні водної фази; неможливість змішування з водою; не утворювати емульсії; нелеткість за

кімнатної температури. В цій роботі досліджувався вплив природи органічної фази на ефективність флотоекстракції з такими екстрагентами: ундециловий спирт, октанол, гексанол, бутанол, ізобутиловий спирт, ізоаміловий спирт, гептан, ізооктан, ізоамілацетат. Результати показано на рисунку 3.

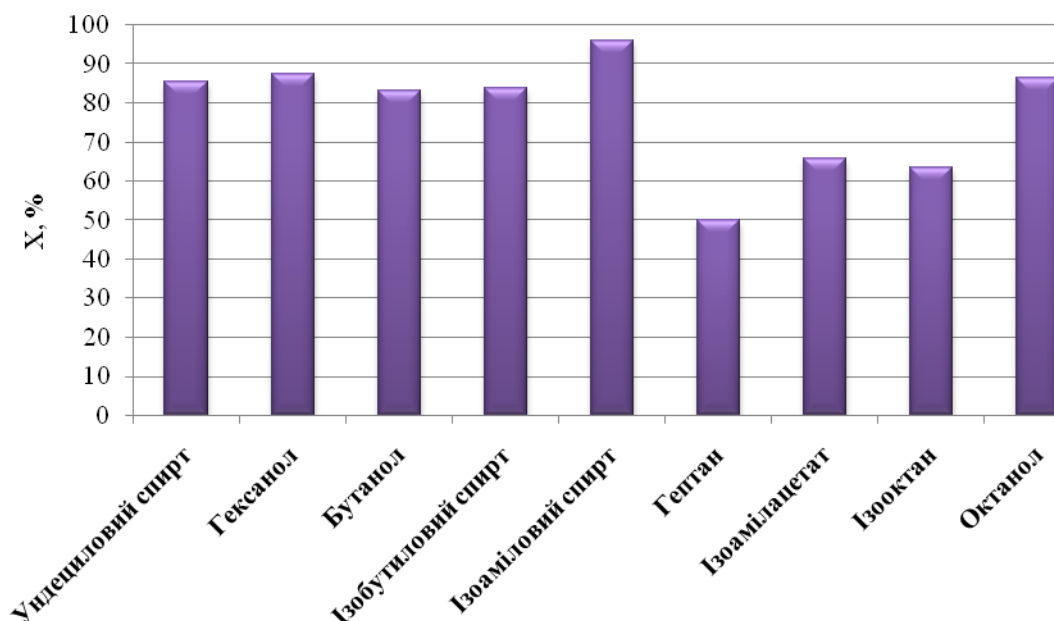


Рисунок 3 – Вплив природи органічного екстрагенту на ступінь видалення барвника

З отриманих залежностей можна зробити висновок, що найкращим екстрагентом для даних умов є ізоаміловий спирт. Він забезпечує понад 96 % видалення активного яскраво-червоного 5 СХ. Це можна пояснити тим, що утворений комплекс барвник-ПАР є найбільш ліпофільним до цього органічного шару, тому найкраще розчиняється саме в ньому. Загалом при використанні спиртів як екстрагенту спостерігаються високі ступені видалення барвника порівняно з гептаном, октаном та ізоамілацетатом, оскільки при використанні останніх відбувається піноутворення над ор-

ганічним шаром, що є недопустимим при флотоекстракції.

3. Дослідження впливу рН водного середовища на ступінь вилучення барвника. Дослідження проводилося в діапазоні рН 2–11. рН вихідного розчину барвника – 6. Як видно з рисунка 4, рН не має вагомого впливу на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5 СХ. Оскільки найкращі результати спостерігались при вихідному рН водного розчину барвника, подальші дослідження проводились саме в цій області рН.

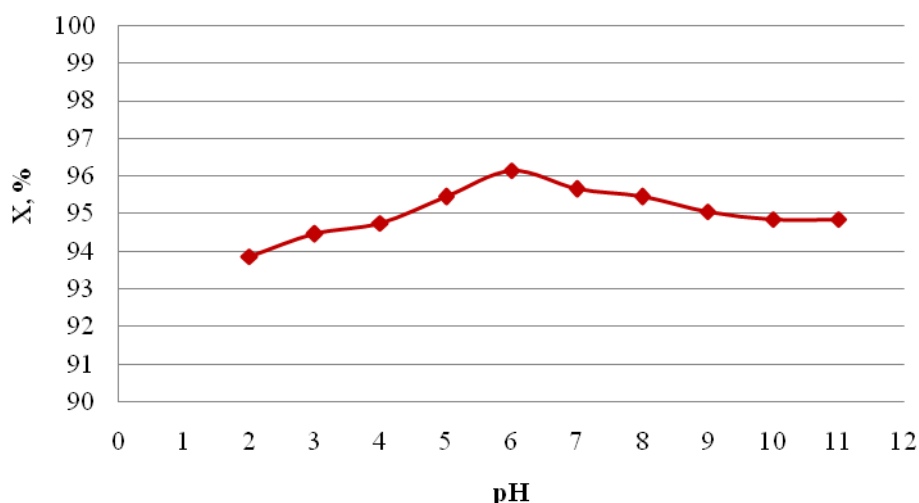


Рисунок 4 – Вплив рН середовища на ступінь видалення барвника

4. Дослідження залежності ступеня видалення барвника від тривалості флотоекстракції. Дослідження проводились в інтервалі часу 5-30 хв. (рисунк 5). З наведеного графіка можна помітити, що більше 90 % барвника видаляється за перші 5 хв. процесу. Най-

більший ступінь видалення (96 %) спостерігається при тривалості флотоекстракції 10 хвилин – цей час є раціональним для флотоекстракції активного яскраво-червоного 5 СХ. При подальшому проведенні процесу ефективність видалення незначно зменшується.



Рисунок 5 – Зміна ступеня видалення барвника в часі

5. Дослідження впливу розміру бульбашок газу на ступінь вилучення барвника. Діаметр бульбашок газу є одним із найважливіших критеріїв процесу флотоекстракції. Зі зменшенням діаметра площа поверхні бульбашок збільшується, відповідно спостерігається збільшення тривалості перебування бульбашок в колонці з розчином. Це призводить до збільшення константи швидкості процесу. В серії експериментів досліджувався вплив розмірів

пор фільтра Шотта на процес флотоекстракції в часі. Досліджуваний діаметр пор фільтрів – 40 та 100 мкм.

З наведеної залежності (рисунк 6) можна зробити висновок, що при оптимальній тривалості процесу (10 хв.) найефективніше видалення барвника забезпечується при використанні фільтра Шотта з діаметром пор 40 мкм.

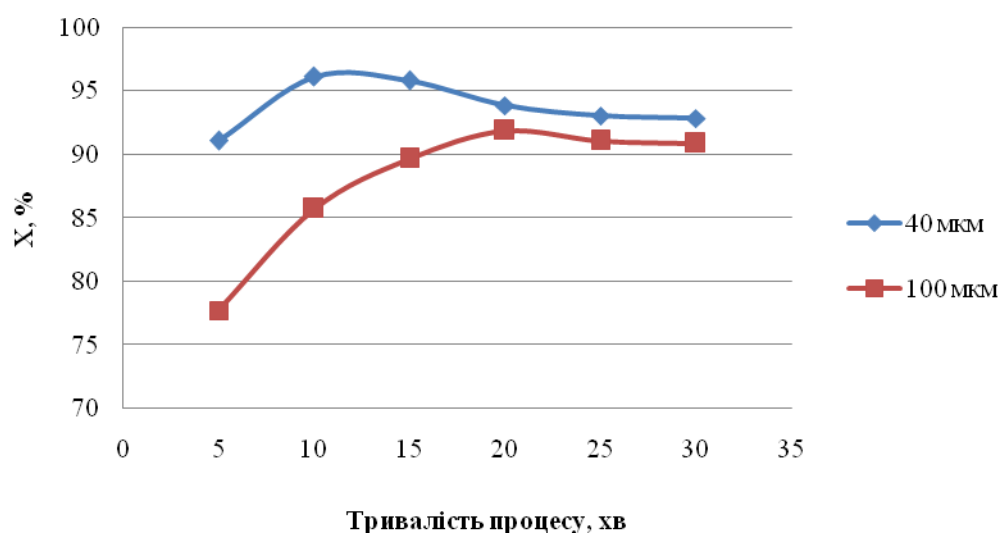


Рисунок 6 – Вплив розміру бульбашок газу на ступінь видалення барвника у часі

Висновки. У роботі проведено аналіз сучасної ситуації щодо очищення та утилізації стічних вод, забруднених барвниками, і розглянуто традиційні методи їх видалення і деструкції. Виявлено, що через велике різноманіття барвників відсутній універсальний спосіб їх вилучення зі стічних вод. Як перспективну технологію для вирішення цієї проблеми запропоновано метод флотоекстракції, застосування якого дає змогу ефективно очищати стічні води від органічних та неорганічних поллютантів з їх подальшим концентруванням.

На прикладі аніонного барвника активного яскраво-червоного 5 СХ досліджено вплив основних факторів на ефективність проведення флотоекстракції: рН водного середовища, молярне співвідношення барвник:ПАР, тривалість процесу, розмір бульбашок газу. На основі отриманих результатів встановлено, що цей процес доцільно проводити з використанням як збирача гексадецилпіридиній броміду та екстрагенту – ізоамілового спирту за наступних умов: молярне співвідношення барвник:ПАР = 1:2, рН 6, час флотоекстрагування – 10 хвилин, розмір фільтра Шотта – 40 мкм. Застосування цих параметрів дає змогу очистити розчин барвника активного яскраво-червоного 5 СХ концентрацією 10 мг/дм³ на 96 %.

Запропонована технологія флотоекстракції гарантує достатній рівень очищення стічних вод від барвників аніонного типу. Обраний метод також можна використовувати в системах локального очищення стічних вод із подальшим поверненням води у технологічний процес. Таке рішення є економічно вигідним та суттєво зменшить рівень забруднення природних водойм барвниками.

Список літератури

- [1] И. Г. Краснобородко, *Деструктивная очистка сточных вод от красителей*. Ленинград: Химия, 1988.
- [2] Я. М. Грушко, *Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник*. 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Химия, 1982.
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and R. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, no. 77, pp. 247-255, 2001.

- [4] Л. М. Шабад, и А. П. Ильинский, *Канцерогенные вещества в окружающей среде*. Москва: Госметеоиздат, 1979.
- [5] Л. А. Нестерова, и Г. С. Сарибекков, "Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях", *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, № 4, с. 25-28, 2010.
- [6] I. М. Астрелін, Т. І. Обушенко, Н. М. Толстопалова, та О. О. Таргонська, "Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд", *Вода і водоочисні технології*, № 3, с. 3-23, 2013.
- [7] Barry L. Karger, Thomas A. Pinfeld, and Sarah E. Palmer, "Studies in the mechanism of sublate removal by solvent sublation". Part I., *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 603-617, 1970.
- [8] P. E. Spargo, and T. A. Pinfeld, "Studies in the mechanism of sublate removal by solvent sublation". Part II, *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 619-635, 1970.
- [9] Y. Lu, and X. Zhu, "Solvent sublation: theory and application", *Separation and Purification Methods*, no. 30, pp. 157-189, 2001.
- [10] J. Y. Horng, and J. Y. Huang, "Removal of organic dye (direct blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques", *Environmental Science & Technology*, vol. 27, iss. 6, pp. 1169-1175, 1993.
- [11] T. Obushenko, N. Tolstopalova, O. Kulesha, and I. Astrelin, "Thermodynamic studies bromphenol blue removal from water using solvent sublation", *Chemistry & chemical technology*, vol. 10, no. 4, с. 515-518, 2016.

References

- [1] I. G. Krasnoborodko, *Destructive wastewater treatment from dyes*, 1988 [in Russian].
- [2] Y. M. Grushko, *Harmful organic compounds in industrial wastewater: a handbook*. 2nd ed., 1982 [in Russian].
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and R. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, no. 77, pp. 247-255, 2001.

- [4] L. M. Shabad, and A. P. Ilyinsky, *Carcinogenic substances in the environment*. Moscow, 1979 [in Russian].
- [5] L. A. Nesterova, and G. S. Saribekov, "Efficiency of use of turnaround systems of water consumption at the textile enterprises", *Vostochno-Yevropeiskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*, no. 4, pp. 25-28, 2010 [in Russian].
- [6] I. M. Astrelin, T. I. Obushenko, N. M. Tolstopalova, and O. O. Targonskaya, "Theoretical background and practical application of solvent sublation: an overview", *Voda i vodoochysni tekhnolohiyi*, no. 3, pp. 3-23, 2013 [in Ukrainian].
- [7] Barry L. Karger, Thomas A. Pinfeld, and Sarah E. Palmer, "Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublation". Part I., *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 603-617, 1970.
- [8] P. E. Spargo, and T. A. Pinfeld, "Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublation". Part II, *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 619-635, 1970.
- [9] Y. Lu, and X. Zhu, "Solvent sublation: theory and application", *Separation and Purification Methods*, no. 30, pp. 157-189, 2001.
- [10] J. Y. Horng, and J. Y. Huang, "Removal of organic dye (direct blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques", *Environmental Science & Technology*, vol. 27, iss. 6, pp. 1169-1175, 1993.
- [11] T. Obushenko, N. Tolstopalova, O. Kulesha, and I. Astrelin, "Thermodynamic studies bromphenol blue removal from water using solvent sublation", *Chemistry & chemical technology*, vol. 10, no. 4, c. 515-518, 2016.

