

УДК 66.045.1:519

Данилов Ю.Б., Коломиец В.Н., Харченко М.А., Ладченко С.А.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОДЕЛИ ОРОСИТЕЛЬНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА
ИЗ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ТРУБОК***ОАО «УкрНИИХиммаш»*

Среди многообразных типов теплообменной аппаратуры свое место в технике прочно заняли теплообменники из полимерных материалов, в том числе теплообменники из фторопласта. Обладая комплексом уникальных ценных свойств – непревзойденной коррозионной стойкостью, инертностью к продукту, устойчивостью к загрязнениям, компактностью, – эти аппараты находят большое применение в самых различных отраслях промышленности.

ОАО «УкрНИИХиммаш» разработал и испытал в промышленности различные типы теплообменной аппаратуры из фторопласта – погружные, кожухотрубчатые, встраиваемые – площадью поверхности теплообмена до 50 м². Однако во многих случаях, особенно в производствах большой химии, требуются более производительные теплообменники площадью поверхности теплообмена 100 м² и выше. Эта необходимость способствовала началу разработки нового типа теплообменников из фторопласта – оросительных конструкций.

Оросительная конструкция теплообменных аппаратов выбрана вследствие того, что данный тип теплообменной аппаратуры имеет широкое применение в химической промышленности из-за упрощенной конструкции, удобства изготовления и эксплуатации, сравнительно легкого достижения необходимой теплопроизводительности, пониженного расхода воды. При разработке также преследуется цель уменьшить или устранить полностью присущие недостатки подобных конструкций из металла.

Для оросительных теплообменников характерны потери воды с разбрызгиванием. Большое разбрызгивание наблюдается при использовании круглых труб, особенно при больших расстояниях между трубами и значительных ($\Gamma > 400$ кг/м²·ч) плотностях орошения. Стремление снизить эти потери приводит к эксплуатации теплообменников при малых расходах орошающей воды ($\Gamma = 100 \dots 150$ кг/м²·ч) к наименее выгодному режиму по теплотехническим показателям. В некоторой степени получаемые потери компенсируют за счет увеличения доли тепла на испарение орошающей воды, которое всегда имеет место в оросительных теплообменниках. Однако, в таких случаях эта доля становится существенной, и теплообменник из оросительного превращается в испарительно-оросительный. Эксплуатация оросительных теплообменников в таких режимах невыгодна. Во-первых, увеличиваются затраты на чистку наружной поверхности труб от интенсивного отложения солей. И, во-вторых, что более серьезно – ухудшается экологическая ситуация в зоне предприятия. Выделяющаяся в атмосферу влага, насыщаясь газообразными выбросами производства (например, оксидами азота, серы), способствует развитию коррозии оборудования и сооружений. При выходе из строя труб большого диаметра происходит сильное закисление водооборотного контура, что требует больших затрат для восстановления качества воды.

Опыт эксплуатации разработанных ОАО «УкрНИИХиммаш» фторопластовых теплообменников подтверждает возможность создания эффективных конструкций оро-

сительных теплообменников из фторопласта площадью поверхности теплообмена до 500 м² используя блочно-модульный принцип.

Такие конструкции, рассчитанные на работу с большими материальными и тепловыми потоками, могут стать одним из вариантов решений проблемы выбора оборудования при совершенствовании и реконструкции предприятий.

В основу разработки оросительного теплообменника из фторопласта была положена математическая модель. Модель составлялась для оросительного теплообменника с фторопластовыми горизонтальными трубками, образующими как горизонтальные, так и вертикальные ряды, включенные параллельно друг другу по продукту. Охлаждаемый теплоноситель, проходя по трубке, охлаждается орошающей водой до определенной температуры. Изменение температуры теплоносителя на входе и выходе из трубки зависит от его расхода (скорости в трубке), от плотности орошения, от теплопередающих свойств материала трубки, от времени пребывания теплоносителя в трубке, т.е. от ее длины. Поэтому при разработке математической модели задавались лишь начальными температурами теплоносителя (t_H^T) и орошающей воды (t_H^B). Конечные температуры теплоносителя и орошающей воды определялись в процессе счета.

В основу разработки модели было положено равенство тепловых потоков $Q_1 = Q_2 = Q_3$, где Q_1 – количество тепла, отданного кислотой при охлаждении, ккал/ч; Q_2 – количество тепла, воспринятого орошающей водой, ккал/ч; Q_3 – количество тепла, переданного через стенку трубки, ккал/ч.

Это равенство при заданных гидродинамических режимах допустимо при определенном Δt_1 (разность между температурами теплоносителя на входе и выходе трубки). Задавая начальное значение Δt_1 определяем:

$$Q_1 = c_1 \cdot \varphi_1 \cdot \Delta t_1,$$

где c_1 – удельная теплоемкость теплоносителя, ккал/кг·град; φ_1 – расход кислоты, кг/ч; $\varphi_1 = \omega \cdot s \cdot \rho \cdot 3600$; ω – скорость кислоты, м/с; s – проходное сечение потока кислоты, м²; ρ – плотность кислоты, кг/м³.

По уравнению теплового баланса тепло, отданное теплоносителем воспринимается орошающей водой, т.е. $Q_1 = Q_2$. Исходя из этого определяем Δt_2 (разность между конечной и начальной температурами орошающей воды) из равенства $Q_2 = c_2 \cdot \varphi_2 \cdot \Delta t_2$.

$$\Delta t_2 = Q_2 / c_2 \cdot \varphi_2,$$

где c_2 – удельная теплоемкость орошающей воды, ккал/кг·град; φ_2 – расход орошающей воды, кг/ч; $\varphi_2 = 2 \cdot l \cdot \Gamma$; Γ – плотность орошения, кг/м·ч; l – длина орошаемого ряда трубок, м.

На основе этого конечная температура кислоты $t_{кон}^k = t_{нач}^k - \Delta t_1$ и конечная температура орошающей воды $t_{кон}^o = t_{нач}^o + \Delta t_2$.

Движущая сила теплообмена Δt_{cp} определялась как среднеарифметическое между значениями Δt по прямотоку и противотоку.

Тепловой поток, проходящий через стенку, определяется по уравнению

$$Q_3 = K \cdot F \cdot \Delta t_{cp},$$

где F – площадь поверхности теплообмена, m^2 ; K – коэффициент теплопередачи, $ккал/m^2 \cdot ч \cdot град$; $K = \frac{1}{1/\alpha_1 + 1/\alpha_2 + \delta/\lambda}$; α_1 – коэффициент теплоотдачи со стороны кислотопровода определяли по общепринятой методике расчета в зависимости от режима течения [1]; α_2 – коэффициент теплоотдачи со стороны орошения определяли согласно зависимости $\alpha_2 = 122 \cdot \Gamma^{0,4}$ [2].

Сходимость результатов $Q_1 = Q_2 = Q_3$ достигалась методом интеграционного типа и оценивалась разницей в 0,1 при постоянном изменении Δt_1 . Первоначально заданное Δt_1 уточнялось таким образом: если $Q_1 = Q_2 < Q_3$, то Δt_1 уменьшалось с шагом 0,001 до тех пор, пока не достигалась необходимая сходимость.

Если же $Q_1 = Q_2 > Q_3$, то первоначально заданное Δt_1 увеличивалось с тем же шагом до величины, при которой обеспечивалась сходимость. Нужно отметить, что при одинаковых скоростных режимах, имея одинаковые температуры на входе в трубки, в вертикальных рядах сверху вниз разность температур между входом и выходом из трубок падает. Это связано с тем, что при одной и той же поверхности теплообмена и одинаковом коэффициенте теплопередачи тепловой поток падает в результате снижения температурного напора, т.е. по мере увеличения числа вертикальных рядов трубок эффективность работы нижних рядов будет падать и тем быстрее, чем ниже плотность орошения.

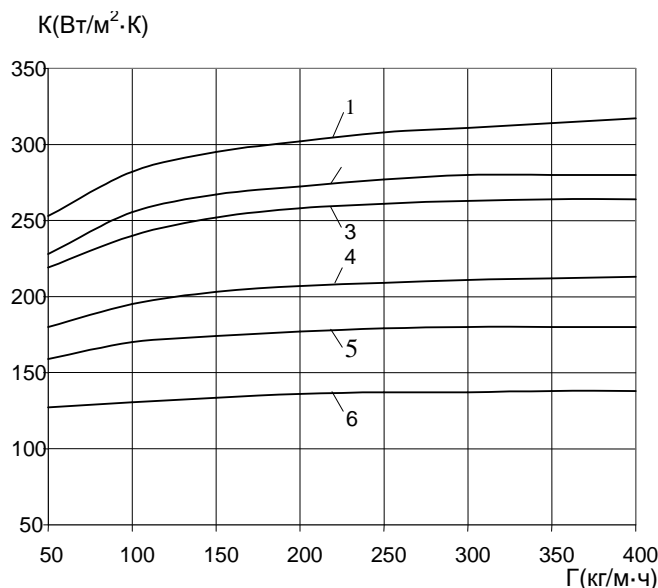
По разработанной математической модели составлена программа расчета для систем «вода-вода» и «вода-кислота». Диапазон скоростных режимов для этих систем выбирался на основании опыта работы кожухотрубчатых и погружных теплообменных аппаратов из фторопласта и составлял 0,5; 0,8; 1,2 м/с [3]. Каждый из этих режимов был просчитан на длины трубок 5, 8, 12, 15 м при орошении от 50 до 400 $кг/м \cdot ч$ с шагом 50. Количество вертикальных рядов труб теплообменника, для которых проводился счет – 125 (25 групп по 5 рядов).