N. M. Tolstopalova, Ph. D., associate professor,

T. I. Obushenko, senior lecturer,

N. V. Baranuk, master

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

THE SOLVENT SUBLATION OF REACTIVE RED 2 FROM WATER SOLUTIONS

Presented work has researched the removal of Reactive Red 2 from water solution by solvent sublation. Solvent sublation is an innovative technology, which is an improved version of ion flotation, the use of which does not form foam. The implementation of this method of wastewater treatment provides for the simultaneous separation of the aqueous phase and the pollutant, followed by concentration of the pollutant. This process allows to remove both inorganic and organic pollutants from the aquatic environment.

Reactive Red 2 is an anionic dye and widely used for printing and dyeing cellulose fibers, silk and wool. The dye is toxic and carcinogenic. Wastewater contaminated with this dye must be cleaned to eliminate the negative impact on the environment.

The process of removing Reactive Red 2 is carried out with the following operating parameters: column diameter – 3.5 cm; gas – nitrogen; gas consumption – $60 \div 75 \text{ cm}^3/\text{min}$; the volume of the aqueous phase – 200 cm^3 ; the volume of the organic phase – 10 cm^3 ; initial dye concentration – 10 mg/dm^3 .

Hexadecyltrimethylammonium bromide is selected as a surfactant to form a poorly soluble hydrophobic compound. The organic phase is isoamyl alcohol. The effect of some parameters on the degree of dye removal has been experimentally studied: process duration, pH of the aqueous phase, molar ratio dye:surfactant, gas bubble size. According to the results, the highest degree of Reactive Red 2 removal is 96 % with a process duration of 10 minutes, pH – 6, molar ratio dye:surfactant = 1:2, and gas bubble size – $40 \mu\text{m}$. The experimental results confirm that the proposed solvent sublation technology guarantees a sufficient level of wastewater treatment from anionic dyes. The selected method can be used in local wastewater treatment systems with subsequent return of water to the process. This solution is economically viable and will significantly reduce the level of pollution of natural reservoirs with dyes.

Keywords: solvent sublation, pollutant, Reactive Red 2, surfactant, dye removal degree.

М. Г. Коваль, к.т.н., доцент,
[0000-0001-6587-6677] Н. М. Фоміна, старший викладач,
[0000-0001-5287-3733] Г. С. Столяренко, д.т.н., професор,
завідувач кафедри хімічних технологій и водоочищення
e-mail: mismirkoval@gmail.com, radikal@ukr.net
Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ФАРБУВАЛЬНО-ОЗДОБЛЮВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА ШЛЯХОМ ВПРОВАДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КАВІТАЦІЇ Й ЕЛЕКТРОАКТИВАЦІЇ ТА МОЖЛИВОСТІ ПОВТОРНОГО ВИКОРИСТАННЯ СТІЧНИХ ВОД

Проблема очищення стічних вод з вмістом органічних барвників нині є актуальною. Діючі фарбувально-оздоблювальні текстильні виробництва не є ефективними і високорентабельними. У стічні води потрапляє велика кількість невикористаних барвників, які завдають значної шкоди екологічній системі водного регіону. Саме тому актуальною є проблема повторного використання стічних вод у технологічних процесах текстильного виробництва (фарбування тканини) та глибокого очищення стічних вод цього виробництва.

У статті представлені результати аналізу стічних вод фарбувально-оздоблювального текстильного виробництва після усереднення і розбавлення, а також виробничих стічних вод безпосередньо після процесу фарбування тканини (на виході фарбувальної установки). На основі одержаних результатів запропоновано технологію очищення виробничих стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва, що містять органічні барвники, із застосуванням процесів фільтрації, коагуляції і флокуляції в кавітаторі, флоатації та електроактивації для розробки ефективної технології водооборотних циклів і повторного використання промислових стічних вод у технологічних процесах текстильного виробництва. Результати досліджень стічних вод отримані на дослідній установці каскадного типу, стадії якої були розташовані над усереднювачем-відстійником діючих очисних споруд підприємства.

Аналіз стічних вод на виході фарбувальної установки дозволяє прогнозувати створення перспективної технології з перетворення промислових стічних вод у стан, придатний для повторного використання в технологічному циклі фарбування тканин. Реалізувавши таку технологію на практиці, можна вирішити завдання мінімізації витрат на дорогі барвники, досягти зниження собівартості текстильної продукції при збереженні її якості, а також зменшення екологічної небезпеки відходів виробництва у вигляді стічних вод.

Ключові слова: фарбувально-оздоблювальне виробництво, стічні води, фільтрація, кавітація, коагуляція, флоатація, електроактивація, очищення, технологія водооборотних циклів.

Вступ. Відомо, що більшість діючих фарбувально-оздоблювальних виробництв побудовані на застарілих і недосконалих технологіях фарбування; їх стічні води є складними полідисперсними системами, що складаються з іонів, молекул барвників і допоміжних органічних речовин. Залежно від типу і властивостей текстильного барвника, що використовується, та способу фарбування тканини після завершення виробничого циклу в стічні води потрапляє від 20 до 50 % барвників, що призводить до нанесення істотного збитку екологічній системі регіону, де розташовані такі виробництва. Внаслідок цього

серед інших екологічних показників, що піддаються негативному впливу, слід виділити показник якості питної води [1, 2].

Необхідно відзначити, що проблема очищення стічних вод із вмістом барвників існує давно, проте на сьогодні немає достатніх відомостей про впровадження технологій, побудованих на нових принципах, які дозволяли б вирішувати таку проблему.

Спираючись на огляд і технологічні характеристики (особливо за залишковим вмістом речовин, з яких складаються барвники, в стічній воді), діючі фарбувально-оздоблювальні виробництва не можна назвати ефектив-

ними і високорентабельними, тому що собівартість фарбування тканини значно залежить від вартості барвників і ступеня їх використання. Виходячи з таких міркувань, стає очевидною і актуальною потреба у формуванні двох напрямків досліджень стічних вод фарбувально-оздоблювальних виробництв:

- дослідження нових принципів глибокого очищення стічних вод, що містять органічні барвники, для досягнення високих екологічних показників;

- дослідження можливості повторного використання фарбувальних компонентів, що входять до складу стічних вод у технологічному циклі фарбувально-оздоблювального виробництва, для підвищення його економічної ефективності і високої рентабельності.

Мета дослідження. Визначення складу і фізико-хімічних властивостей стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва для пошуку нових підходів і принципів їх очищення; проведення дослідження з використання процесів кавітації і електроактивації для очищення стічних вод від барвників, що дозволять мінімізувати експлуатаційні витрати і вирішити проблему створення системи оборотного водопостачання підприємства; проведення експериментів з переведення стічної води зі стану з великим питомим вмістом барвників, що підлягає очищенню й утилізації, в стан, придатний для повторного використання в циклі фарбування тканини.

Виклад основного матеріалу. *Коротка характеристика вихідної сировини.* Відповідно до визначених цілей був сформульований основний критерій, що задовольняє умовам дослідження, який, в свою чергу, визначає оптимальні обмеження адсорбції речовин, що входять до складу барвника тканини, а також допоміжних речовин, наявних у стічних водах.

Для забезпечення поставлених цілей, а також для досягнення достовірності та високої ефективності досліджень як об'єкт досліджень були обрані стічні води фарбувально-оздоблювального виробництва ПрАТ «Черкаський шовковий комбінат» (м. Черкаси, Україна).

Предметом досліджень були обрані показники якості нанесеного на тканину барвника, залежно від складу стічної води, що дозволить повернути воду в оборотний цикл

підприємства і забезпечить якість повторного фарбування.

Експериментальна частина досліджень проводилася в кілька етапів.

Так, на першому етапі для визначення способів і методів очищення стічних вод від барвників і допоміжних речовин було здійснено лабораторний аналіз стічних вод. Статистика аналізу стічної води наведена в таблиці 1. Дослідженню підлягали стічні води двох типів: стічні води після усереднення і розбавлення, тобто води, які за існуючою технологією відправляються в міські очисні системи, а також виробничі стічні води безпосередньо після процесу фарбування тканини (на виході фарбувальної установки). Проби усередненої і розбавленої стічної води відбиралися згідно з ГОСТ 31861-2012 і «Інструкцією з відбору проб для аналізу стічних вод НВН 33-5.3.01-85» протягом календарного року з часовими інтервалами, рівними тривалості кожного сезону.

Кількість проб стічної води визначалася кількістю тижнів (т. зв. щотижнева проба), а також – для підвищення достовірності статистичних даних – додатковою групою випадкових проб (8 проб у групі), отриманих протягом сезону спостережень. Таким чином, вибірка по кожному сезону складається з 20 проб, відповідно, за весь період річного спостереження були сформовані 4 сезонні вибірки.

У підсумку, протягом річного циклу досліджень було отримано 80 проб. При здійсненні аналізів враховувалися сезонність і продуктивність виробництва. Відібрані проби досліджувалися за існуючими методиками проведення аналізу ряду показників.

Залежність якості стічної води від сезонності визначається продуктивністю виробництва (кількістю сезонних замовлень), температурою навколишнього середовища (температурою повітря і води у відстійниках), швидкістю хімічних і біологічних процесів, що проходять у стічних водах при різних температурних режимах.

Згідно з вимогами виробництва і технічними характеристиками технології фарбування та набивання тканин [5] промислова стічна вода надходить у технологічний усереднювач-відстійник для відстоювання, після чого відводиться в міську каналізаційну систему для подальшого очищення міським комунальним підприємством.

Таблиця 1 – Усереднені значення показників фізико-хімічного аналізу стічної води фарбувально-оздоблювального виробництва [3, 4]

Найменування показників, одиниці розмірності	Сезонність			
	результати взимку	результати весною	результати влітку	результати восени
	Продуктивність виробництва			
	2054 м ²	3169 м ²	3400 м ²	2699 м ²
Колір	жовто-зелений	сірий	червоно-рожевий	чорний
Запах в балах	3	3	3	4
Поріг розбавлення	1:6	1:6	1:6	1:6
Осад та плаваючі домішки	пластівці	пластівці	немає	пластівці
Прозорість за Снеллером, см	4,2	4,4	4,8	3,8
Температура в точці відбору проби, °C	+12°C	+16°C	+20°C	+15°C
ПАР мг/л	0,25	0,15	0,12	0,13
Зважені частинки, мг/л	76	86	немає	34
Водневий показник, рН	6,65	7,8	8,1	7,04
Прожарений залишок, мг/л	491	491	520	500
Сухий залишок, мг/л	450	1068	1128	670
Нітрати, мг/л	4	5	4,5	10
Нітрити, мг/л	0,8	0,9	0,7	0,8
Фосфати, мг/л	1	0,49	1,2	2,87
Феноли, мг/л	0,08	0,05	0,09	---
Залізо загальне, мг/л	1,10	1,61	0,44	1,25
Мідь, мг/л	0,1	0,1	0,12	---
Азот амонійний, мг/л	21,67	5,34	6,63	14,04
Хром 6+	0,06	0,05	0,09	---
ХСК, мг О ₂ /л	730	235	209	510
Нікель, мг/л	0,1	0,12	0,11	---
Марганець, мг/л	0,2	0,18	0,23	---

За результатами аналізу можна зробити висновок, що досліджувана стічна вода фарбувально-оздоблювального виробництва за багатьма показниками не відповідає нормам, має колір, часто неприємний специфічний запах і потребує інтенсивного очищення.

Для визначення можливості повторного використання стічних вод у виробничих процесах, залежно від кількості барвників у їх складі, були досліджені проби виробничих стічних вод, відібраних до і після циклу фарбування різних тканин фарбувальними ваннами з прямими барвниками в автоматичних машинах супер-Джигер VN фірми «Хенріксен» (Данія).

Прямі барвники належать до водорозчинних барвників і є натрієвими солями органічних сульфокислот. Вони мають спорід-

неність із целюлозними волокнами (бавовна, льон, штучні волокна з регенованої целюлози) і фарбують їх безпосередньо з водного розчину в присутності електролітів, які переходять на волокно у вигляді солей [6, (с. 40–41), 3].

Результати досліджень наведені в таблиці 2 [7, 8].

Відібрані проби аналізувалися на вміст у них текстильних барвників. Оскільки колір барвника залежить від його взаємодії зі світлом, то кількісне оцінювання його наявності в стічній воді проводили методом фотоколориметрії з подальшими аналітичними розрахунками за законом Бугера–Ламберта–Бера [6]. Фотометричний аналіз виконувався за допомогою фотоелектричного спектрофотометра UV-5800PC.

Таблиця 2 – Аналіз стічних вод процесу фарбування тканин текстильними барвниками

Барвник	Концентрація барвника у фарбувальній ванні до фарбування, г/л	Концентрація барвника у фарбувальній ванні після фарбування, г/л	Кількість барвника, яка залишилася у стічній воді, %	Вартість 1 кг барвника, \$	Вартість барвника, який викидається із стічними водами, \$
Зразок № 1 (склад тканини: 78 % бавовна, 22 % поліефір) – колір пофарбованої тканини чорний					
Прямий чорний VSV	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$8,63 \cdot 10^{-5}$	35,3	166,22	775,75
Зразок № 2 (склад тканини: 100 % віскоза) – колір пофарбованої тканини темно-синій					
Прямий синій B2RL	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	54,88	328,28	288,23
Прямий голубий 5B	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	57,9	223,20	139,56
Прямий чорний VSF	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	52,7	166,22	35,06
Зразок № 3 (склад тканини: 100 % бавовна) – колір пофарбованої тканини червоний					
Прямий помаранчевий S	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	27,6	185,03	409,1

Беручи до уваги дані з таблиці 2, можна зробити висновок, що бавовняна тканина краще вбирає барвник із фарбувальної ванни, ніж сумішеві (78 % бавовна, 22 % поліефір) і віскозна. Це обумовлено кращими адсорбційними властивостями бавовняного волокна [5]. Кількість барвників, які після процесу фарбування залишаються в стічних водах, становить 46–50 % (середнє значення), що ще раз, але вже шляхом експериментального дослідження, обґрунтовує теоретичну можливість і практичну необхідність створення перспективної технології з перетворення промислових стічних вод в стан, придатний для повторного використання в технологічному циклі фарбування тканин.

Цінність таких висновків полягає в тому, що, реалізувавши таку технологію на практиці, вирішується завдання мінімізації витрат на дорогі барвники, зниження собівартості текстильної продукції при збереженні її якості, а також зменшення екологічної небезпеки відходів виробництва у вигляді стічних вод.

Технологія водоочищення на підприємстві. Промислові стоки фарбувально-оздоблювального виробництва надходять з кількох гілок

каналізацій у багатокоридорний усереднювач-відстійник, який є єдиною очисною спорудою перед скиданням стічних вод у міську каналізаційну систему. Подальше розбавлення їх водами міської каналізації – природний захист мікроорганізмів на централізованих міських біологічних очисних спорудах. Для досягнення вимог, що висуваються до води, яка скидається в каналізацію, у відстійник для перемішування, флоатації та часткового окиснення органічних сполук подається повітря. Крім того, використовується багаторазове розбавлення водопровідною питною водою. Таким чином, фактична продуктивність усереднювача-відстійника (час усереднення – до 24 годин) становить від 1400 м³ до 3000 м³ на добу, а стічна вода характеризується значною різноманітністю за складом і якістю забруднювачів.

За даними контролю була досягнута наступна ефективність роботи споруд: ГДК знижувалася на 32–44 %; БСК – на 26–38,6 %, вміст барвників – на 65,6–88,4 %. Для досягнення вимог до води, що подається в міську каналізацію, необхідний максимальний поріг розбавлення досягає 52–64 рази.

Результати лабораторних досліджень по очищенню стічних вод. На другій стадії в лабораторних умовах були проведені дослідження по фільтрації, флокуляції, коагуляції і прямому озонуванню різного складу стічних вод.

На підставі проведених досліджень було встановлено наступне:

1. Очищення води фільтрацією на традиційних фільтруючих тканинах і матеріалах, а також на зворотноосмотичних ультрафільтраційних стандартних установках реальних стічних вод неможливе, тому що спостерігається швидке наростання плівки барвника на поверхні фільтра, різке зростання гідравлічного опору системи і припинення фільтрації. «Зафарбовування» фільтруючої поверхні за 2,4–3,2 години пов'язане з наявністю зважених речовин барвника; регенерація фільтруючих поверхонь технологічно недоцільна – вона неможлива без застосування органічних розчинників. На підставі проведених дослідів із фільтрацією було вирішено вивчити можливість застосування як фільтруючої поверхні пухкого та пористого матеріалу, що дозволяє і фільтрувати, і адсорбувати барвник одночасно.

Вимоги технічних показників до адсорбентів є такими: низька вартість, висока питома фільтруюча поверхня, можливість регенерації або утилізації після фільтрації або адсорбції барвника, відсутність ефекту вторинного забруднення. Саме ці якості притаманні пилу і тирсі листяних порід дерев. Відповідно до попереднього експерименту вирішено було використовувати середню фракцію тирси фанерного цеху деревообробного комбінату.

2. Проведення процесу коагуляції та флокуляції для досягнення необхідних показників за змістом політантів у воді призводить до непродуктивної витрати реагентів до 2,7 тонн в рік; активне зниження кольоровості і ГДК відбувається при відносно високих дозах флокулянта – до 1 мг на 500 мг O_2 за ГДК або до 1 мг на 1700 % кольоровості. Вартість прямого флокуляційного очищення (до 4 млн. \$ США на рік) не дає можливості рекомендувати останню у виробництво.

3. Перед озонуванням для отримання коректних результатів проби стічних вод подавалися 5-кратному розведенню дистильованою водою. Пряме озонування стічних вод економічно недоцільне через високі витрати окиснювача і тривалий час контакту фаз. Для проведення процесу озонування після фільт-

рації через необхідність попереднього очищення від зважених і колоїдних частинок барвника доза озону становила 20 ... 25 г/м³, час контакту води з озоно-повітряною сумішшю – 30 ... 45 хвилин, вартість очищення 1 м³ при цьому перевищує 1 млн \$ США в рік.

Результати досліджень по очищенню стоків на стендовій дослідній установці. Для вирішення поставленої мети на промисловому усереднювачі було сконструйовано і споруджено дослідну каскадну установку з очищення стічних вод. Установка складалася з таких стадій: фільтрація на наливному фільтрі, коагуляція і флокуляція в кавітаторі, флокація, а далі – відстоювання і електроактивація. Перші три стадії були встановлені безпосередньо над усереднювачем. Далі очищена вода надходила в лабораторію на установки по відстоюванню і електроактивації.

Фільтр формували на сітчастій стрічці з вологої деревної тирси, змішаної з деревним пилом листяних порід дерев. Оптимальні витратні норми по сухій речовині фільтрувального матеріалу – 0,1–0,5 кг/м³.

Кавітаційна підготовка суспензії коагулянту здійснювалася за власною технологічною схемою. Для більшості барвників як коагулянт застосовувався 5 % розчин (суспензія) кальцій гідроксиду. За необхідністю в об'єм відстійника додавався 1 % розчин флокулянта ВПК-402 з дозою до 50 мг на 1 м³ води.

Коагуляція і флокація здійснювалися в перших двох секціях усереднювача стічних вод шляхом перемішування із застосуванням повітряного барботажу.

У процесі проведення експериментів на дослідній установці, розташованій на усереднювачі, і наступних двох стадій в лабораторних умовах було встановлено, що за всіма необхідними нормами: за кольоровістю, прозорістю, ГДК і БСК досягнуті показники, що відповідають нормам прийому стічних вод на біологічних очисних спорудах.

Процес спільного очищення приводить до досить значного знебарвлення (90 %), зростання прозорості (в 5 ... 7 разів), зниження вмісту завислих речовин (60 %). Причому, для води, забарвленої в чорно-сині тони, доза флокулянта може бути знижена до нуля. Для червоних і червоно-синіх тонів води доза флокулянта ВПК-402 становить 0,05–0,14 г/м³ і залежить від ступеня забруднення води [9, 10].

Результати досліджень, отриманих при очищенні стоків, представлені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Експериментальні дані, отримані на дослідній установці з очищення стічних вод методами фільтрації, коагуляції під дією кавітатора, флокуляції та відстоювання

Параметри*	Вихідна вода із усереднювача	Після очищення	Після відстоювання
Колірність, %	1585	160	65
	1730	180	60
	1850	180	70
	2180	200	80
Прозорість, см	3,0	14	15
	3,2	14	15
	3,3	15	17
	3,6	17	18
рН	7,66	7,66	7,64
	7,78	7,68	7,0
	7,88	7,90	7,88
	7,90	7,92	7,90
Температура $t, ^\circ\text{C}$	24-25	24	22
ХСК, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	230	180	160
	200	169	150
	500	368	360
	460	370	350
Зважені речовини, мг/дм ³	64,2	26,6	20,2
	64,0	32,4	28,6
	82,4	36,	32,0
	98,0	42,0	38,7

Примітка:* Вміст важких металів, твердість і лужність практично не змінювалися; сухий залишок знижувався на 35-42 %.

Шляхом виконання регулярних експериментів було встановлено, що зниження ГДК і БСК на стадії електроактивації дає технологічну можливість повернути очищені стоки назад у виробництво.

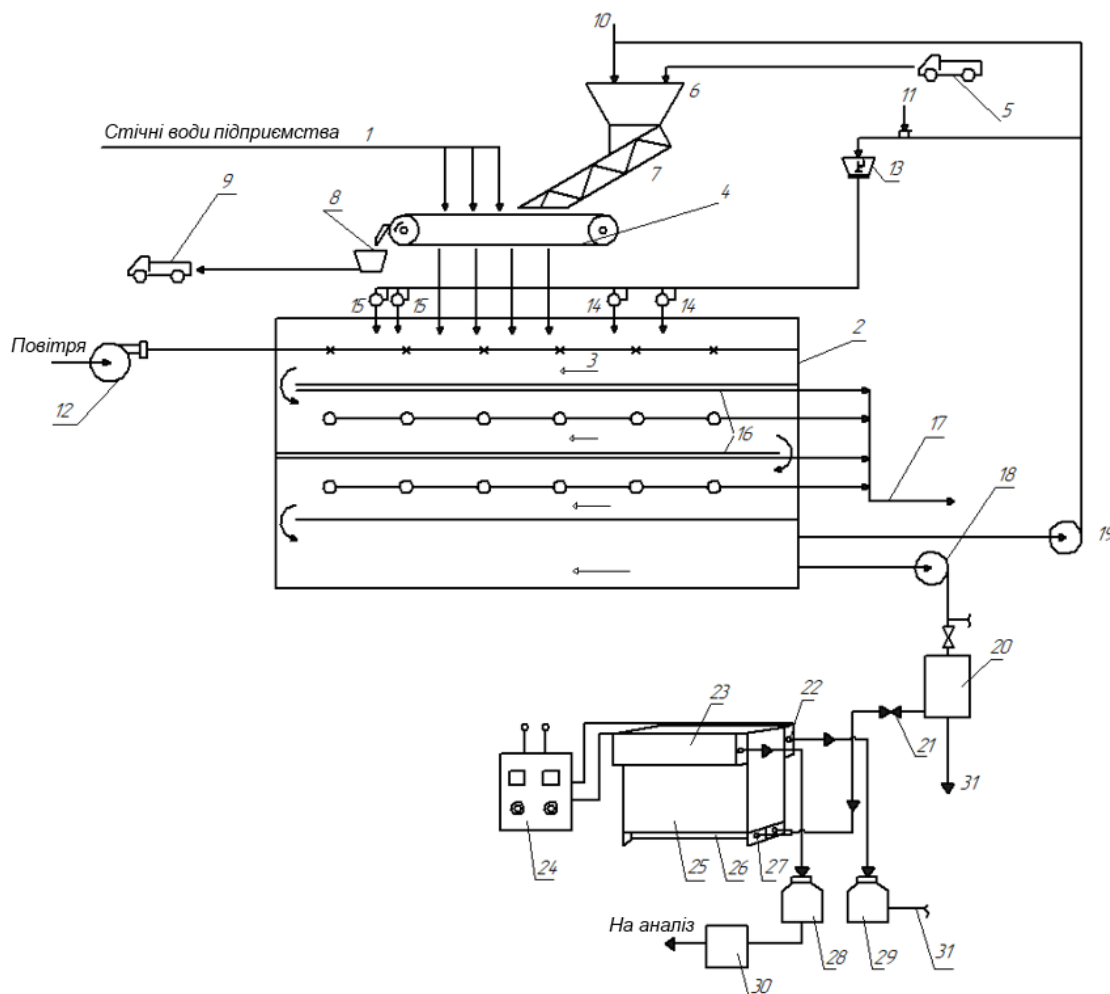
На підставі отриманих експериментальних даних розроблено технологічну схему очищення води.

Принципова технологічна схема очищення промислової стічної води зображена на рисунку 1. Стічна вода 1 фарбувального виробництва надходить по трубопроводу в першу секцію 3 чотирикоридорного усереднювача 2. Вода подається через наливний фільтр 4. Фільтруючий шар формується по лініях 5, 6, 7, а відводиться на утилізацію по лініях 8, 9.

В усереднювач додається 1 % розчин флокулянта 11, приготовлений за стандартною схемою 13, і суспензія 5 %-го розчину коагулянту 10, змішаного з тирсою. Підготовка наливного фільтра здійснюється за власною технологічною схемою 6. У першу секцію подається стиснене повітря 12 для змішу-

вання реагентів і прискорення процесів коагуляції і флокації. Розчини коагулянту і флокулянта подаються в усереднювач через кавітатори 14 і 15. Під дією реагентів зважені і колоїдні речовини, що знаходяться в стоках, коагулюють і утворюють осад, який осідає в другій і третій секціях усереднювача. Піна і зважені частинки видаляються після флокації через кишені 16 і разом з осадом відправляються на утилізацію 17. Осад механічним шляхом видаляється на утилізацію у вигляді шламу. Насосами 18 і 19 очищена вода подається в систему підготовки розчинів флокулянтів і коагулянтів, а також в систему електроактивації 20-30. В електроактиваторі 23 відбувається остаточна обробка стоків, після чого вода повертається у виробництво 31.

Після стадії електроактивації вода може бути використана при повторному технологічному циклі фарбування волокнистих матеріалів. Таким чином, запропонована технологічна схема дає можливість повністю повернути стічні води без їх подачі на біологічні очисні споруди.



- 1 – колектор стічних вод; 2 – чотирикоридорний усереднювач; 3 – секція коагуляції і флокуляції;
 4 – наливний фільтр; 5, 9 – транспорт; 6 – бункер завантаження фільтруючого агента;
 7 – стадія підготовки і дозування фільтруючого агента; 8 – приймач відпрацьованого матеріалу, що фільтрує; 10, 11 – подача коагулянту і флокулянту; 12 – подача стисненого повітря; 13 – дозатор розчину коагулянту; 14, 15 – кавітатори; 16 – кишені видалення піни; 17 – відведення шламу і агломерату на утилізацію; 18, 19 – насоси; 20 – ємність з досліджуваною водою; 21 – засувка; 22 – штуцер;
 23 – камера для відведення води; 24 – блок живлення; 25 – ємність електроактиватора; 26 – камера для підведення води; 27 – штуцер; 28 – ємність для католіту; 29 – ємність для аноліту;
 30 – відстійник аноліту; 31 – повернення води у виробництво

Рисунок 1 – Принципова технологічна схема очищення промислової стічної води

Висновки. Отримані дані досліджень дозволяють сформулювати такі висновки:

1. Експериментально доведено, що стічні води фарбувально-оздоблювальних виробництв містять у своєму складі значну кількість невикористаних барвників, що обґрунтовує практичну необхідність створення перспективної технології для повторного використання їх у технологічному циклі фарбування тканин.