Проведенный анализ расчетных данных дал возможность выбрать наиболее приемлемые режимы работы теплообменного аппарата оросительного типа с фторопластовыми трубками $d_{вн} = 0,005$ м и конструктивных параметров и рекомендовать:

- плотность орошения – 150–300 $кг/м \cdot ч$;
- скорость теплоносителя в трубках – 0,5–0,8 м/с;
- длина трубок – 6–10 м;
- количество рядов по вертикали – не более 100 при плотности орошения 300 $кг/м \cdot ч$ и не более 50 при плотности орошения 150 $кг/м \cdot ч$.

Выбранные на основании анализа расчетных данных наиболее приемлемые конструктивные параметры и режимы работы оросительного теплообменника из фторопластовых трубок были проверены при испытании экспериментального оросительного теплообменника из фторопластовых трубок $d_{вн} = 0,005$ м.

На рис. 1 приведен график зависимости коэффициента теплопередачи от плотности орошения $K = f(\Gamma)$ для систем – «вода-вода» и «вода-кислота». Графическая зависимость наглядно показывает, что для каждой из приведенных систем кривая $K = f(\Gamma)$ располагается тем выше, чем больше скорость в трубках, т.е. с повышением скорости увеличивается коэффициент теплоотдачи.



Система «вода-вода» – кривые 1, 2, 3;
 Скорости в трубках соответственно 1,2; 0,8; 0,5 м/с;
 Система «вода-кислота» – кривые 4, 5, 6;
 Скорости в трубках соответственно 1,2; 0,8; 0,5 м/с

Рисунок 1 – График зависимости коэффициента теплопередачи от плотности орошения (трубки $\phi 6,2 \times 0,6$ мм)

Вместе с тем с увеличением плотности орошения коэффициент теплопередачи при фиксированной скорости теплоносителя в трубках растёт. Причем значительное увеличение коэффициента теплопередачи наблюдается при плотностях орошения до 200 кг/м·ч.

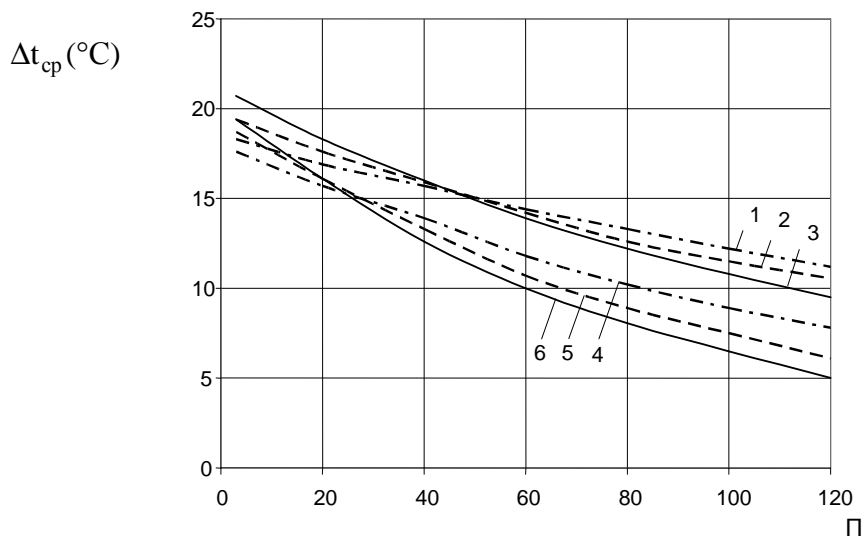
На рис. 2 приведена графическая зависимость изменения движущей силы теплообмена Δt_{cp} в вертикальных рядах трубок при различных скоростях теплоносителя и плотности орошения.

График показывает нелинейное падение движущей силы теплообмена по рядам и ее зависимость от плотности орошения. С ростом плотности орошения эффективность теплопередачи нижних рядов значительно возрастает.

Распределение относительной тепловой нагрузки по рядам представлено на рис. 3. Вертикальные ряды были разбиты на пять секций по двадцать пять рядов.

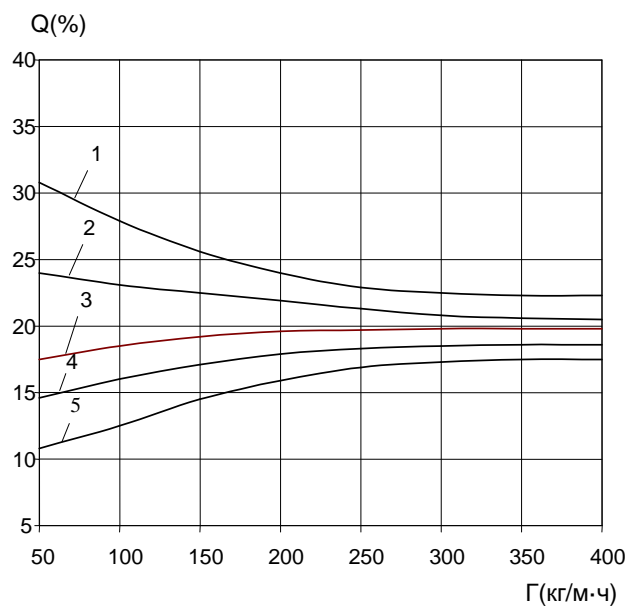
Кривые 1, 2, 3, 4, 5 – это кривые изменения относительной тепловой нагрузки в секциях в зависимости от плотности орошения. При малых плотностях орошения доля тепловой нагрузки 1-й, 2-й секции значительно превосходит относительную долю тепловой нагрузки 3-й, 4-й, 5-й секций. Затем с увеличением плотности орошения относительная тепловая нагрузка 1-й и 2-й секций падает, а 3-й, 4-й, 5-й увеличивается. Причем кривые 1, 2, 3, 4, 5 асимптотически сближаются, стремясь к относительной тепловой нагрузке равной 20 %.

Таким образом, испытания экспериментального оросительного теплообменника из фторопластовых трубок подтвердили известную зависимость эффективности теплопередачи от плотности орошения и скорости течения в трубном пространстве. Абсолютные значения коэффициентов теплопередачи, вычисленные по результатам опытов ниже на 17–22% от рассчитанных теоретически, что необходимо учитывать при расчете оросительных фторопластовых теплообменников.



Система «вода-кислота», длина трубок 8 метров;
 кривые 1, 2, 3 для $\Gamma = 200$ кг/м·ч;
 кривые 4, 5, 6 для $\Gamma = 100$ кг/м·ч;
 скорости в трубках соответственно 0,5; 0,8; 1,2 м/с

Рисунок 2 – График зависимости движущей силы теплообмена от количества вертикальных рядов в аппарате



Система «вода-кислота» длина трубок 8 метров;
 скорость в трубках 0,8 м/с;
 кривые 1, 2, 3, 4, 5 – секции аппарата по вертикали сверху вниз

Рисунок 3 – График зависимости относительной тепловой нагрузки секций аппарата от плотности орошения

Проведенные математические и экспериментальные исследования позволили выявить оптимальные параметры эксплуатации оросительных теплообменников из

фторопласта, уточнить методику расчета их конструкций, определить параметры конструкции промышленного образца. Подтверждена целесообразность его изготовления отдельными модулями. Причем, с целью повышения эффективности теплообмена необходимо ограничивать трубные пучки по высоте 15–20-ю рядами труб, а каждую такую секцию снабдить своим оросителем. Наиболее оптимальная плотность орошения для фторопластовых оросительных теплообменников лежит в пределах 150–300 кг/м·ч.

Разработка подобных конструкций на новом технологическом витке технического прогресса позволяет избавиться от недостатков традиционных конструкций оросительных теплообменников из металла.

Выполненные исследования подтверждают, что это может быть достигнуто за счет следующих преимуществ оросительных теплообменников из фторопласта:

1. С уменьшением размера применяемых труб и соответствующего уменьшения расстояния между ними резко сокращаются или исключаются полностью потери орошающей воды с разбрызгиванием.

2. Эффективная работа оросительного теплообменника из фторопластовых трубок малого диаметра возможна при значительно меньших плотностях орошения, что выгодно с энергетической точки зрения. При этом сохраняется чисто оросительный режим теплопереноса, когда доля тепла за счет испарения влаги сводится к минимуму и составляет в общем балансе единицы процентов. Сокращению испаряемой влаги благоприятствует также высокая насыщенность теплообменной поверхностью объема, занимаемого собственно теплообменником. Удельная поверхность в оросительных теплообменниках из фторопласта может составлять $100 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и более. Тогда как в чугунных она составляет $7\text{--}10 \text{ м}^2/\text{м}^3$. А это значит, что на порядок увеличивается количество воды на единицу объема теплообменного пучка при тех же плотностях орошения. То есть трубный пучок из фторопластовых трубок находится в плотной водяной рубашке, которая препятствует воздухообмену, а следовательно, и уносу паров.