2. Результати дослідження із використанням процесів фільтрації на наливному фільтрі, а також кавітації для очищення стічних вод від барвників свідчать про можливе

використання цього методу для якісного очищення промислової стічної води.

3. Запропонований метод кавітаційного очищення і стадія електроактивації води дають можливість після утилізації барвників використовувати воду у повторному технологічному циклі фарбування; повторне використання зворотної води в циклі фарбування не впливає на якість фарбування.

4. Пропонована технологія дозволяє мінімізувати експлуатаційні витрати і вирішити проблему створення системи оборотного водопостачання підприємства.

Список літератури

- [1] А. Я. Ефимов, *Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности*. Киев: Техника, 1985.
- [2] В. А. Проскуряков, и Л. И. Шмидт, *Очистка сточных вод в химической промышленности*. Ленинград: Химия, 1977.
- [3] О. О. Саніна, та М. Г. Коваль, "Дослідження стічних вод текстильно-фарбувального виробництва", на IX обл. молодіж. наук.-практ. конф. Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання, Черкаси, грудень, 2018, с. 31-32.
- [4] В. Г. Кузьменко, А. М. Поздишева, та М. Г. Коваль, "Дослідження промислових стічних вод фарбувального виробництва з можливістю їх повторного використання", на V Всеукр. міжвуз. наук.-практ. конф. СДУ, Суми, 17-20 квітня, 2018, с. 245-246.
- [5] Ф. И. Садов и др., *Химическая технология волокнистых материалов*. Москва: Легкая индустрия, 1968.
- [6] В. Ф. Бородин, *Химия красителей: учебник*. Москва: Химия, 1981.
- [7] А. М. Поздишева, та М. Г. Коваль, "Дослідження повторного використання промислових стічних вод фарбувального виробництва", на студ. наук.-практ. конф. ЧДТУ, Черкаси: ЧДТУ, 16-19 квітня, 2018, с. 15.
- [8] М. Г. Коваль, та А. М. Поздишева, "Дослідження повторного використання промислових стічних вод в технології фарбування текстильних матеріалів прямими барвниками", на IV Міжнар. наук.-практ. конф. Концептуальні шляхи розвитку науки, Київ, 30-31 березня 2019, с. 45-46.
- [9] Г. С. Столяренко, та М. Г. Коваль, "Розробка технології очищення стічної води фарбувально-оздоблювального виробництва із застосуванням кавітаційних процесів", на Вісімнадц. Міжнар. наук.-практ. конф. Ресурси природних вод карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання), Львів, 23-24 травня 2019, с. 152-156.
- [10] Н. М. Фомина, М. Т. Коваль, Ф. Р. Азизов, и Г. С. Столяренко, "Исследование возможности применения кавитационных процессов при разработке перспективной технологии очистки сточных вод кра-

сильно-отделочного производства и их повторного использования", *Политехнический вестник*. № 1 (45), с. 54. Душанбе, 2019, ТТУ.

References

- [1] A. Ya. Efimov, *Wastewater treatment of light industry enterprises*. Kiev: Tehnika, 1985 [in Russian].
- [2] V. A. Proskuryakov, and L. I. Schmidt, *Wastewater treatment in the chemical industry*. Leningrad: Himiya, 1977 [in Russian].
- [3] O. O. Sanina, and M. G. Koval, "Research of sewage of textile and dyeing production", in IX Regional Youth Sci.-Pract. Conf. Management of Water Resources of Cherkasy Region and Ways of their Rational Use", pp. 31-32, 2018 [in Ukrainian].
- [4] V. G. Kuzmenko, A. M. Pozdisheva, and M. G. Koval, "Research of industrial sewage of dye production with the possibility of their reuse", in V All-Ukr. Inter-University Sci.-Pract. Conf. of the SGU, 2018, pp. 245-246 [in Ukrainian].
- [5] F. I. Sadov, et al., *Chemical technology of fibrous materials*. Moscow: Lyogkaya industriya, 1968 [in Russian].
- [6] V. F. Borodkin, *Chemistry of dyes: textbook*. Moscow: Himiya, 1981 [in Russian].
- [7] A. M. Pozdisheva, and M. G. Koval, "Research of reuse of industrial sewage of dye production", in Student Sci.-Pract. ChDTU Conf., 2018, p. 15 [in Ukrainian].
- [8] M. G. Koval, and A. M. Pozdysheva, "Research of reuse of industrial sewage in technology of dyeing of textile materials by direct dyes", in IV Internat. Sci.-Pract. Conf. Conceptual ways of development of science, 2019, pp. 45-46 [in Ukrainian].
- [9] G. S. Stolyarenko, and M. G. Koval, "Development of technology of sewage treatment of dyeing and finishing production using cavitation processes", in Eighteenth Internat. Sci.-Pract. Conf. Natural Resources of the Carpathian Region (Problems of Protection and Rational Use), 2019, pp. 152-156 [in Ukrainian].
- [10] N. M. Fomina, M. G. Koval, F. R. Azizov, and G. S. Stolyarenko, "Investigation of the possibility of using cavitation processes in the development of promising technology for sewage treatment and dyeing and their reuse", *Politehnicheskiiy vestnik*. no. 1 (45), p. 54. Dushanbe, 2019 [in Russian].

M. G. Koval, Ph. D., associate professor,
N. M. Fomina, senior lecturer,
G. S. Stolyarenko, D. Sc., professor, the head of the department
of chemical technologies and water purification,
Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

**IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY OF WASTEWATER TREATMENT
OF DYEING AND FINISHING PRODUCTION BY THE IMPLEMENTATION
OF CAVITATION AND ELECTROACTIVATION PROCESSES
AND THE POSSIBILITY OF WASTEWATER USE**

The problem of sewage treatment with the content of organic dyes is urgent now. Existing dyeing and finishing textile industries are not efficient and highly profitable. Wastewater enters a large number of unused dyes, which cause significant damage to the ecological system of the water region. That is why the problem of reuse of wastewater in technological processes of textile production (dyeing of fabric) and deep purification of wastewater of this production is urgent.

The article presents the results of the analysis of sewage dyeing and finishing textile production after averaging and dilution, as well as production sewage immediately after the fabric dyeing process (at the outlet of the dyeing plant). Based on the obtained results, the technology of wastewater treatment of dyeing and finishing production containing organic dyes is proposed, using the processes of filtration, coagulation and flocculation in the cavitator, flotation and electroactivation for the development of effective technology of water cycle and reuse of industrial processes textile production. The results of sewage research are obtained at the cascade type pilot plant, the stages of which have been located above the sump of the existing sewage treatment plant.

The analysis of sewage at the outlet of the dyeing plant allows to predict the creation of promising technology for the conversion of industrial wastewater into a state suitable for reuse in the technological cycle of dyeing fabrics. Having implemented such technology in practice, the problem of minimizing the cost of expensive dyes, reducing the cost of textile products while maintaining its quality, as well as reducing the environmental hazard of waste in the form of wastewater is solved.

Keywords: dyeing and finishing production, sewage, filtration, cavitation, coagulation, flotation and electroactivation, purification, technology of water-cycles.

[0000-0002-2166-7766] **В. І. Осипенко**, д.т.н., професор,
[0000-0001-8637-8749] **О. В. Тімченко**,
[0000-0002-5055-1068] **А. В. Кондаков**

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

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВИХ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ОДИНИЧНОЇ ЛУНКИ РОЗРЯДАМИ СУЧАСНИХ ГЕНЕРАТОРІВ ЕЛЕКТРОЕРОЗІЙНИХ ВИРІЗНИХ ВЕРСТАТІВ

Розглянуто особливості формування геометрії одиначної лунки та глибини зони термічного впливу при електроерозійній обробці якісної конструкційної сталі 45 дротяним електро-дом на верстатах, оснащених сучасними генераторами технологічного струму. Математичним моделюванням на основі чисельних розв'язків осесиметричної квазітрифазної нелінійної задачі теплопровідності з рухомими границями фаз отримано криві, що описують межі фаз випаровування, плавлення матеріалу і температури аустенітних перетворень залежно від енергетичних параметрів розряду та теплофізичних характеристик матеріалу деталі. Виконано оцінювання об'ємів матеріалу, що видаляється з лунки у вигляді пари та рідини. Наведено дані про величини енергій, що витрачаються на фазові перетворення матеріалу анода: плавлення та випаровування, їх частку в загальній енергії розряду, що виділяється на сталевому аноді на різних режимах обробки, а також наслідки зміни параметрів імпульсів на кожному з режимів. Виявлено, що збільшення тривалості імпульсу при збільшенні загальної енергії, що реалізується в міжелектродному проміжку, призводить до зменшення ефективності використання цієї енергії при руйнуванні матеріалу заготовки. Адекватність моделі оцінювалась зіставленням з експериментальними даними, які були неодноразово підтверджені на обладнанні різних підприємств. Отримані результати відкривають перспективний шлях до мінімізації енергетичних затрат на обробку того чи іншого матеріалу та керування характеристиками оброблених поверхонь як з точки зору формування мікрогеометрії, так і глибини зміни структури в зоні термічного впливу, що, в свою чергу, дасть змогу розширити межі застосування електроерозійної технології за рахунок підвищення економічної вигоди від використання описаної методики. Окрім того, створюється підґрунтя для ефективного проектування технологічних режимів подальшої електрохімічної розмірної обробки незмінним дротяним електро-дом, оскільки глибина зони термічного впливу є важливим фактором при визначенні припуску, який має бути видалений при електрохімічній модифікації поверхні.

Ключові слова: електроерозійна обробка, енергія імпульсу, зона термічного впливу.

Вступ. Електроерозійна технологія є одним із найсучасніших та найпоширеніших методів обробки металів. У групі електроерозійного технологічного обладнання переважний розвиток мають вирізні верстати завдяки високій ефективності електроерозійного дротяного вирізання (ЕЕДВ) при виготовленні точних складноконтурних деталей інструментального виробництва.

В світі на підприємствах машинобудівної, приладобудівної, авіаційної промисловості працюють десятки тисяч електроерозійних вирізних верстатів різних виробників з широким спектром технічних і технологічних параметрів. Поверхня деталей, отримана електроерозійним способом, має характерні ознаки.

Вона формується послідовним накладанням лунок, утворених окремими розрядами. Форма та геометричні розміри лунок визначають продуктивність процесу і мікрогеометрію утворених поверхонь. По суті, вони є складними багатофакторними функціями технологічних параметрів обробки, серед яких домінують параметри джерела тепла і теплофізичні характеристики поверхневих шарів деталі. В умовах жорсткої конкуренції триває безупинна боротьба за краще співвідношення ціна/якість у різних сегментах ринку. При цьому досягнуті результати, як правило, ґрунтуються на чисто емпіричних підходах, певною мірою ігноруючи сучасні можливості математичного моделювання в розкритті та аналізі

сутності процесів взаємодії надкоротких розрядів, що формуються сучасними генераторами, з матеріалом заготовки. Спробі обґрунтування можливостей використання математичного моделювання для ефективного прогнозування заданих результатів електроерозійного дротяного вирізання і присвячено цю роботу.

Мета. Обґрунтувати можливості та оцінити адекватність використання математичного моделювання для прогнозування мікрогеометрії поверхонь, характеристик зони термічного впливу та енергоефективності режимів роботи сучасних генераторів електроерозійних вирізних верстатів.

Задачі. 1. Шляхом математичного моделювання на основі чисельних розв'язків осесиметричної квазітрифазної нелінійної задачі теплопровідності з рухомими границями фаз встановити форми границь фазових переходів при використанні енергетичних параметрів одиничних імпульсів, характерних для фінішного, напівчистового та чорнового режимів обробки сталей сучасного електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA.

2. Спираючись на отримані результати, оцінити енергоефективність обраних режимів генератора електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA.

3. Оцінити адекватність математичного моделювання шляхом зіставлення розрахункових та експериментальних даних.

Аналіз останніх досліджень. Проблема моделювання теплових процесів при формуванні одиничної ерозійної лунки є вкрай складною та актуальною. Оскільки поверхня деталі формується завдяки накладанню лунок від одиничних імпульсів, то саме форма і розміри лунок визначатимуть параметри продуктивності та шорсткості.

Розмір одиничної лунки залежить від низки технологічних параметрів. У роботах [1, 2] показано, що основний вплив на баланс енергії одиничного іскрового розряду мають тривалість імпульсу струму, фізико-хімічні властивості поверхневих шарів дротяного електрода, величина міжелектродного проміжку. Вдало підібрані параметри можуть забезпечити суттєву теплову асиметрію розряду. При цьому більше 80 % енергії, що надійшла в міжелектродний проміжок, може бути витрачено на руйнування матеріалу деталі.

Характер процесу формування лунки залежить від густини потужності. За однакової енергії імпульсу більший канал розряду

призводить до утворення неглибокої лунки з плоским дном, яка характерна для чистових та напівчистових режимів обробки, а менший діаметр каналу розряду – до більш глибоких лунок, характерних для чорнових режимів обробки [3]. Використання різних типів поверхнево-активних речовин (ПАР) може збільшити діаметр каналу розряду майже в два рази, відповідно в чотири рази зменшується густина потужності в каналі розряду, змінюється динаміка процесів плавлення та випаровування.

Теплофізичні характеристики матеріалу аноду (деталі) визначають швидкість поширення тепла вглиб матеріалу, кількість енергії, що має бути витрачена на нагрівання матеріалу та фазові перетворення.

В роботі [4] було визначено чотири форми одиничних електроерозійних лунок: круговий циліндр, напівеліпсоїд обертання, параболоїд обертання, конус. Форма лунки залежить від розподілу потужності джерела тепла, теплофізичних параметрів матеріалу електрода, тривалості імпульсу струму тощо. В роботі [1] показано, що, крім енергії імпульсу та густини потужності, важливим показником є також крутизна заднього фронту імпульсу струму. Вона визначає швидкість схлопування каналу розряду, а відповідно, і величину сил, що призводять до викиду розплаву із дна лунки.

В плані використання методів математичного моделювання [7-10] дослідники значно просунулися в наближенні теоретичних моделей до реальних умов перебігу процесу одиничного розряду при використанні довготривалих імпульсів, характерних для технологій електроерозійної копіювально-прошивної обробки. Хоча процеси, що відбуваються під час пробою і після пробою в каналі розряду надкоротких імпульсів, які формуються сучасними генераторами, схожі на процеси імпульсів великої тривалості, для надкоротких імпульсів характерна наявність суттєвої частки випаруваного матеріалу в зоні контакту плазми каналу з матеріалом заготовки [1]. В жодній із розглянутих моделей не проводилось моделювання зміни фаз з урахуванням границі випаровування. Більшість розглянутих моделей також не враховують зміну енергетичних параметрів каналу розряду як функції часу.

Виклад основного матеріалу. Розвиток елементної бази дає можливість навіть у відносно дешевих верстатах реалізувати режими

з максимальним струмом до 1000 А та тривалістю імпульсу від 0,05 мкс. У таблиці 1 наведено параметри генератора технологічного

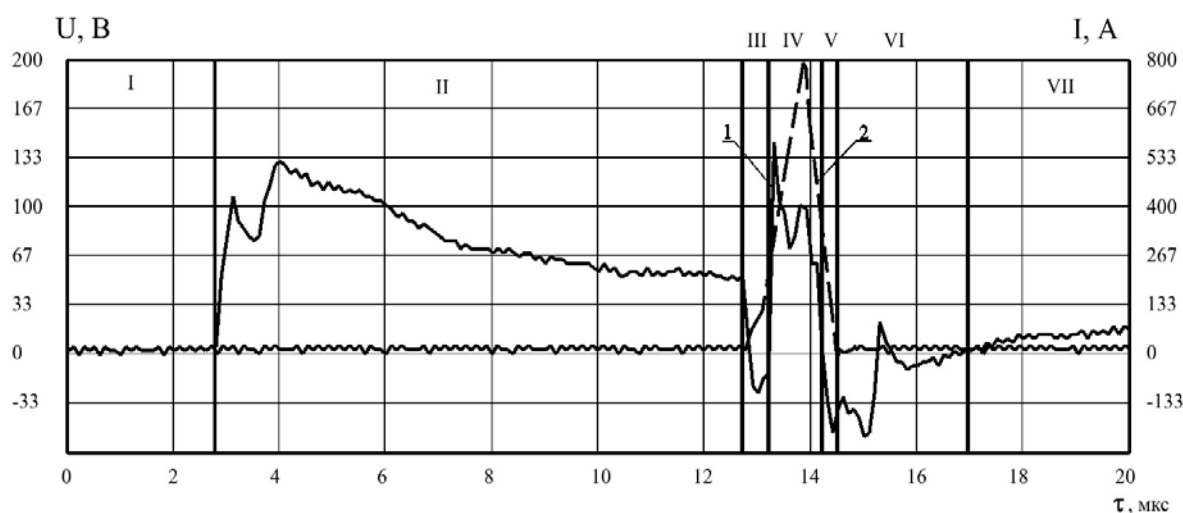
струму електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA, що є типовим представником обладнання середнього цінового діапазону.

Таблиця 1 – Діапазон електричних параметрів генератора технологічного струму електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA

№ з/п	Параметр	Розмірність	Значення	
			мінімальне	максимальне
1	Тривалість імпульсу струму	мкс	0,05	1,2
2	Амплітудне значення імпульсу струму	А	33	800
3	Тривалість паузи між імпульсами	мкс	4	50
4	Енергія імпульсу	мДж	0,025	36
5	Крутизна фронтів струму	А/с	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$

Осцилограму струму та напруги одиничного іскрового розряду при використанні режиму № 3 (таблиця 2) генератора технологічного струму електроерозійного комплексу

AccuteX GE-43SA зображено на рисунку 1. Імпульс робочого струму відповідає IV ділянці осцилограми і має трикутну рівнобічну форму.



1 – напруга на проміжку; 2 – струм розряду; I – пауза перед імпульсом напруги; II – напруга пробую проміжку; III – визначення наявності пробую і комутація потужного джерела струму; IV – імпульс робочого струму; V – схлопування каналу розряду; VI – електричні збурення від припинення розряду; VII – пауза між імпульсами

Рисунок 1 – Осцилограма струму та напруги одиничного іскрового розряду

Для забезпечення необхідних параметрів мікрогеометрії та точності сучасних деталей електроерозійне вирізання, як правило, проводиться в кілька проходів з різними енергетичними режимами – від чорнових (з високою продуктивністю повного зйому матеріалу і погіршеними параметрами точності й шорсткості поверхні) до фінішних режимів додаткового різання (з низькою продуктивністю руйнування, але з високими параметрами точності та мікрогеометрії). В таблиці 2 наведені дані отримані розрахунково-експериментальним шляхом, з використанням рівнянь

балансу енергії одиничного іскрового розряду [5], найбільш широко вживані для обробки сталей енергетичні параметри електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA.

Імпульсні розряди струму, що проходять між електродами, викликають їх нагрівання. Для визначення розподілу температур в матеріалі деталі застосуємо математичне моделювання. В роботі [1] представлена математична модель, яка є розв'язком осесиметричної квазітрифазної нелінійної задачі теплопровідності з рухомими границями фаз (задача Стефана).

Таблиця 2 – Енергетичні параметри характерні для фінішного, напівчистового та чорнового режимів обробки сталей електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA

№ з/п	Тривалість імпульсу, мкс	Амплітудне значення струму, А	Енергія, що реалізується на аноді, Еа, мДж	Діаметр лунки, мкм	Густина потужності, q , 10^{12} Вт/м ²
1	0,05	33	0,02	20	1,27
2	0,7	467	7,249	66	3,07
3	1,2	800	28,831	101	3,03

В циліндричній системі координат вихідна система рівнянь має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \rho C_1(T) \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_1(T) r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_1(T) \frac{\partial T_1}{\partial z} \right], & \xi(t) < r, z; \\ \rho C_2(T) \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_2(T) r \frac{\partial T_2}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_2(T) \frac{\partial T_2}{\partial z} \right], & \eta(t) < r, z < \xi(t), \end{aligned} \quad (1)$$

де $T_1(r, z, t)$ – температурне поле твердої фази електрода;

$T_2(r, z, t)$ – температурне поле рідкої фази електрода;

ρ – густина матеріалу електрода;

$C_1(T)$, $\lambda_1(T)$ – питома теплоємність та коефіцієнт теплопровідності твердої фази матеріалу електрода;

$C_2(T)$, $\lambda_2(T)$ – питома теплоємність та коефіцієнт теплопровідності рідкої фази матеріалу електрода;

$\xi(t)$ – положення рухомої границі між рідкою та твердою фазами матеріалу електрода;

$\eta(t)$ – рухома границя випаровування матеріалу електрода.

Тепловий потік, що надходить від каналу розряду до поверхні анода, може бути записаний у вигляді

$$q(r, t) = 4,5 q_\tau(t) e^{-4,5 \frac{r^2}{r_0^2}}, \quad (2)$$

де $q_\tau(t)$ – залежність густини теплового потоку від часу впродовж тривалості розряду;

r_0 – радіус одиначної ерозійної лунки;

r – поточна відстань від центру симетрії джерела тепла.

Залежність $q_\tau(t)$ розраховується для кожного режиму окремо шляхом апроксимації експериментально отриманих вольт-амперних характеристик розряду та даних про відповідні діаметри ерозійних лунок. Так, для імпульсу тривалістю 0,6 мкс вона може бути описана таким чином:

$$\begin{aligned} q_\tau(t) &= 4,3 q_0 \left(-\sin(45 \cdot 10^5 t + 2,76) \right) \cdot e^{-24 \cdot 10^5 t - 0,56}, \\ 0 < t < 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ с} &\rightarrow q_\tau(t) = 0, \\ 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ с} < t < 6,85 \cdot 10^{-7} \text{ с} &\rightarrow q_\tau(t), \\ 6,85 \cdot 10^{-7} \text{ с} < t < \infty &\rightarrow q_\tau(t) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

де q_0 – амплітудне значення густини потужності.

Початкові умови:

$$T_1|_{t=0} = T_2|_{t=0} = T_0. \quad (4)$$

Граничні умови:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=0} &= \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; & \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=r_{N1}} &= 0; \\ \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{z=\eta(t)} &= q(r, t); & \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=z_{N2}} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

де $q(r, t)$ – функція розподілу інтенсивності теплового потоку від дії плазми каналу одиначного іскрового розряду.

Умови на рухомих границях фаз:

при $r, z = \xi(t)$:

$$T_1(r, z) = T_2(r, z) = T_{nl};$$

$$\lambda_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial T_1}{\partial z} \right) - \lambda_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} + \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) = \rho L_{nl} \frac{\partial \xi}{\partial t}; \quad (6)$$

при $r, z = \eta(t)$: $T_2(r, z) = T_{\text{вип}}$;

$$\lambda_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} + \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) = \rho L_{\text{вип}} \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (7)$$

де $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{вип}}$ – температури плавлення та випаровування матеріалу електрода; $L_{\text{пл}}$, $L_{\text{вип}}$ – питома теплота плавлення та випаровування матеріалу електрода.

При розв'язку задачі враховано, що теплофізичні параметри матеріалу змінюються при зміні фаз і при зміні температури, і є перервними в точках фазових перетворень.

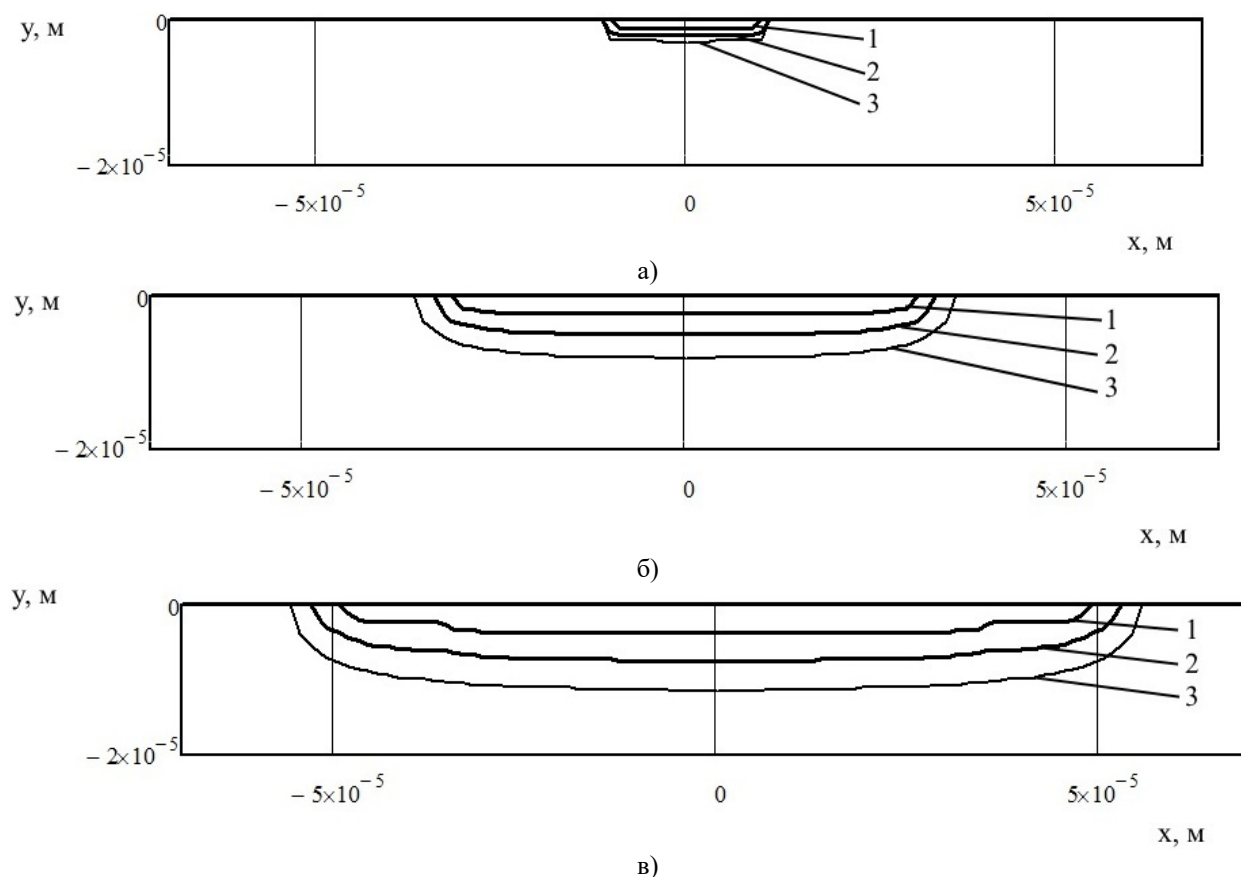
Використання математичного моделювання з урахуванням енергетичних параметрів конкретного обладнання, теплофізичних характеристик матеріалу електрода дає можливість побудувати теплові поля, визначити об'єми випарованого та розплавленого матеріалів, а відтак прогнозувати технологічні показники якості поверхні.