3. Конструируя оросительный теплообменник по блочно-модульному принципу можно легко варьировать его возможности, добиваясь наиболее эффективной работы теплообменника в конкретных условиях, увеличивая его мощность добавлением блоков.

4. Сокращаются затраты на обслуживание теплообменника. Антиадгезионные свойства фторопластовой теплообменной поверхности исключают образование загрязнений и всякого рода отложений на поверхности теплообменных труб, за счет чего обеспечивается постоянство теплопередачи в процессе эксплуатации. Обслуживание сводится к эпизодическому промыванию трубных пучков струей воды без разборки и остановки аппарата.

5. Высокая стойкость фторопласта в коррозионных средах сводит к минимуму возможность выхода трубок из строя. Вследствие сокращаются потери кислоты при авариях и неизмеримо уменьшаются степень закисления водооборотного контура и затраты на восстановление качества оборотной воды.

Проведенная работа подтвердила принципиальную возможность создания нового типа теплообменных аппаратов из фторопласта – оросительных холодильников большой тепловой производительности.

Литература

1. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия, 1976.
2. Семилет З.З. Оросительные теплообменники химических производств. М.:1961.
3. Перцев Л.П., Ефременко И.П. Трубчатые теплообменные аппараты из пластмасс. М.: Цинтихимнефтемаш, 1980.

Bibliography (transliterated)

1. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Primeryi i zadachi po kursu protsessov i apparatov himicheskoy tehnologii. M.: Himiya, 1976.
2. Semilet Z.Z. Orositelnyie teploobmenniki himicheskikh proizvodstv. M.:1961.
3. Pertsev L.P., Efremenko I.P. Trubchatyie teploobmennyye apparaty iz plastmass. M.: Tsintihimneftemash, 1980.

УДК 66.045.1:519

Данілов Ю.Б., Коломієць В.М., Харченко М.А., Ладченко С.О.

**МАТЕМАТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
МОДЕЛІ ЗРОШУВАЛЬНОГО ТЕПЛООБМІННИКА
ІЗ ФТОРОПЛАСТОВИХ ТРУБОК**

ВАТ «УкрНДІхіммаш»

У роботі показана принципова можливість створення ефективних зрошувальних теплообмінників великої потужності із трубок фторопласта, призначених для охолодження високоагресивних продуктів у різних галузях промисловості, у тому числі у виробництві сірчаної кислоти.

Досліджено математичну та експериментальну моделі зрошувального теплообмінника, розроблені принципи створення промислової конструкції блочно-модульного типу.

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ СХЕМА ЦИКЛОВОГО ПНЕВМОАГРЕГАТА
ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ БОЛЬШОЙ ИНЕРЦИОННОЙ НАГРУЗКИ**

Предлагается схема и алгоритм управления циклового пневмоагрегата (ПА), позволяющая существенно улучшить энергетические характеристики ПА, и определена область рационального использования подобных ПА.

Массовое использование пневматических автоманипуляторов (АМ), которым свойственны большие непроизводительные потери сжатого воздуха приводит к значительному увеличению энергозатрат производств, оснащенных ими. Отличительной особенностью применения пневматики в АМ являются большие инерционные нагрузки на многих ПА, (например ПА поворота колонны манипулятора). Эти обстоятельства требуют применения радикальных способов торможения для обеспечения безударного срабатывания, а также использование энергосберегающих структур ПА.

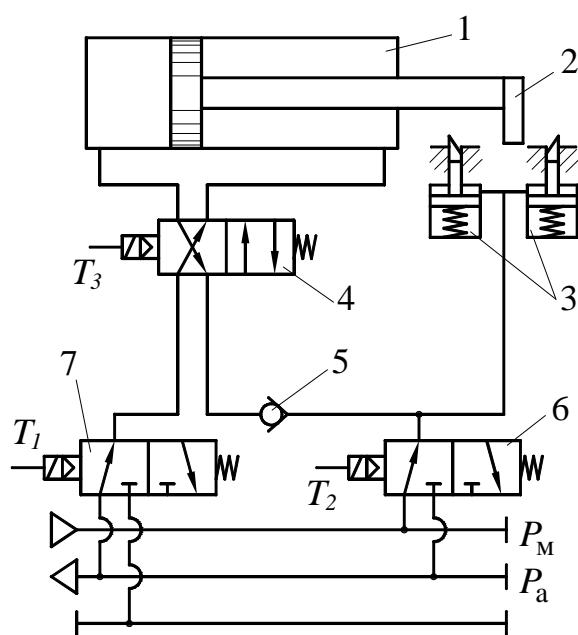


Рисунок 1

Фазы движения		T_1	T_2	T_3
Движение вправо	Исходное состояние	0	0	0
	Разгон	1	1	1
	Торможение	0	0	1
	Фиксация	-	0	-
Движение влево	Исходное состояние	0	0	1
	Разгон	1	1	0
	Торможение	0	0	0
	Фиксация	-	0	-

На рис. 1 представлена пневматическая схема, которая кроме обеспечения безударного срабатывания ПА, позволяет осуществить так называемый компрессионно-приводной режим работы. Этот режим позволяет в максимальной степени использовать работоспособность поступающего в рабочую полость сжатого воздуха, а также использовать накопленную при торможении энергию сжатого воздуха для обратного хода.

Схема реализуется с помощью одного 4^x линейного (4) и двух трехлинейных распределителей (7 и 6). При быстром движении рабочего органа ПА вправо в начале движения рабочая полость коммутируется с магистралью питания через открытый обратный клапан, а выхлопная полость с атмосферой.

При торможении от тормозных распределителей 6 и 7 отключается ток управления, рабочая полость цилиндра наглухо перекрывается, выхлопная полость также оказывается запертой ввиду закрытия обратного клапана 5. Тормозной эффект создается за счет роста давления P_2 и падения давления P_1 . При этом воздух в рабочей полости расширяясь продолжает совершать работу, т.е. осуществляется отбор потенциальной энергии сжатия воздуха.

В этой фазе сжатый воздух отключается от фиксатора 3 и они под действием пружин выдвигаются. К концу хода скорость поршня гасится и он становится на фиксатор. При обратном ходе синхронно с переключением реверсивного распределителя 4 тормозной распределитель 6 возвращается в левую позицию. Одновременно с этим сжатый воздух подается к фиксатору и он освобождает поршень. Поршень движется влево за счет давления P_2 , запасенного в тормозной полости в предыдущей фазе движения. Так как этот уровень давления как правило больше магистрального давления P_m , то обратный клапан 5 закрыт. По мере движения влево давление P_2 падает. При этом совершается работа за счет потенциальной энергии сжатого воздуха, запасенной в тормозной полости на предыдущем этапе движения. При понижении давления до уровня магистрального обратный клапан 5 открывается, кривая полость начинает подниматься из магистрали. При торможении поршня, движущегося влево, тормозные распределители 6 и 7 опять переводятся в правую позицию (ток от них отключается) и фиксаторы вновь выдвигаются. Таким образом пневмомеханизм при разгоне работает как привод, а при торможении – как компрессор, запасая энергию для обратного хода.

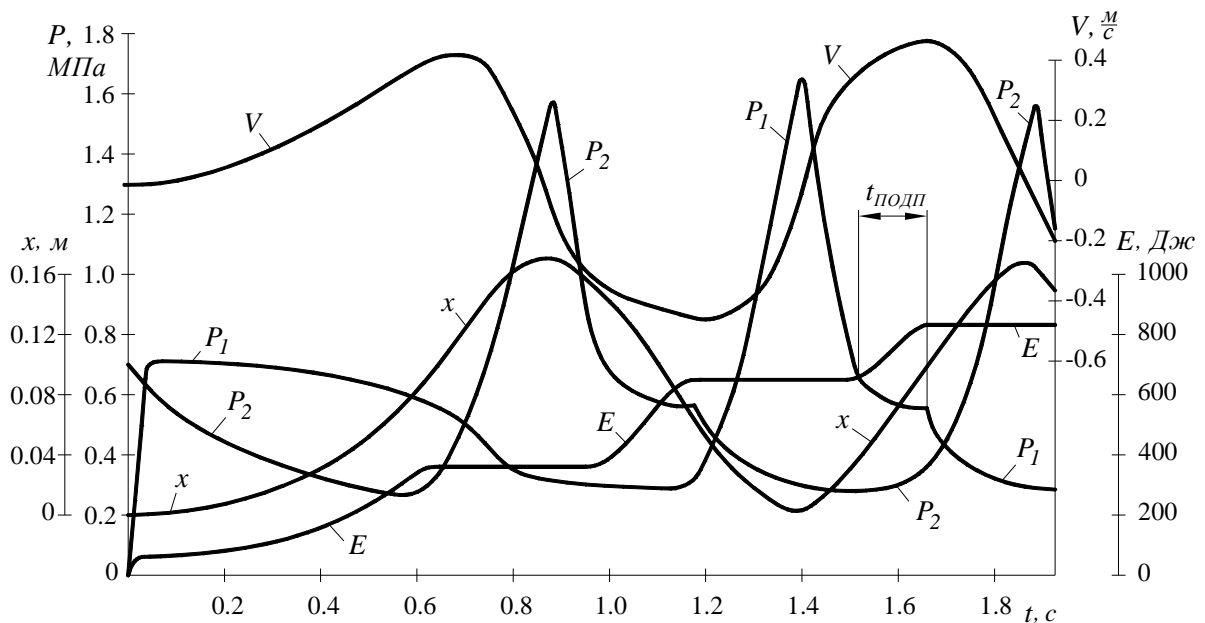


Рисунок 2

На рис. 2 представлен переходный процесс, полученный в размерной форме на ЭВМ для привода с компрессионно-приводным режимом работы. Расчетный переходный процесс получен для ПА поворотного модуля автоманипулятора. В расчет заложены данные поворотного пневмодвигателя ПДП 2-25.100.150.