Одним із параметрів, що визначає величину припуску для електрохімічної розмірної обробки (ЕХРО) рухомим дротяним електродом-інструментом (ДЕІ) за технологічної

схеми електроерозійного дротяного вирізання, є товщина зони термічного впливу. Для сталей ця зона визначається за наявністю гартувальних структур. Гартувальні перетворення аустеніту в мартенсит можливі лише у випадку, коли сталь має температуру, вищу лінії GPSK на діаграмі стану «залізо-цементит» (для якісних конструкційних та інструментальних сталей – 727°C) [6]. Швидкість охолодження матеріалу після завершення дії імпульсу вища критичної $v_{\text{кр}}$, відповідно структура загартованого шару буде містити дрібнозернистий мартенсит та аустеніт, що відповідає експериментальним даним по твердості поверхні [7].

Використовуючи представлену математичну модель, проведено моделювання теплових полів, що виникають від дії одиничного імпульсу згідно з режимами 1-3 (таблиця 2) в якісній конструкційній сталі 45 (ГОСТ 1050-88).

На рисунку 2 зображено форми границі випаровування, плавлення та ізотерми 727°C на момент закінчення дії імпульсу струму.



1 – границя зони випаровування ($T_{\text{вип}} = 2735^\circ\text{C}$); 2 – границя зони плавлення ($T_{\text{пл}} = 1527^\circ\text{C}$);
3 – ізотерма 727°C (на момент закінчення імпульсу струму)

Рисунок 2 – Форми границь фазових переходів для режимів № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в) (таблиця 2)

Враховуючи, що лунка є осесиметричною, можна розрахувати об'єми, маси матеріалу та енергії, що витрачені на фазові пере-

творення та нагрівання розплаву до температури випаровування. Отримані дані зведені в таблицю 3.

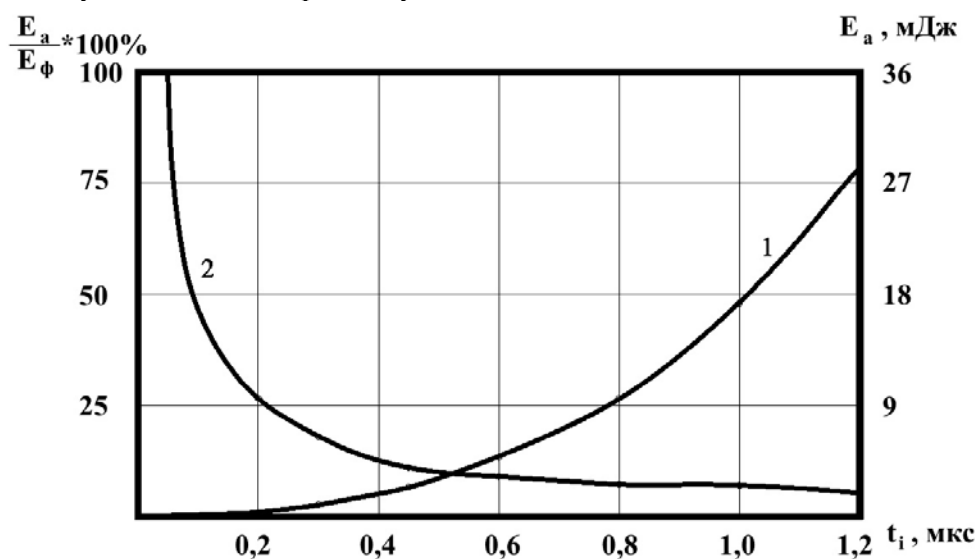
Таблиця 3 – Розраховані об'єми фазових перетворень матеріалу анода та мінімальна кількість енергії, що витрачена на них

№ з/п	Енергія, що виділяється на аноді, Е _а , мДж	Глибина прогрівання вище 727 °С, мкм	Об'єм розплавленого матеріалу, 10 ⁻¹⁸ м ³	Енергія, витрачена на розплавлення, мДж	Енергія, витрачена на нагрівання розплаву, мДж	Об'єм випарованого матеріалу, 10 ⁻¹⁸ м ³	Енергія, витрачена на випаровування, мДж	Мінімальна енергія фазових перетворень, мДж
1	0,02	3,16	881	0,0014	0,0038	414	0,022	0,026
2	7,249	8,36	15400	0,0253	0,0634	6940	0,360	0,448
3	28,831	11,67	53800	0,0890	0,215	23400	1,220	1,500

Як видно з таблиці, збільшення енергії імпульсу призводить до збільшення енергії, що витрачена на руйнування матеріалу. Однак у відносному значенні ця частка енергії зменшується зі 100 % для чистового режиму до 5 % для чорнового режиму. Тобто модель показує, що реальне збільшення енергії імпульсу призводить до суттєвого зниження енергетичної ефективності процесу різання (рисунок 3). Окрім того, вимога збіжності математичної моделі вимагає певного співвідношення між розмірами сітки за координатою і часом. При менш потужних режимах збільшується похибка визначення об'ємів матеріалу і енергій.

Після закінчення дії імпульсу канал розряду схлопується і частина розплаву викида-

ється в робочу рідину, частина утворює буртик навколо лунки, а частина залишається на дні лунки і кристалізується. Відношення об'єму викинутого матеріалу до розплавленого називають коефіцієнтом викиду (*К_{вик}*), а його значення залежно від режиму обробки змінюється від 20 % до 80 %. Отже, реальна глибина лунки буде знаходитися між межею зони плавлення та межею зони випаровування. Це необхідно враховувати при оцінюванні товщини зони термічного впливу. Товщина термічно зміцненого шару буде становити ≈ 2 мкм для режиму 1, ≈ 5 мкм для режиму 2 і ≈ 6 мкм для режиму 3 (таблиця 2).



1 – абсолютне значення енергії; 2 – частина енергії, що витрачена на фазові перетворення

Рисунок 3 – Ефективність використання енергії, що виділяється на аноді

Для перевірки адекватності побудованої моделі та прийнятих припущень порівняємо отримані дані з експериментом. Продуктивність обробки визначається інтегральними показниками – середньою енергією імпульсу та коефіцієнтом використання імпульсів. Сумарний об'єм видаленого матеріалу можна встановити, виходячи з продуктивності обробки та ширини між-електродного проміжку. Середній розмір одиничної лунки можна порахувати за формулою

$$V_{сер} = \frac{V_{HS} \cdot h \cdot (2 \cdot \Delta + d_{ел})}{f \cdot t \cdot \eta}, \quad (8)$$

де V_{HS} – швидкість різання;
 h – висота заготовки;
 Δ – величина міжелектродного проміжку;
 $d_{ел}$ – діаметр дрютяного електрода;
 f – частота імпульсів;
 t – час обробки;
 η – коефіцієнт використання імпульсів.

Розраховані та експериментальні дані зведені в таблицю 4.

Таблиця 4 – Порівняння розрахованих об'ємів фазових перетворень матеріалу анода з експериментальними

№ з/п	V_{HS} , мм/хв	h , мм	D , мм	$d_{ел}$, мм	f , кГц	t , с	η	$V_{сер}$, 10^{-18} , м ³	V_p , 10^{-18} , м ³	$K_{вик}$, %
1	0,6	40	0,01	0,15	247	60	0,7	393	414...881	-
2	1,4	40	0,015	0,25	38	60	0,75	9170	6940...15400	26
3	2,9	40	0,03	0,3	20	60	0,8	48750	23400...53800	83

Об'єм реальної лунки V_p буде знаходитися в межах між визначеним об'ємом випаруваного матеріалу та об'ємом розплавленого матеріалу. Експериментально встановлено [1], що за умов, близьких до модельного експерименту, з лунки видаляється від 40 % до 60 % розплавленого і не випаруваного матеріалу.

Визначене за формулою (8) значення середнього об'єму лунки для кожного з проаналізованих режимів знаходиться в межах між розрахованими за математичною моделлю об'ємами випаруваного та розплавленого матеріалів. Менше значення середнього об'єму для фінішного режиму, скоріше за все, зумовлено вибором кроку сітки для розрахункової моделі. Подрібнення сітки збільшує точність, але суттєво збільшує час розрахунку. Враховуючи стохастичний характер процесу, точність прогнозування і те, що подібний результат проявився лише в одному, найменш потужному з усіх прорахованих режимів, вважатимемо дані, отримані за математичною моделлю, близькими до експериментальних.

Висновки:

1. У рамках теплової гіпотези шляхом розрахунків за запропонованою математичною моделлю побудовано форми границь фазових переходів, що формуються одиничним розрядом при обробці якісної конструкційної сталі 45 (ГОСТ 1050-88) за використання енер-

гетичних параметрів імпульсів, характерних для фінішного, напівчистового та чорнового режимів різання сучасного електроерозійного комплексу AccuteX GE-43SA.

2. Виявлено закономірності зміни енергоефективності процесу руйнування конструкційної сталі 45 (ГОСТ 1050-88) в обраному діапазоні режимів роботи генератора.

3. Порівняння розрахованих об'ємів фазових перетворень матеріалу анода з експериментальними даними підтвердило в цілому задовільну точність прогнозування форми границь фазових переходів.

4. Недоліком використаної математичної моделі є неможливість урахування характеру дії сил, що обумовлюють гідродинаміку поведінки розплавленого металу, його викидання з ерозійної лунки та формування облямовуючого валика. Частково цей недолік можливо компенсувати через використання емпіричного коефіцієнта викиду.

5. Отримані результати моделювання та їх аналіз, по суті, відкривають перспективний шлях до мінімізації енергетичних затрат на обробку того чи іншого матеріалу та керування характеристиками оброблених поверхонь як з точки зору формування мікрогеометрії, так і глибини зміни структури в зоні термічного впливу.

Список літератури

- [1] В. І. Осипенко, О. П. Плахотний, та Н. В. Філімонова, *Фізика і технологія електроерозійного дрітязного вирізання*: монографія. Черкас. держ. технол. ун-т. Черкаси: Видавець ФОП Гордієнко Є. І., 2019.
- [2] Д. О. Ступак, "Оптимізація процесу енерговиділення в міжелектродному проміжку для умов електроерозійного дрітязного різання", автореф. дис. канд. техн. наук: 05.03.07, Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т", Київ, 2002.
- [3] Г. Є. Калейніков, "Електроерозійне дрітязне вирізання в середовищі водних розчинів поверхнево-активних речовин", автореф. дис. канд. техн. наук: 05.03.07, Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т", Київ, 2003.
- [4] Б. И. Ставицкий, и Н. Б. Ставицкая, "Исследование форм и размеров эрозионных лунок, образованных на различных материалах искровыми разрядами", *Электронная обработка материалов*, № 1, с. 9-13, 1980.
- [5] В. І. Осипенко, Д. О. Ступак, та С. В. Поздєєв, "Фізико-технологічні закономірності пробую рідини та балансу енергії одиничного іскрового розряду", *Вісник національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Машинобудування*, с. 273-280, 2009.
- [6] В. В. Попович, та В. В. Попович, *Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство*: підручник. Львів: Світ, 2006.
- [7] А. В. Билан, В. И. Осипенко, Д. О. Ступак, и Я. Д. Король, "Особенности формирования микрогеометрии и физических свойств поверхностных слоев стали при электроэрозионной вырезной обработке и последовательной электроэрозионной и электрохимической обработке проволочным электродом", *Уральский научный вестник*, № 12 (48), с. 27-34, 2012.
- [8] *Development of an intelligent process model for EDM*. S. N. Joshi & S. S. Pande, 2009.
- [9] J. Marafona, and J. G. Chousal, "A finite element model of EDM based on the Joule effect", *Int J. Mach. Tools Manuf.*, 46 (6), pp. 595-602, 2006.
doi:10.1016/j.ijmachtools.2005.07.017.
- [10] S. H. Eo, W. Kurnia, and P. C. Tan, "Critical assessment and numerical comparison of electro-thermal models in EDM", *J. Mater. Process Technol.*, 203, pp. 241-251, 2007.
doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.10.026.

References

- [1] V. I. Osypenko, O. P. Plakhotnyi, and N. V. Filimonova, *Physics and technology of electroerosive wire cutting*: a monograph. Cherkasy State Technological University. Cherkasy: Publisher FOP Gordienko E. I., 2019 [in Ukrainian].
- [2] D. O. Stupak, "Optimization of the energy release process in the electrode gap for the conditions of electro-erosion wire cutting", M.S. thesis. Dept. Tech. Sciences: 05.03.07, Nat. Tech. University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2002 [in Ukrainian].
- [3] G. E. Kaleynikov, "Electroerosive wire cutting in the environment of aqueous solutions of surfactants", M.S. thesis. Dept. Tech. Sciences: 05.03.07, Nat. Tech. University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2003 [in Ukrainian].
- [4] B. I. Stavitsky, and N. B. Stavitskaya, "The study of the shapes and sizes of erosion holes formed on various materials by spark discharges", *Elektronnaya obrabotka materialov*, no. 1, pp. 9-13, 1980 [in Russian].
- [5] V. I. Osypenko, D. O. Stupak, and S. V. Pozdeev, "Physical and technological regularities of liquid breakdown and energy balance of single spark discharge", *Visnyk natsionalnoho tehniknoho universytetu Ukrayiny "Kyivskiy politekhnichnyi instytut". Mashynobuduvannya*, pp. 273-280, 2009 [in Ukrainian].
- [6] V. V. Popovich, and V. V. Popovich, *Technology of structural materials and materials science*: a textbook. Lviv: Svit, 2006 [in Ukrainian].
- [7] A. V. Bilan, V. I. Osypenko, D. O. Stupak, and Ya. D. Korol, "Features of the formation of microgeometry and physical properties of the surface layers of steel during electrical discharge machining and sequential electrical discharge and electrochemical processing with a wire electrode", *Uralskiy nauchniy vestnik*, no. 12 (48), pp. 27-34, 2012 [in Russian].