Исходные данные для расчета: $m_{пр} = 2000$ кг, $L = 0,17$ мм², $f_1^3 = 14$ мм²; $f_2^3 = 24$ мм²; $F_1 = F_2 = 0,785 \cdot 10^{-2}$ м²; и $P = 500$ Н; $x_{01} = x_{02} = 0,03$ м,

где $m_{пр}$ – приведенная к штоку масса подвижных частей; $f_1^э, f_2^э$ – эффективные площади соответственно впускного и выпускного тракта; F_1, F_2 – площади торцов поршня; P – статическая нагрузка; x_{01}, x_{02} – начальные координаты поршня слева и справа (мертвый объем); L – полный ход поршня.

Степень сжатия в тормозной полости достигает 2,35. Время срабатывания при движении в одну сторону – 0,48 с. Время, в течении которого осуществляется подпитка из сети ($t_{подн}$) составляет 0,197 с. При полном ходе $L=0,17$ м только в пределах 0,07 м осуществляется контакт рабочей полости с питающей сетью.

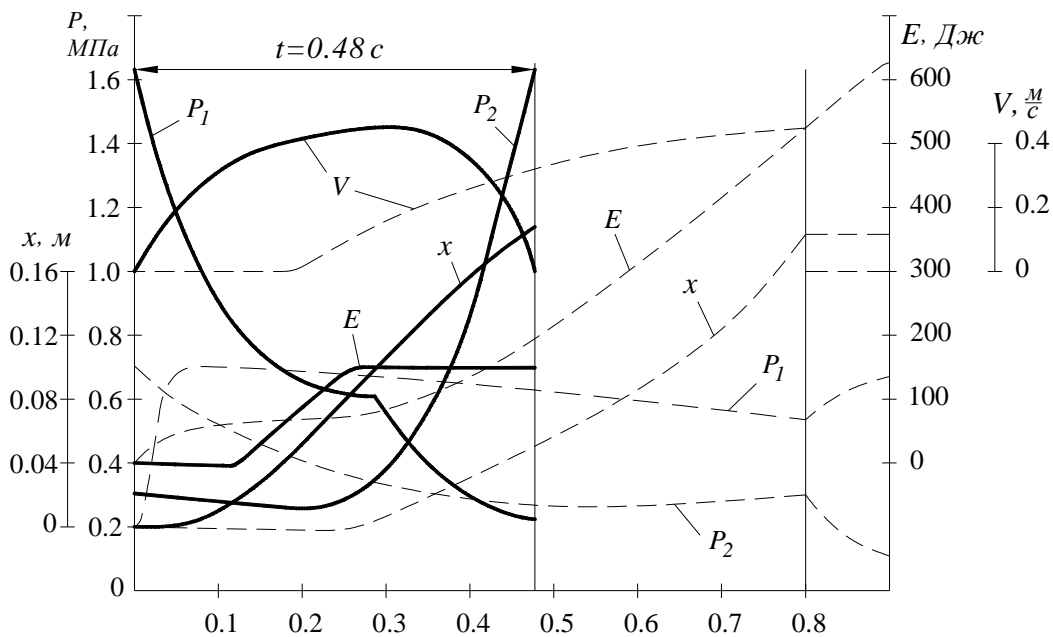


Рисунок 3

На рис. 3 представлены сравнительные расчеты на ЭВМ для пневмоагрегатов, работающих при указанных выше условиях по схеме на рис. 1 и по традиционной схеме, когда в конце хода используется гидроамортизаторы. Работоспособность сжатого воздуха, необходимая для срабатывания пневмоагрегата, работающего по классической схеме, составляет 640 Дж при времени срабатывания 0,8 с (пунктирные линии). Для агрегата по схеме на рис.1 затраты составляют 120 Дж при времени срабатывания 0,48 с (сплошные линии).

При расчетах на ЭВМ основной задачей численного интегрирования является правильный выбор координаты торможения. Машинно-ориентированная методика расчета оптимального торможения пути основана на численном интегрировании шаговым методом системы дифференциальных уравнений, описывающих работу двухстороннего ПА [2,3].

В результате интегрирования для i -го момента времени известны p_{1i}, p_{2i} (давления в рабочей и выхлопной полостях), x_i (положение поршня), V_i (скорость поршня). После вычисления этих значений машина выбирает положение (позицию) тормозных распределителей 6 и 7. Для этого при каждом шаге интегрирования прогнозируется соотношение работы расширения газа ($Π_{1i}$) и кинетической энергии движущихся частей (k_i) с работой сил, тормозящих движение (A_i) и работой сжатия в тормозной полости ($Π_{2i}$), в случае перекрытия магистралей в данный момент времени.

$$\begin{aligned} \Pi_{1i} &= \frac{F_1 P_{1i} (x_{01} + x_i)}{k-1} \left[1 - \left(\frac{x_{01} + x_i}{x_{01} + L} \right)^{k-1} \right]; \\ \Pi_{2i} &= \frac{F_2 P_{2i} (x_{02} + L - x_i)}{k-1} \left[\left(\frac{x_{02} + L - x_i}{\zeta_{02} + 1} \right)^{k-1} - 1 \right]; \\ A_i &= (L - x_i)P; \quad k_i = \frac{mV_i^2}{2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Состояние тормозных распределителей выбирается из условия:

$$\begin{aligned} T_1 = T_2 = 1 & \text{ если } \Pi_{1i} + k_i < \Pi_{2i} + A_i; \\ T_1 = T_2 = 0 & \text{ если } \Pi_{1i} + k_i \geq \Pi_{2i} + A_i. \end{aligned} \quad (2)$$

Будем оценивать степень энергетического совершенства по осредненному значению КПД η_{cp} . В том случае, кроме величины полезной работы $P \cdot L$, следует учитывать осредненную за цикл кинетическую энергию подвижных частей привода:

$$k_{кин}^{cp} = \frac{m}{2t_{cp}} \int_0^{t_{cp}} V^2 dt, \quad (3)$$

где t_{cp} – время движения поршня из начального положения в конечное.

В качестве затраченной энергии будем использовать работоспособность сжатого воздуха, потребленного в процессе этого срабатывания ($A_{ПОЛ}$).

$$A_{ПОЛ} = l_p \cdot M_s, \quad (4)$$

где l_p – удельная работоспособность сжатого воздуха; M_s – массовое количество сжатого воздуха, потребленного ПА.

В работе [1] показано, что после принятия ряда допущений:

$$l_p = RT_M \ln \frac{P_M}{P_a}, \quad (5)$$

где P_M, T_M – параметры сжатого воздуха в питающей магистрали; P_a – атмосферное давление; R – газовая постоянная.

С учетом этого:

$$\eta_{cp} = \frac{\frac{m}{2t_{cp}} \int_0^{t_{cp}} V^2 dt + P \cdot l}{f_1^3 P_M B \sqrt{RT_M} \ln \frac{1}{\sigma_a} \int_0^{t_{cp}} \varphi(P_M, P_a) dt}, \quad (6)$$

где f_1^3 – эффективная площадь впускного тракта пневмоагрегата; $\sigma_a = P_a/P_M$; $B = \sqrt{2k/k-1}$; $\varphi(P_M, P_a)$ – расходная функция [2].

Для обобщения динамических и энергетических характеристик пневмоприводов обычно переходят к безразмерным параметрам, используя при этом критерии динамического подобия [3]:

$$B = \frac{P_M F_1}{Lm} t_0^2 \text{ – критерий инерционности;}$$

$$\Omega = \frac{f_2^3}{f_1^3} \text{ – относительная эффективная площадь выхлопного тракта;}$$

$$\chi = \frac{P}{P_M F_1} \text{ – относительная статическая нагрузка;}$$

$$t_0 = \frac{F_1}{f_1^3 \sqrt{kRT_M}} \text{ – базовая единица времени;}$$

$$\tau_{cp} = \frac{t_{cp}}{t_0} \text{ – безразмерное время срабатывания;}$$

$$\sigma_a = P_a / P_M .$$

Для определения области рационального использования агрегатов с компрессионно-приводным режимом работы на рис. 4 представлены графики, отражающие влияние основных критериев подобия B и χ на время срабатывания τ_c , осредненный за цикл КПД привода η_{cp} и относительное массовое количество сжатого воздуха \bar{M}_s , потребленное за один цикл.

Как видно из этих графиков эффективность использования энергии сжатого воздуха резко возрастает с ростом инерционной нагрузки (с уменьшением B). Однако наиболее существенное увеличение быстродействия наблюдается при $1 \leq B \leq 3$. С точки зрения энергетики наибольшая эффективность данного привода достигается при $0,1 \leq B \leq 2$.

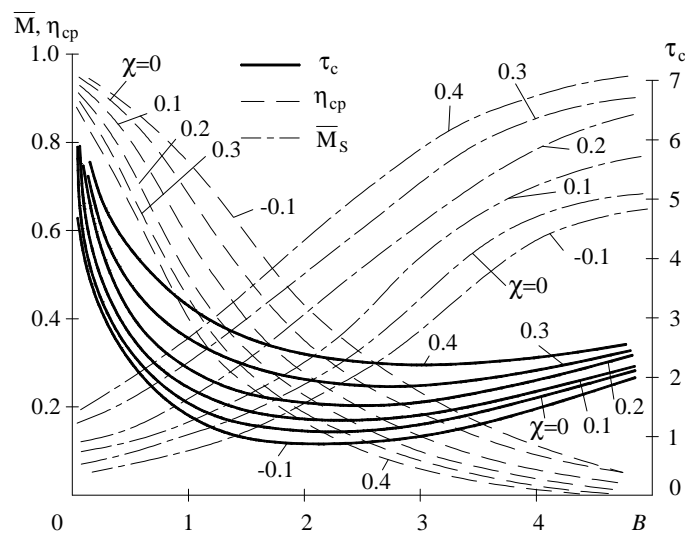


Рисунок 4

Энергетическая эффективность этих приводов тем выше, чем больше добротность колебательной системы, т.е. чем меньше сжатого воздуха расходуется для подпитки схемы в процессе работы.

Литература

1. Крутиков Г.А. Определение степени энергетического совершенства пневмоприводов дискретного действия // Гидропривод и гидропневмоавтоматика. – Киев: Техника. – 1985-Вып. 32. – с. 38–43.
2. Крутиков Г.А., Кудрявцев А.И. Торможение пневмоприводов автоматических манипуляторов с большой инерционной нагрузкой // Вестник машиностроения. – М., 1984. №2. с. 20–25.
3. Крутиков Г.А., Кудрявцев А.И., Пекар Л.А. К вопросу выбора способа торможения пневмоприводов с большими присоединительными массами // В. кн. Пневматика и гидравлика. Приводы и системы управления. – М., Машиностроение, 1987, вып. 13, с. 60–70.

Bibliography (transliterated)

1. Krutikov G.A. Opredelenie stepeni energeticheskogo sovershenstva pnevmoprivodov diskretnogo deystviya Gidroprivod i gidropnevmomatika. – Kiev: Teh-nika. – 1985-Vyip. 32. – p. 38–43.
2. Krutikov G.A., Kudryavtsev A.I. Tormozhenie pnevmoprivodov avtomaticheskikh manipulyatorov s bolshoy inertsionnoy nagruzkoy Vestnik mashino-stroeniya. – M., 1984. #2. p. 20–25.
3. Krutikov G.A., Kudryavtsev A.I., Pekar L.A. K voprosu vyibora sposoba tormozheniya pnevmoprivodov s bolshimi prisoedinitelnyimi massami V. kn. Pnevma-tika i gidravlika. Privodyi i sistemyi upravleniya. – M., Mashinostroenie, 1987, vyip. 13, p. 60–70.

УДК 621.51

Крутиков Г.А.

**ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА СХЕМА ЦИКЛОВОГО ПНЕВМОАГРЕГАТУ
ДЛЯ РОБОТИ В УМОВАХ ВЕЛИКОГО ІНЕРЦІЙНОГО НАВАНТАЖЕННЯ**

Пропонується схема та алгоритм керування циклового агрегату, що дозволяє суттєво поліпшити енергетичні характеристики пневмоагрегатів і визначена область раціонального використання подібних пневмоагрегатів.

Фокин В.С., Данилов Д.Ю., Нечипоренко Д.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КИПЕНИЯ РАСТВОРА В ЩЕЛЕВЫХ КАНАЛАХ ГРЕЮЩЕЙ КАМЕРЫ ВЫПАРНОГО АППАРАТА

Как известно, выпарные аппараты (ВА) с кипением раствора в каналах относятся к аппаратам с многократным движением раствора по циркуляционному контуру. Для интенсификации процессов выпаривания необходимо четко знать, какие процессы количественно и качественно влияют на интенсивность парообразования в щелевых каналах греющей камеры выпарного аппарата.

Интенсивность парообразования в таких аппаратах зависит от полезной разности температур ($\Delta t_{\text{п}} = t_{\text{гп}} - t_{\text{кип}} - \vartheta_{\text{ан}}$); параметра упаривания $\left(\vartheta_{\text{оао}} = \frac{\rho'' r}{\rho' c_p} \right)$; теплофизических свойств раствора и кратности его движения по контуру. Кратность движения раствора по контуру в свою очередь зависит от отношения площади сечения обратной циркуляционной трубы к суммарной площади сечения каналов и рассчитывается по формуле $n_{\text{в}} = \frac{f_{\text{о.д.}}}{\sum_{i=1}^{n_{\text{е}}} f_{\text{е}}}$.

$$n_{\text{в}} = \frac{f_{\text{о.д.}}}{\sum_{i=1}^{n_{\text{е}}} f_{\text{е}}}$$

Интенсивность парообразования исследовалась на экспериментальной установке изготовленной и смонтированной на лабораторном стенде в УкрНИИХиммаше, которая представлена на рис. 1.

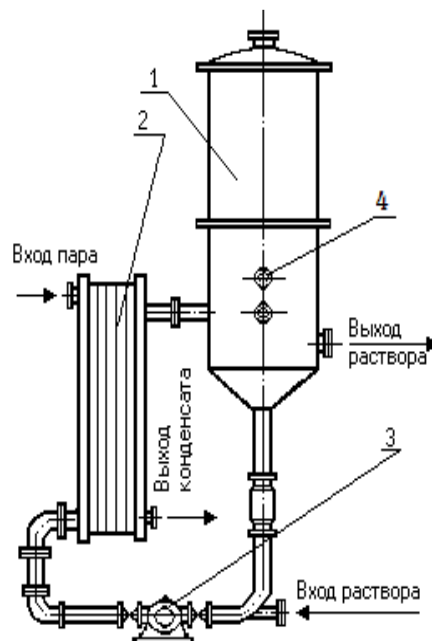


Рисунок 1 – Выпарная установка с греющей камерой с восходящим движением потока раствора в канале
1 – сепаратор; 2 – греющая камера; 3 – насос; 4 – смотровое окно

При проведении исследований изменялись:

- параметр упаривания от $\vartheta_{\text{дод}}=0,0569$ °С до $\vartheta_{\text{дод}}=0,441$ °С;
- полезная разность температур от $\Delta t_{\text{п}}=10$ °С до $\Delta t_{\text{п}}=25$ °С;
- отношения площадей сечения обратной циркуляционной трубы к площади сечения каналов греющей камеры от $n_{\text{ц}}=0,1$ до $n_{\text{ц}}=0,3$;
- тепловая нагрузка от $q=23000$ Вт/м² до $q=74250$ Вт/м².

Полученные и обработанные результаты проведенных экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетные параметры работы греющей камеры

Температура стенки, °С	Удельная тепловая нагрузка, Вт/м ²	Перепад температур в пленке, °С	Полезная разность температур, °С	Коэффициент теплоотдачи, Вт/м ² К	Коэффициент теплопередачи, Вт/м ² К	Параметр упаривания, °С
$t_{\text{ст}}$	q	$\Delta t_{\text{пл}}$	$\Delta t_{\text{п}}$	α_2	K	$\vartheta_{\text{тер}}$
59,4	22412,0	4,4	10,0	5094,1	2241,2	0,0569
61,5	33614,7	6,5	15,0	5171,5	2241,0	
63,5	46137,8	8,5	20,0	5428,0	2306,9	
84,3	23186,0	4,3	10,0	53921,0	2318,6	0,165
89,0	49190,4	9,0	19,0	5465,6	2589,0	
91,75	57004,5	10,15	20,5	5616,2	2780,2	
104,8	23947,1	4,5	11,0	5321,5	2177,0	0,324
106,7	41374,7	6,7	16,0	6175,3	2586,02	
108,2	52031,8	8,2	19,6	6345,3	2654,7	
114,5	26235,0	3,45	8,6	7604,3	3050,6	0,441
116,3	50057,0	6,3	15,8	7945,5	3168,15	
119,7	74250,0	8,7	21,9	8534,5	3390,4	

Основываясь на данных приведенных в табл. 1 были построены графики зависимости удельной тепловой нагрузки q от полезной разности температур $\Delta t_{\text{п}}$ и коэффициента теплоотдачи α_2 от $\Delta t_{\text{п}}$, которые показаны соответственно на рисунках 2 и 3.