- [8] *Development of an intelligent process model for EDM*. S. N. Joshi & S. S. Pande, 2009. doi:10.1016/j.ijmachtools.2005.07.017.
- [9] J. Marafona, and J. G. Chousal, "A finite element model of EDM based on the Joule effect", *Int J. Mach Tools Manuf.*, 46 (6), pp. 595-602, 2006.
- [10] S. H. Eo, W. Kurnia, and P. C. Tan, "Critical assessment and numerical comparison of electro-thermal models in EDM", *J. Mater Process Technol.*, 203, pp. 241-251, 2007. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.10.026.

V. I. Osypenko, *D.Tech.Sc.*, professor,

O. V. Timchenko,

A. V. Kondakov

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

MODELING OF THERMAL PROCESSES OF A SINGLE CRATER FORMATION BY DISCHARGES OF MODERN GENERATORS OF EDM CUTTING MACHINES

The peculiarities of forming a single crater geometry and heat affected zone depth during wire electrodischarge machining of a high-quality structural steel 45 on machines equipped with modern current generators are considered. With the help of mathematical modeling based on numerical solutions of the axisymmetric quasi-three-phase nonlinear thermal conductivity problem with moving phase boundaries, the curves describing the phase boundaries of the evaporation, material melting and austenitic transformation temperature, depending on energy parameters of the discharge and material thermophysical properties are received. The volumes of the material removed from the crater in the form of steam and liquid are estimated. The data on the energies spent on the phase transformation of the anode material: the melting and evaporation, their share in the total discharge energy applied to the steel anode at different processing modes, as well as the consequences of changing the pulse parameters in each mode are given. It is found that the increase in the pulse duration with increasing the total energy consumed in the electrode gap, leads to the efficiency decrease of overall energy usage for the destruction of the workpiece material. The adequacy of the model is evaluated by comparison with the experimental data, which have been repeatedly confirmed on the equipment of various enterprises. The obtained results open a promising way to minimize energy costs for the processing of materials and control the characteristics of the treated surfaces both in terms of the formation of microgeometry and the depth of structure changes in the heat affected zone. This, in its turn, will allow to expand the limits of the erosion technology application by increasing economic benefits from the use of the described method. In addition, the above-mentioned creates preconditions for new effective designs of technological modes of subsequent electrochemical dimensional machining with a fixed wire electrode, since the depth of the heat affected zone is an important factor in determining the allowance which needs to be removed in electrochemical surface modification.

Keywords: electro-discharge machining, impulse energy, heat-affected zone.

[0000-0001-9241-1760] **Н. В. Філімонова, к.т.н.,**

[0000-0003-1727-3286] **С. О. Філімонов, к.т.н., доцент,**

[0000-0001-8405-4003] **О. В. Батраченко, к.т.н., доцент,**

В. В. Орел, студент

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

ВПЛИВ ОБРОБКИ ТИСКОМ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ТА ОРГАНОЛЕПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГОТОВИХ КОВБАСНИХ ВИРОБІВ

Для подальшого ефективного розвитку та, відповідно, ефективної експлуатації такого виду технологічного обладнання, як вовчки, актуальним є вироблення достовірних рекомендацій щодо параметрів впливу робочих органів вовчків на готові ковбасні вироби. Досліджувалися структурно-механічні й органолептичні властивості ковбасних виробів з таких видів сировини: яловичина, оброблена в м'ясорубці, яловичина, подрібнена на кубики ножем вручну, а також піддана обробці тиском. Встановлено, що найбільший модуль осьового стискання властивий ковбасам із яловичини, нарізаної кубиками (285 кПа). Для виробів з сировини, обробленої тиском у 0,4 МПа та у 0,6 МПа, а також з м'ясного фаршу модуль осьового стискання набуває суттєво менших значень (249 кПа, 217 кПа та 140 кПа відповідно). Найбільше напруження стандартної пенетрації також спостерігається для ковбас з яловичини, нарізаної кубиками (124 кПа), тоді як для продуктів з сировини, яка оброблена тиском у 0,4 МПа та у 0,6 МПа, а також для м'ясного фаршу – 96 кПа, 87 кПа та 71 кПа відповідно. Залежність напруження зрізу ковбас від виду обробки сировини аналогічна напруженню стандартної пенетрації. Отримані результати дають змогу вважати обробку м'яса тиском у вовчках позитивним процесом, необхідним для отримання ковбасних виробів із високими органолептичними властивостями

Ключові слова: м'ясорізальний вовчок, м'ясо, тиск, фарш, структурно-механічні властивості, органолептика.

Вступ. Кількісні та якісні показники виготовлених у промислових умовах ковбасних виробів суттєвим чином залежать від ефективності процесу подрібнення м'ясної сировини. Якщо для споживача багато з цих показників залишаються поза увагою, то органолептичні властивості продукту часто виступають на перший план. У спеціалізованих літературних джерелах [1, 2] вказується на актуальність всебічного зменшення стискання м'ясної сировини при подрібненні в м'ясорубках великої і малої продуктивності з метою зменшення втрат м'ясного соку та підвищення соковитості готового продукту.

Однак подрібнення м'яса на вовчках до стану фаршу, за попередніми дослідженнями авторів статті, приводить не лише до зменшення розмірів шматочків сировини, а й до покращення їх органолептичних властивостей завдяки підвищенню м'якості та ніжності консистенції. Зважаючи на це, обґрунтованим є припущення про позитивну роль обробки

тиском м'ясної сировини при подрібненні у вовчках.

Для подальшого ефективного розвитку та, відповідно, ефективної експлуатації такого виду технологічного обладнання, як вовчки, актуальним є вироблення достовірних рекомендацій щодо параметрів впливу робочих органів вовчків на м'ясну сировину. Вирішенню саме цього завдання і присвячена ця робота.

Аналіз останніх джерел. У роботах [3-8] наведено результати дослідження робочих процесів у вовчках. Однак в них, як і в інших відомих роботах, не наведено даних про вплив прикладеного тиску на органолептичні та структурно-механічні властивості отриманого фаршу чи готового продукту. Незважаючи на численні дослідження [9-15] реологічних властивостей м'яса та м'ясних напівфабрикатів, нині відсутні вичерпні відомості щодо впливу обробки тиском м'яса на означені властивості. Доцільним є дослідження

модуля осьового стискання E , напруження стандартної пенетрації $\Theta_{\text{пен}}$, напруження зрізу $\Theta_{\text{зр}}$ та органолептичних властивостей ковбас з різних видів м'ясної сировини за умов відсутності та наявності обробки її тиском.

Метою роботи є встановлення характеру впливу обробки м'ясної сировини тиском на структурно-механічні та органолептичні властивості готових ковбасних виробів.

Виклад основного матеріалу. Досліджувалися структурно-механічні (СМВ) та органолептичні властивості ковбасних виробів з м'ясної сировини, переробленої в м'ясорубці, та після подрібнення м'яса на кубики ножем вручну. Об'єктами досліджень

були ковбаси з таких видів сировини (рисунк 1):

- м'ясний фарш з яловичини вищого гатунку, отриманий при подрібненні крізь решітку м'ясорубки з отворами діаметром 5 мм;
- яловичина, нарізана ножем на кубики зі стороною 5 мм (ЯНК);
- ЯНК, яка була піддана дії тиску стискання $P_{\text{ст}}=0,4$ МПа (відповідно до [10] в різальному вузлі вовчка виникають тиски близько 0,05-0,8 МПа залежно від маси шматків вихідної сировини та залежно від гостроти різального інструменту вовчка);
- ЯНК, яка була піддана дії тиску стискання $P_{\text{ст}}=0,6$ МПа.



а) б) в) г)

- а) з м'ясного фаршу; б) з яловичини, нарізаної кубиками;
в) з яловичини, нарізаної кубиками та підданої дії тиску $P_{\text{ст}}=0,4$ МПа;
г) з яловичини, нарізаної кубиками та підданої дії тиску $P_{\text{ст}}=0,6$ МПа

Рисунок 1 – Загальний вигляд досліджуваних видів ковбас, які виготовлені з різної сировини

Обробка виробів тиском полягала у розміщенні шматків ковбас між опорою і натисковою плитою і у наступному встановленні вантажу масою m на натискну плиту (рисунк 2). Після 10 с дії тиску виріб розвантажувався і підлягав вимірюванню СМВ та органолептичних властивостей.

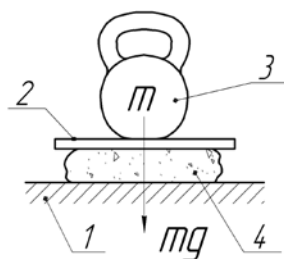
Значення прикладеного тиску визначалося за відомим виразом

$$P_{\text{ст}} = \frac{m \cdot g}{S}, \quad (1)$$

де m – маса вантажу, кг;

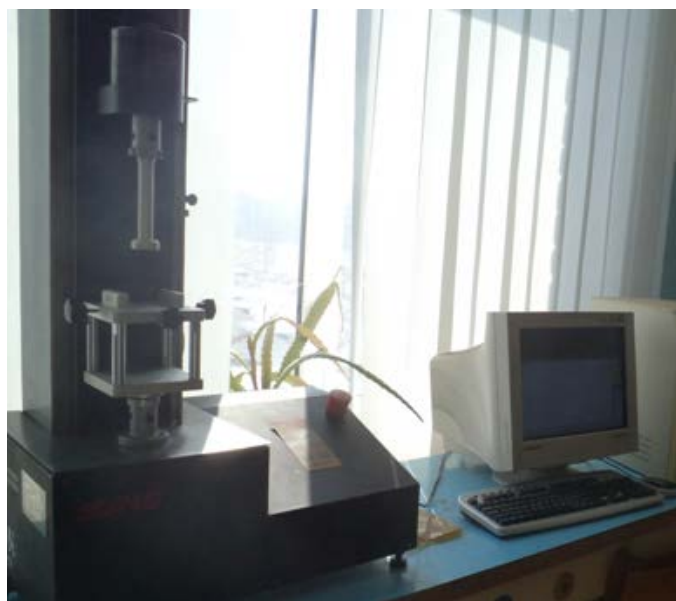
g – прискорення вільного падіння, $g=9,81$ м/с²;
 S – площа, на якій розміщена порція сировини, м².

Для визначення СМВ ковбас використовувалася модифікована електромеханічна універсальна випробувальна машина SANS CMT2503 лабораторії м'ясних продуктів Інституту продовольчих ресурсів НААН України (м. Київ). Універсальна випробувальна машина SANS CMT2503 (рисунк 3) призначена для визначення міцнісних та структурно-механічних властивостей різних матеріалів.



1 – опора; 2 – натискна плита; 3 – вантаж;
4 – м'ясна сировина

Рисунок 2 – Схема обробки м'ясної сировини тиском



а)



б)



в)



г)

а) загальний вигляд; б) вимірювання модуля осьового стиснення для виробу з ЯНК;
в) вимірювання модуля осьового стиснення для ковбаси з ЯНК, яка була піддана дії тиску стиснення $P_{ст}=0,4$ МПа; г) вимірювання зусилля зрізу для ковбаси з ЯНК, яка була піддана дії сили тиску $0,4$ МПа

Рисунок 3 – Універсальна випробувальна машина SANS CMT2503

В ній використовується принцип замкненої цифрової системи керування та вимірювань із застосуванням комп'ютера, на дисплей якого виводиться необхідна інфор-

мація у цифровому або графічному вигляді. При цьому результати випробувань автоматично обробляються та зберігаються в пам'яті системи.

Визначались модуль осьового стискання E , напруження стандартної пенетрації $\Theta_{\text{пен}}$ та напруження зрізу $\Theta_{\text{зр}}$ сировини. Використовувалися такі насадки з інденторами: циліндричний плунжер – для визначення E ; індентор Magness-Taylor – для визначення $\Theta_{\text{пен}}$; ніж з кутовим вирізом – для визначення напруження зрізу $\Theta_{\text{зр}}$. Під час досліджень сировину встановлювали під індентор в циліндричній кюветі під траверсою машини, центруючи відносно індентора, після чого вмикали привод. Швидкість руху індентора була $1,67 \cdot 10^{-4}$ м/с при визначенні E та $3,33 \cdot 10^{-4}$ м/с при визначенні $\Theta_{\text{пен}}$.

Модуль осьового стискання визначався за виразом:

$$E = \frac{P}{S_0} \cdot \frac{h_0}{h_1}, \text{ Па}, \quad (2)$$

де P – зусилля стискання, Н (визначається на прямолінійній ділянці кривої «навантаження-деформація»);

S_0 – початкова площа перерізу зразка, м²;

h_0 – початкова висота зразка, м;

h_1 – висота зразка після стискання, м.