Из рисунка 2 видно, что увеличение полезной разности температур приводит к увеличению тепловой нагрузки. На характер этого увеличения оказывает влияние параметр упаривания.

Так при увеличении полезной разности температур от 10 °С до 20 °С имеем:

при $\vartheta_{\text{дод}}=0,441$ °С; $q_{10}=27000$ Вт/м²; $q_{20}=67000$ Вт/м².

при $\vartheta_{\text{дод}}=0,324$ °С; $q_{10}=25000$ Вт/м²; $q_{20}=57500$ Вт/м².

при $\vartheta_{\text{дод}}=0,165$ °С; $q_{10}=22000$ Вт/м²; $q_{20}=54000$ Вт/м².

при $\vartheta_{\text{дод}}=0,0569 \text{ }^\circ\text{C}$; $q_{10}=20400 \text{ Вт/м}^2$; $q_{20}=46000 \text{ Вт/м}^2$.

Характер изменения коэффициента теплоотдачи α_2 в зависимости от полезной разности температур и параметра упаривания $\vartheta_{\text{дод}}$ показан на рисунке 3.

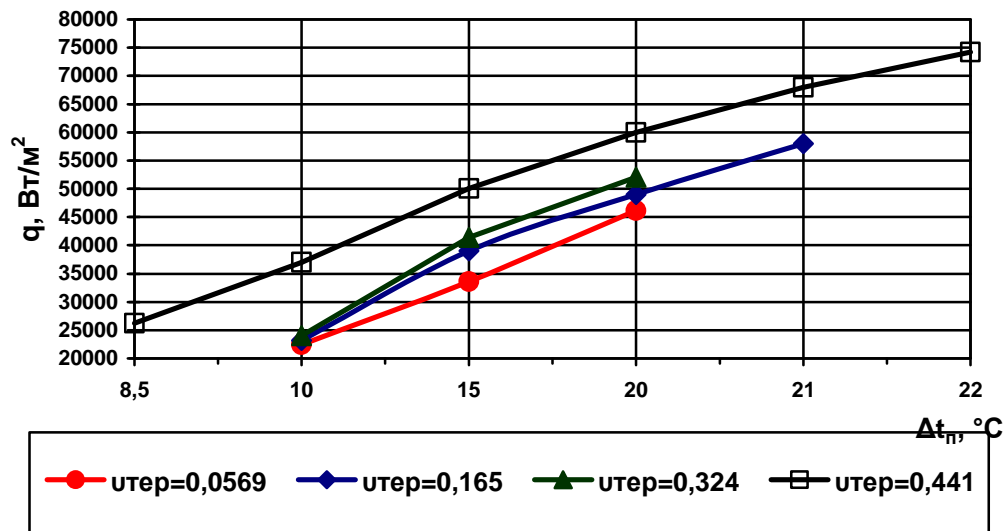


Рисунок 2 – Зависимость удельной тепловой нагрузки q от полезной разности температур Δt_p

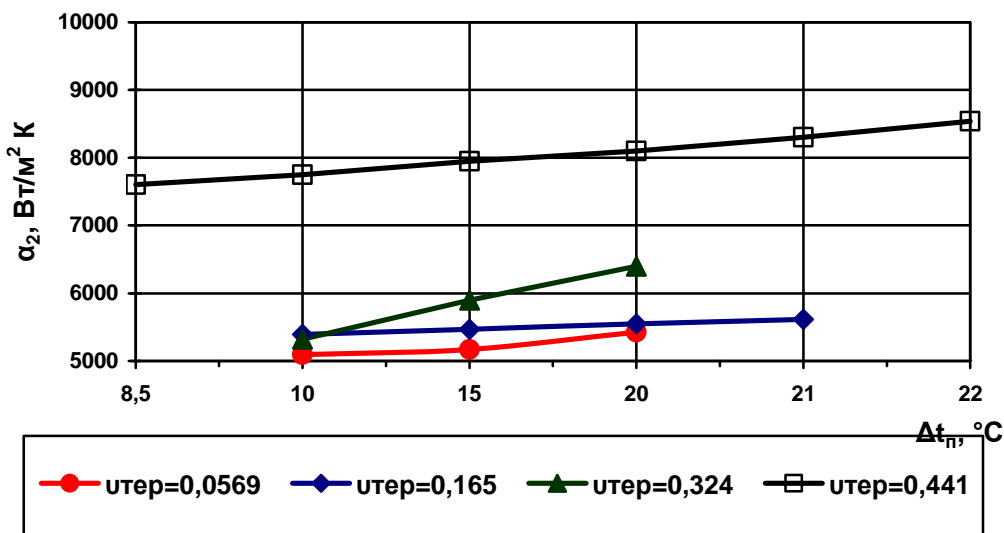


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента теплоотдачи α_2 от полезной разности температур Δt_p при $n_{\text{п}}=0,15$

Как видно из рис. 3, уменьшение параметра упаривания приводит к увеличению вязкости раствора и объему парорастворной смеси в зоне кипения. Первое приводит к уменьшению коэффициента теплоотдачи ($\alpha \sim \mu^{0,49}$), а второе – к увеличению гидравлического сопротивления контура циркуляции.

Одной из важных характеристик работы выпарных аппаратов с кипением раствора в щелевых каналах является кратность движения раствора по контуру, увеличение которой определяет длину развитого кипения в канале и паросодержание смеси на выходе из греющей камеры в сепаратор.

Влияние отношения площадей сечения обратной циркуляционной трубы к суммарной площади сечения каналов $n_{ц}$ показано на рисунке 4.

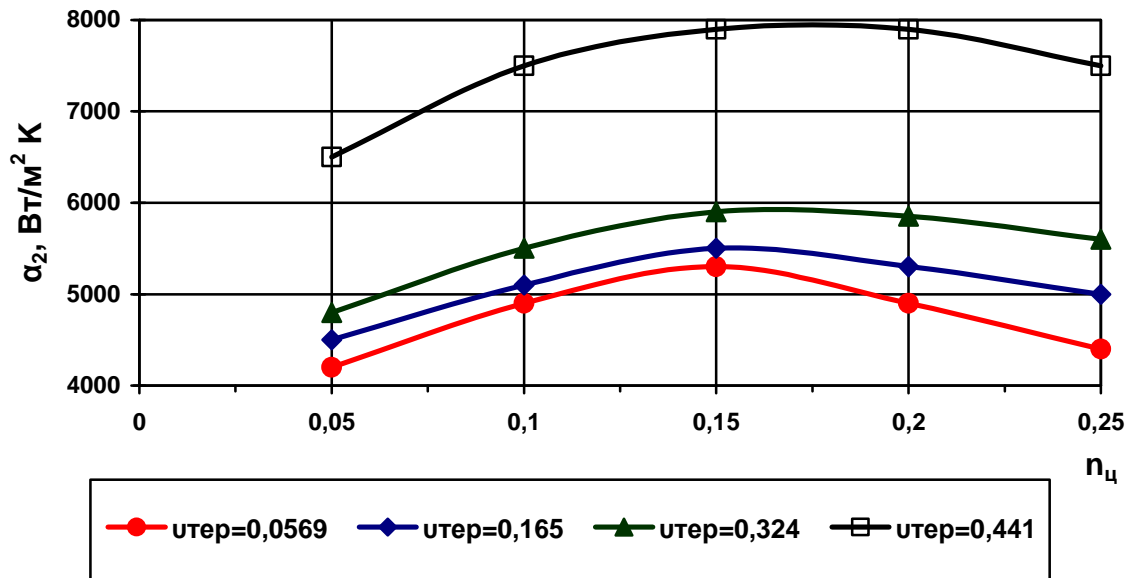


Рисунок 4 – Влияние $n_{ц}$ на значение коэффициента теплоотдачи при $\Delta t_{п} = 15$ °С

Из рис. 4 видно, что при изменении $n_{ц}$ от 0,05 до 0,16 имеет место увеличение значения коэффициента теплоотдачи, а в дальнейшем – уменьшение. Объясняется это тем, что в щелевом канале присутствуют три основных зоны: зона подогрева раствора до температуры кипения, зона образования вторичного пара и зона развитого кипения. В первой зоне протекает конвективный теплообмен, во второй – конвективный теплообмен и кипение, в третьей – кипение. От соотношения этих зон зависит интенсивность переноса тепла.

При значении $n_{ц} = 0,05 \div 0,1$ в канал поступает малое количество раствора и возможен полный переход выпариваемого раствора в паровую фазу. При этом имеет место полное образование паровой фазы (заполнение каналов паром) и образование тонкой пленки раствора на поверхности нагрева.

Увеличение значения $n_{ц}$ более 0,16 приводит к значительному увеличению зоны конвективного теплообмена и уменьшению зоны пузырькового кипения, что в свою очередь приводит к уменьшению интенсивности переноса тепла.

Как видно из проведенного анализа работы греющей камеры ВА для максимальной интенсификации процесса выпаривания необходимо, чтобы кратность движения раствора по контуру была равна 0,15.

Литература

1. Фокин В.С., Кошельник В.М., Кошельник А.В., Збараз Л.И, Данилов Д.Ю. Методика определения паросодержания смеси на выходе из пластинчатого испарителя системы теплоснабжения //Коммунальное хозяйство городов, ИТС, выпуск 47. Киев «Техника», 2003, С. 168–171.
2. Головченко О.А., Фокин В.С., Марченко Л.Н., Аксельрод Л.С. К расчету размеров зоны развитого кипения в выпарных аппаратах нормализованной конструкции //Химическое машиностроение. Выпуск 77, М., НийХиммаш, 1977, С. 36–40.
3. Нечипоренко Д.И., Фокин В.С., Павлова В.Г., Гладкий В.Н. Исследование процессов кипения растворов в стекающей пленке трубчатых и пластинчатых греющих камер //Східно-Європейський журнал передових технологій.– Харків: Технологічний центр, 2006. – № 20, т.2, С. 80–82.

Bibliography (transliterated)

1. Fokin V.S., Koshelnik V.M., Koshelnik A.V., Zbaraz L.I, Danilov D.Yu. Metodika opredeleniya parosoderzhaniya smesi na vyihode iz plastinchatogo isparitelya sistemyi teplosnabzheniya Kommunalnoe hozyaystvo gorodov, ITS, vyipusk 47. Kiev «Tehnika», 2003, p. 168–171.
2. Golovchenko O.A., Fokin V.S., Marchenko L.N., Akselrod L.S. K raschetu razmerov zonyi razvitogo kipeniya v vyiparnyih apparatah normalizovannoy konstruksii Himicheskoe mashinostroenie. Vyipusk 77, M., NiiHimmash, 1977, p. 36–40.
3. Nechiporenko D.I., Fokin V.S., Pavlova V.G., Gladkiy V.N. Issledovanie protsessov kipeniya rastvorov v stekayuschey plenke trubchatyih i plastinchatyih greyuschih kamer Shidno-Evropeyskiy zhurnal peredovih tehnologiy.– Harkiv: Tehnologichniy tsentr, 2006. – # 20, t.2, p. 80–82.

УДК 66.074:661

Фокін В.С., Данилов Д.Ю., Нечипоренко Д.І.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КИПІННЯ РОЗЧИНУ
У ЩІЛИННИХ КАНАЛАХ ГРІЮЧОЇ КАМЕРИ ВИПАРНОГО АПАРАТУ**

Розглянуті питання, що пов'язані з дослідженнями процесу кипіння розчину у щільових каналах гріючої камери випарного апарату при різних режимах його роботи. Результати, які було отримано, дозволяють видавати рекомендації по ефективним режимам роботи випарних апаратів, а також встановити шляхи інтенсифікації їх роботи.

УДК 661.53:66.048.8

Бабіченко А.К., Гошинський В.І, Пирсенкова Є.А.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕПЛООБМІНУ ПРИ КОНДЕНСАЦІЇ АМІАКУ З ЦИРКУЛЯЦІЙНОГО ГАЗУ У ВИПАРНИКАХ ВЕЛИКОТОНАЖНИХ АГРЕГАТИВ СИНТЕЗУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Вступ і постановка задачі досліджень. Найважливішим продуктом хімічної промисловості, зокрема у виробництві мінеральних добрив, є синтетичний аміак. Базовими агрегатами для виробництва аміаку, як в Україні так і в Росії, є великотоннажні агрегати синтезу серії АМ–1360, сім з яких експлуатуються в Україні [1].

В агрегатах синтезу аміаку остаточне добування цільового продукту здійснюється шляхом конденсації його при охолодженні циркуляційного газу у двох кожухотрубних з U-подібними теплообмінними трубками випарниках зануреного типу, включених у цикли двох водоаміачних абсорбційних (АХУ) і аміачної турбокомпресорної (АТК) холодильних систем. Циркуляційний газ з парою аміаку охолоджується у внутрішньому трубному просторі до температури не вище 5 °С за рахунок аміаку, що кипить у міжтрубному просторі випарників, при температурі не вище – 10 °С. Газоподібний аміак з міжтрубного простору випарників прямує в АХУ і АТК, де він скраплюється і подається знову до випарників.

Забезпечення заданої температури, охолодження циркуляційного газу вирішується, як відомо, тепловим розрахунком випарника, одна з основних задач якого пов'язана з визначенням поверхні і коефіцієнту теплопередачі K . Останній встановлюється коефіцієнтами тепловіддачі $\alpha_{\text{ВН}}$ з боку киплячого холодоагенту, $\alpha_{\text{АІ}}$ з боку циркуляційного газу і термічними опорами забруднень R_3 та стінок металевих труб R_T і визначається за формулою:

$$K = 1 / \left(\frac{1}{\alpha_{\text{ВН}}} + R_3 + R_T + \frac{1}{\alpha_{\text{АІ}}} \right). \quad (1)$$

Процес тепловіддачі з боку аміаку у зоні розвиненого бульбашкового кипіння на зовнішній поверхні пучків труб в області помірних навантажень достатньо вивчено у літературі [2] і рекомендована добре апробована в практичних умовах формула для розрахунку коефіцієнту $\alpha_{\text{АІ}}$ [Вт/м²К]

$$\alpha_{\text{АІ}} = 2,2 q_F^{0,7} P^{0,21}, \quad (2)$$

де q_F – питомий тепловий потік, Вт/м²; P – тиск кипіння, бар.

Рівняння (2) справедливе в діапазонах температури кипіння (-40 ÷ 20 °С) і тепловому потоці 600 ÷ 72000 Вт/м².

Значно складніше становить вирішення задачі визначення коефіцієнту $\alpha_{\text{АІ}}$, що обумовлено конденсацією аміаку під підвищеним тиском (23 ÷ 25 МПа) за наявності великої кількості інертів (аргон, азот, водень, метан) до 90 % об. У загально відомій літе-

ратурі [3,4] розглянуто теплообмін у випадку конденсації парогазової суміші водяної пари з інертами (гелій, повітря, фреон-12), що турбулентно протікає у трубі. Отримані критеріальні залежності справедливі лише для невеликих тисків (130 кПа) і за наявності малої кількості інертів (до 1 % об.). Тому при проектуванні випарників використовувалось критеріальне дещо перетворене рівняння Краусольда без урахування конденсації [5]:

$$\alpha_{BH} = AW_{TP}^{0,8} d_{BH}^{-0,2}, \quad (3)$$

де A – коефіцієнт, що залежить від теплофізичних властивостей газу; W_{TP} – вагова швидкість газу у внутрішньому трубному просторі на одиницю поверхні, кг/м²с; d_{BH} – внутрішній діаметр труб, м.

Проте, наявність великої кількості інертів, як свідчать теоретичні положення [3], призводить до зниження швидкості конденсації та утруднює доступ пари аміаку до цієї поверхні. Отже, величина термічного опору у силу вище сказаного буде дещо більшою і явно характеризується значно складнішою функцією:

$$1/\alpha'_{BH} = R_{BH} + 1/\alpha_{BH}, \quad (4)$$

де R_{BH} – додатковий термічний опір.

Результати досліджень. Для перевірки цього твердження були проведені експериментальні дослідження в промислових умовах, окремі результати яких представлені у табл. 1.

При цьому, розрахунок величини теплового потоку \hat{O} , середньої витрати аміачного конденсату M_{CK} здійснювався за алгоритмом наведеним в роботі [6], а коефіцієнт теплопередачі визначався за рівнянням:

$$K = \hat{O} / F \Delta t_{CP}, \quad (5)$$

де $F = 520 \text{ м}^2$ – поверхня теплообміну; Δt_{CP} – середньологарифмічна різниця температур, °С.

Порівняння значень коефіцієнту K , наведених у табл. 1, і проектною свідчить, що у реальних умовах коефіцієнт теплопередачі в середньому у 1,5 рази менше. Цим здебільшого обумовлена і менша величина теплового потоку по відношенню до проектного значення 96,28 (6,28 мВт). Отримані розрахункові показники засвідчують, що між загальним коефіцієнтом термічного опору $\sum R$ і середньою витратою аміачного конденсату існує не випадкова залежність (див. рис. 1), вигляд якої встановлювався за допомогою пакета Statistika.

$$\sum R = (256,64 - 9,40232M_{CK} + 41,66742M_{CK}^2)10^{-6}, \quad (6)$$

де $(R_3 + R_T) = 256,64 * 10^{-6} \text{ м}^2\text{К/Вт}$, а $R_{BH} = (-9,40232M_{CK} + 41,66742M_{CK}^2)10^{-6} \text{ м}^2\text{К/Вт}$.