Напруження стандартної пенетрації визначалося за формулою П. О. Ребіндера:

$$\Theta_{\text{пен}} = k_{\alpha} \cdot \frac{P}{h^2}, \text{ Па}, \quad (3)$$

де P – зусилля пенетрації, Н (визначається на прямолінійній ділянці кривої «навантаження-деформація»);

h – глибина занурення конуса, м;

k_{α} – константа конуса (при $\alpha = 60^\circ$ $k_{\alpha} = 0,214$).

Напруження зрізу визначалося таким чином:

$$\Theta_{\text{зр}} = \frac{P}{S}, \text{ Па}, \quad (4)$$

де P – зусилля зрізу, Н (визначається на прямолінійній ділянці кривої «навантаження-деформація»);

S – площа зрізу, м².

Органолептичний аналіз проводився згідно з ДСТУ 4823.1:2007 «Продукти м'ясні. Органолептичне оцінювання показників якості. Частина 1. Терміни та визначення понять» та згідно з ДСТУ 4823.2:2007 «Продукти м'ясні. Органолептичне оцінювання показників якості. Частина 2. Загальні вимоги». Визначалася цілісність структури шматочків виробів і здатність шматочків м'яса до розшарування на окремі волокна та на пучки волокон при розтиранні шматочків пальцями.

Отримані результати визначення структурно-механічних та органолептичних властивостей сировини наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Структурно-механічні та органолептичні властивості ковбас

№	Вид м'ясної сировини (консистенція)	Властивості сировини			
		Модуль осьового стискання E , кПа	Напруження стандартної пенетрації $\Theta_{\text{пен}}$, кПа	Напруження зрізу $\Theta_{\text{зр}}$, кПа	Органолептична оцінка
1	ЯНК	285	124	133	3,1
2	ЯНК, $P_{\text{ст}}=0,4$ МПа	249	96	104	3,6
3	ЯНК, $P_{\text{ст}}=0,6$ МПа	217	87	89	4,2
4	М'ясний фарш	140	71	68	4,7

Встановлено, що ковбасні вироби з м'ясного фаршу після подрібнення в м'ясорубці мають значно м'якшу консистенцію і кращі органолептичні властивості порівняно з ковбасами, виготовленими з ЯНК. При органолептичних дослідженнях виробу з фаршу шматочки розпадалися на окремі волокна та на пучки волокон. Вироби з ЯНК, які були піддані обробці тиском, наближаються за своїми СМВ до ковбас із м'ясного фаршу у міру збільшення значення тиску. Однак навіть при

тиску $P_{\text{ст}}=0,6$ МПа їх структурно-механічні та органолептичні властивості не досягають еталонних значень.

Висновки. Експериментальним шляхом досліджено структурно-механічні та органолептичні властивості ковбасних виробів з м'ясної сировини, яка переробляється у вовчках. Встановлено, що найбільший модуль осьового стискання властивий виробу з яловичини, яка нарізана кубиками (285 кПа). Для виробів з такої ж сировини, яка оброблена

тиском у 0,4 МПа та у 0,6 МПа, а також із м'ясного фаршу модуль осьового стискання набуває суттєво менших значень (249 кПа, 217 кПа, 140 кПа відповідно). Найбільше напруження стандартної penetрації також спостерігається для виробів з яловичини, яка нарізана кубиками (124 кПа), тоді як для виробів з такої ж сировини, яка оброблена тиском у 0,4 МПа та у 0,6 МПа, а також для м'ясного фаршу – 96 кПа, 87 кПа, 71 кПа відповідно.

Можна зробити висновок, що саме вплив тиску при подрібненні м'яса у вовчках і м'ясорубках визначає ніжну консистенцію фаршу та готових ковбасних виробів з нього. Отримані результати дають змогу стверджувати, що з точки зору технології виготовлення ковбас м'ясний фарш – це м'ясо, яке нарізане та роздавлене. Нарізане м'ясо (кубики, отримані на дайсері чи шпигорізці) не дає можливості досягти еталонних показників готових ковбасних виробів.

Отримані результати, на відміну від відомих уявлень, дають змогу вважати обробку м'яса тиском у вовчках позитивним процесом, необхідним для отримання ковбасних виробів з високими органолептичними властивостями. Для зменшення втрат м'ясного соку при цьому доцільною є розробка нових методів подрібнення м'ясної сировини, які передбачають її обробку тиском.

Подальші дослідження в цьому напрямі дадуть можливість визначити нові шляхи вдосконалення обладнання для подрібнення м'яса.

Список літератури

- [1] В. И. Ивашов, *Новое в конструировании волчков*: обзор информ. Москва: АгроНИИТЭИММП, 1988.
- [2] О. І. Некоз, та О. В. Батраченко, *Проектування м'ясорізальних вовчків*: навч. посіб.; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. ун-т. Черкаси: ЧДТУ, 2014.
- [3] В. К. Бубыренко, "Исследование волчков с целью повышения их эффективности и долговечности рабочих органов", автореф. дис. канд. техн. наук. МТИММП, Москва, 1977.
- [4] В. В. Горяев, "Совершенствование конструкций и методики расчета режущего механизма волчков", автореф. дис. канд. техн. наук, Москва, 1989.
- [5] Д. А. Максимов, "Разработка адаптированного гибкого подающего рабочего органа в волчках": автореф. дис. канд. техн. наук, Москва, 2008.
- [6] О. В. Батраченко, "Підвищення ефективності роботи та довговічності м'ясорізальних машин", дис. канд. техн. наук: 05.18.12, Вінниця, 2014.
- [7] Н. В. Філімонова, "Підвищення ефективності роботи вовчків шляхом узгодження подачі та процесу подрібнення м'ясної сировини": дис. канд. техн. наук: 05.18.12, Харків, 2017.
- [8] А. С. Андрианов, Г. А. Мартынов, и Г. Н. Крючков, "Определение динамических нагрузок волчка", *Мясная индустрия СССР*, № 5, с. 32-34, 1981.
- [9] Н. В. Філімонова, "Дослідження структурно-механічних властивостей м'яса як об'єкта переробки у вовчку", *Вісник Хмельницького національного університету*, № 4, с. 25-31, 2015.
- [10] E. Haack, und W. Schnackel, "Kombinationen möglichen quasi unbegrenzt - Trennsysteme zur Aufwertung stofflicher Eigenschaften von Fleisch", Teil 1, *Fleischwirtschaft*, Nu. 3, S. 49-54, 2008.
- [11] W. Schnackel, and J. Krickmeier, Oktaviani. "Determination of meat cutting properties through the analysis of Warner Bratzler curve - Investigations on beef, pork and back fat under chilled temperature and low speed for energy saving", *Fleischwirtschaft International*, no. 4, pp. 56-61, 2011.
- [12] W. Schnackel, J. Krickmeier, Oktaviani, W. Pongjanyanukul, and D. Schnackel, "Modelling of mincing processes by determination of meat cutting properties through the analysis of Warner Bratzler curve", *Ta-gungsband 57th Int. Congress of Meat Science and Technology*. Ghent, 2011, p. 268.
- [13] W. Schnackel, J. Krickmeier, Oktaviani, D. Schnackel, und I. Micklisch, "Untersuchungen zur optimierung des wolfprozesses", Teil 1, *Fleischwirtschaft*, Nu. 7, S. 83-87, 2011.
- [14] W. Schnackel, J. Krickmeier, W. Pongjanyanukul, D. Schnackel, I. Micklisch, und O. Haack, "Untersuchungen zur optimierung

- des wolfprozesses", Teil 4, *Fleischwirtschaft*, Nu. 7, S. 91-96, 2012.
- [15] W. Schnackel, Oktaviani, and J. Krickmeier, "Determination of beef and pork cutting properties through the analysis of Warner Bratzler curve", in *Sci. Conf. with Int. Participation Food Science, Engineering and Technologies 2010: proceedings*, Plovdiv, October 15-16, vol. LVII, iss. 1, pp. 103-108, 2010.
- ### References
- [1] V. I. Ivashov, *The new in meat comminutors construction: inform. survey*. Moscow: AgroNIITEIMMP, 1988 [in Russian].
- [2] O. I. Nekoz, and O. V. Batrachenko, *Designing of meat-cutting comminutors: textbook*, Ministry of Education and Science of Ukraine, Cherkasy State Technol. un-ty, Cherkasy: ChDTU, 2014 [in Ukrainian].
- [3] V. K. Bubyrenko, "Meat comminutors study aiming at the increase of their efficiency and durability of operating elements", M.S. thesis in Eng., MTIMMP, Moscow, 1977 [in Russian].
- [4] V. V. Ghorjaev, "Improvement of constructions and the technique for calculating the cutler bar of meat comminutors", M.S. thesis in Eng., Moscow, 1989 [in Russian].
- [5] D. A. Maksimov, "Development of adapted flexible feed operating element in meat comminutors", M.S. thesis in Eng., Moscow, 2008 [in Russian].
- [6] O. V. Batrachenko, "Increase of the efficiency and durability of meat-cutting machines", M.S. thesis in Eng.: 05.18.12, Vinnytsia, 2014 [in Ukrainian].
- [7] N. V. Filimonova, "Increase of meat comminutors efficiency by coordination of feeding and mincing of meat raw material", M.S. thesis in Eng.: 05.18.12, Kharkiv, 2017 [in Ukrainian].
- [8] A. S. Andrianov, G. A. Martynov, and G. N. Kriuchkov, "Determination of meat comminutor's dynamic loads", *Miasnaia industriya SSSR*, no. 5, pp. 32-34, 1981 [in Russian].
- [9] N. V. Filimonova, "Study of structural and mechanical properties of meat as an object of processing in meat comminutors", *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*, no. 4, pp. 25-31, 2015 [in Ukrainian].
- [10] E. Haack, und W. Schnackel, "Kombination-smöglichkeiten quasi unbegrenzt - Trennsysteme zur Aufwertung stofflicher Eigenschaften von Fleisch", Teil 1, *Fleischwirtschaft*, Nu. 3, S. 49-54, 2008.
- [11] W. Schnackel, and J. Krickmeier, Oktaviani. "Determination of meat cutting properties through the analysis of Warner Bratzler curve - Investigations on beef, pork and back fat under chilled temperature and low speed for energy saving", *Fleischwirtschaft International*, no. 4, pp. 56-61, 2011.
- [12] W. Schnackel, J. Krickmeier, Oktaviani, W. Pongjanyanukul, and D. Schnackel, "Modelling of mincing processes by determination of meat cutting properties through the analysis of Warner Bratzler curve", *Ta-gungsband 57th Int. Congress of Meat Science and Technology*. Ghent, 2011, p. 268.
- [13] W. Schnackel, J. Krickmeier, Oktaviani, D. Schnackel, und I. Micklisch, "Untersuchungen zur optimierung des wolfprozesses", Teil 1, *Fleischwirtschaft*, Nu. 7, S. 83-87, 2011.
- [14] W. Schnackel, J. Krickmeier, W. Pongjanyanukul, D. Schnackel, I. Micklisch, und O. Haack, "Untersuchungen zur optimierung des wolfprozesses", Teil 4, *Fleischwirtschaft*, Nu. 7, S. 91-96, 2012.
- [15] W. Schnackel, Oktaviani, and J. Krickmeier, "Determination of beef and pork cutting properties through the analysis of Warner Bratzler curve", in *Sci. Conf. with Int. Participation Food Science, Engineering and Technologies 2010: proceedings*, Plovdiv, October 15-16, 2010, vol. LVII, iss. 1, pp. 103-108.

N. V. Filimonova, Ph. D.,
S. O. Filimonov, Ph. D., associate professor,
O. V. Batrachenko, Ph. D., associate professor,
V. V. Orel, student
Cherkasy State Technological University,
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

INFLUENCE OF PRESSURE PROCESSING ON STRUCTURAL, MECHANICAL AND ORGANOLEPTIC PROPERTIES OF SAUSAGE PRODUCTS

For further efficient development and, accordingly, efficient operation of such type of technological equipment, as meat comminutors, it is urgent to make reliable recommendations on the parameters of the influence of meat comminutors working organs on raw materials and prepared sausage products. Structural, mechanical and organoleptic properties of sausage products from such raw materials as: beef processed in a meat grinder, beef minced by hand with a knife and beef processed with a pressure have been studied. It is established that the largest module of axial compression is peculiar to beef sausages minced with a knife (285 kPa). For products from raw materials processed with a pressure of 0.4 MPa and 0.6 MPa, as well as minced meat, the axial compression module accepts significantly smaller values (249 kPa, 217 kPa and 140 kPa, respectively). The highest standard penetration pressure is also observed for beef sausages, cut into cubes (124 kPa), while for the products from raw materials processed with a pressure of 0.4 MPa and 0.6 MPa, as well as for minced meat it is 96 kPa, 87 kPa and 71 kPa respectively. The results obtained allow to consider the processing of meat with a pressure in meat comminutors as a positive process necessary for obtaining sausage products with high organoleptic properties. The impact of the pressure when grinding meat in a meat grinder defines the delicate consistency of the meat and finished sausage products. Sliced meat doesn't allow to achieve benchmarks of finished sausage products. It is necessary to supplement the definition of "mince" to read as follows: "mince is meat, sliced and crushed." A purely compressive pressure, which corresponds to the pressure in the working chamber of meat grinder, doesn't lead to the acquisition of raw materials, cut into cubes, the reference values of structural, mechanical and organoleptic properties. It is reasonable to study the effect of joint action of compressive and shear stresses on the indicated properties of the raw material. The meat processing with a pressure in meat comminutors should be considered a positive process necessary to obtain sausages with high organoleptic properties. To reduce losses of meat juice during the raw material processing it is appropriate to develop new methods which provide for its processing by pressure.

Keywords: meat grinder, meat, pressure, mince, rheological properties.