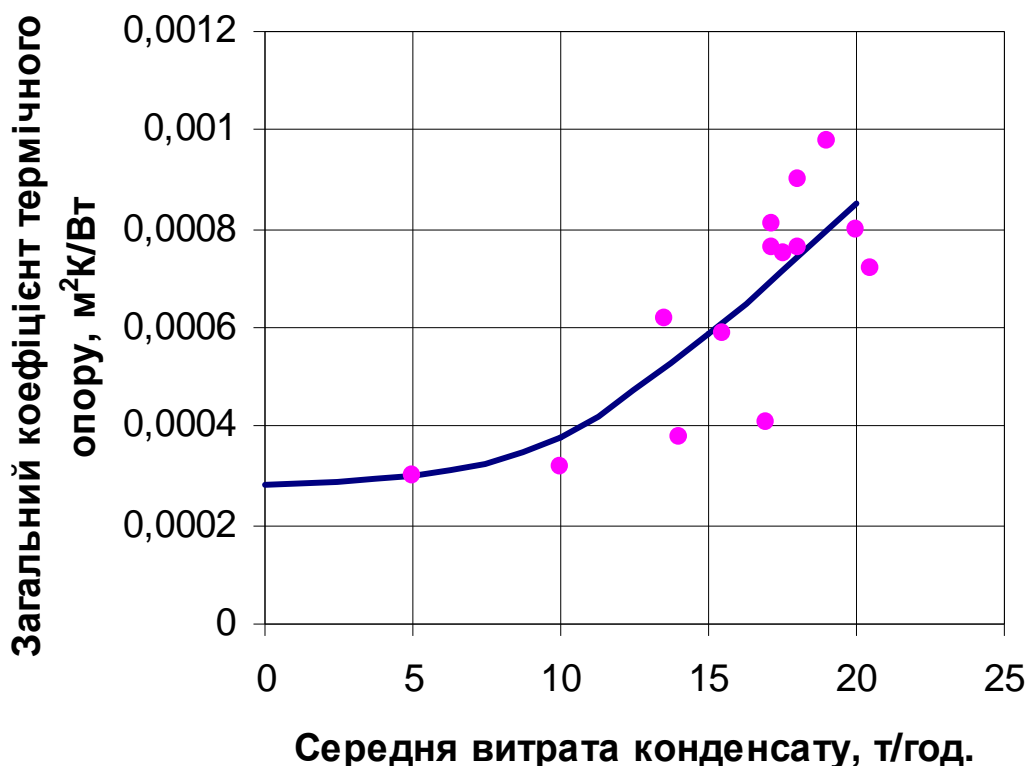


Рисунок 1 – Залежність загального коефіцієнту термічного опору від кількості сконденсованого аміаку

Коефіцієнт кореляції склав 0,78, а середньоквадратичне відхилення розрахункового значення відносно експериментального не перевищує 10^{-4} м²К/Вт. Перевірка на адекватність по критерію Фішера довела, що дисперсії залишкова і відносно середнього відрізняються не випадково, а похибка апроксимації не перевищує 10 %.

Вирішуючи спільно рівняння (3,4 і 6) отримаємо скореговане рівняння Краусольда для розрахунку α'_{BH} при конденсації аміаку в умовах підвищеного складу інертів під тиском понад 20 МПа:

$$\alpha'_{Ai} = \frac{AW_{TP}^{0,8} d^{-0,2}}{1 + (1,66742M_{CK}^2 - 9,40232M_{CK})10^{-6} * AW_{TP}^{0,8} d_{BH}^{-0,2}} \quad (7)$$

Висновки. Таким чином, використання отриманого рівняння в процесі проектування такого типу апаратів дозволить запобігти неточності при розрахунках коефіцієнтів теплопередачі і забезпечити заданий розподіл температур циркуляційного газу, а також проводити математичне моделювання для вирішення задач оптимального управління, зокрема, в процесі дренажу флегми з випарника. Крім того, такий підхід сприяв і визначенню реальних показників величини термічного опору забруднень і стінок труб.

Література

1. Митронов А.П., Овсиенко П.В., Топчий В.А. Перспективы эксплуатации агрегатов производства аммиака в Украине // Хімічна промисловість України. – 2000. – №1 – с. 25–29.
2. Холодильные машины: Учебн. для студентов вузов по специальности «Техника и физика низких температур» / А.В. Бараненко, Н.Х. Бухарин, В.Н. Пекарев и др. / Под общ. ред. Л.С. Тимофеевского – СПб.: Политехника, 1997. – 922 с.
3. Тананайко Ю.М., Воронцов Е.Г. Методы расчета и исследования пленочных процессов. – К.: «Техніка» 1975. – 311 с.
4. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: Учебное пособие для вузов / Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А./ Под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
5. Бабиченко А.К., Тошинский В.И., Красников И.Л. и др. Идентификация и математическое моделирование испарителя абсорбционной холодильной установки агрегата синтеза аммиака // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 2000. – №78. – с. 62–64.

Bibliography (transliterated)

1. Mitronov A.P., Ovsienko P.V., Topchiy V.A. Perspektiviyi ekspluatatsii agregatov proizvodstva ammiaka v Ukraine HImIchna promislovIst UkraYini. – 2000. – #1 – p. 25–29.
2. Holodilnyie mashinyi: Uchebn. dlya studentov vuzov po spetsialnosti «Tehni-ka i fizika nizkih temperatur» A.V. Baranenko, N.H. Buharin, V.N. Pekarev i dr. Pod obsch. red. L.S. Timofeevskogo – SPb.: Politehnika, 1997. – 922 p.
3. Tananayko Yu.M., Vorontsov E.G. Metodyi rascheta i issledovaniya plenochnyih protsessov. – K.: «TehnIka» 1975. – 311 p.
4. Primeryi i zadachi po kursu protsessov i apparatov himicheskoy tehnologii: Uchebnoe posobie dlya vuzov Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Pod red. P.G. Romankova. – L.: Himiya, 1987. – 576 p.
5. Babichenko A.K., Toshinskiy V.I., Krasnikov I.L. i dr. Identifikatsiya i matematicheskoe modelirovanie isparitelya absorbtсионной holodilnoy ustanovki agre-gata sinteza ammiaka Vestnik Harkovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta. – 2000. – #78. – p. 62–64.

УДК 661.53:66.048.8

Бабиченко А.К., Тошинский В.И., Пырсенкова Е.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ
АММИАКА ИЗ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ГАЗА
В ИСПАРИТЕЛЯХ КРУПНОТОННАЖНЫХ АГРЕГАТОВ СИНТЕЗА**

Представлены результаты исследований процесса теплообмена в испарителях блока вторичной конденсации. Получено уточненное уравнение Краусольда для расчета коэффициента теплоотдачи со стороны циркуляционного газа, учитывающее интенсивность процесса конденсации аммиака.

Ульєв Л.М.

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ЛАМИНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ В СООСНОМ КОНИЧЕСКОМ КАНАЛЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Введение

В монографии [1] автором получены решения задач стационарного ламинарного течения вязких несжимаемых жидкостей в соосных конических каналах. В частности, решения задачи ламинарного течения в соосном коническом диффузоре переменной ширины (рис. 1), которое в размерном виде записывается, как:

$$V = \frac{6Q \{ [h_0 + b(R - R_0)]X - X^2 \}}{\pi \sin \alpha \left\{ 2 [h_0 + b(R - R_0)]^3 R - [h_0 + b(R - R_0)]^4 \operatorname{ctg} \alpha \right\}}, \quad (1)$$

$$\bar{V}(R) = \frac{Q}{\pi [h_0 + b(R - R_0)] \left\{ 2R_0 \sin \alpha - [h_0 + b(R - R_0)] \cos \alpha \right\}}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta P = & \frac{6\mu Q}{\pi h_0^3 (1 - b\xi_0) \sin \alpha} \left\{ \frac{(b \operatorname{ctg} \alpha - 2)^2}{4(1 - b\xi_0)^2} \ln \frac{(2\xi_0 - \operatorname{ctg} \alpha) \tilde{h}(\xi)}{2\xi_1 - \tilde{h}(\xi) \operatorname{ctg} \alpha} + \right. \\ & \left. + \frac{b(\xi - \xi_0)}{2\tilde{h}(\xi)} \left[\frac{2 - b \operatorname{ctg} \alpha}{1 - b\xi_0} + \frac{1 + \tilde{h}(\xi)}{\tilde{h}(\xi)} \right] \right\} + \\ & + \frac{\rho Q^2}{2\pi^2 h_0^2 (2R_0 \sin \alpha - h_0 \cos \alpha)^2} \times \left\{ 1 - \left[\frac{2\xi_0 - \operatorname{ctg} \alpha}{\tilde{h}(\xi_1) [\xi_1 (2 - b \operatorname{ctg} \alpha) + (b\xi_0 - 1) \operatorname{ctg} \alpha]} \right]^2 \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где $\tilde{h}(\xi) = 1 + b(\xi - \xi_0)$ – изменение безразмерной ширины канала вдоль безразмерной радиальной координаты ξ , которая определяется из функции, определяющей изменение ширины канала вдоль течения:

$$h(R) = h_0 + b(R - R_0), \quad (4)$$

и безразмерных координат:

$$\xi = \frac{R}{h_0}; \quad \chi = \frac{X}{h_0}, \quad (5)$$

R и X – радиальная и поперечная биконические координаты [1], h_0 – ширина канала на его входе, т.е. при $R = R_0$.

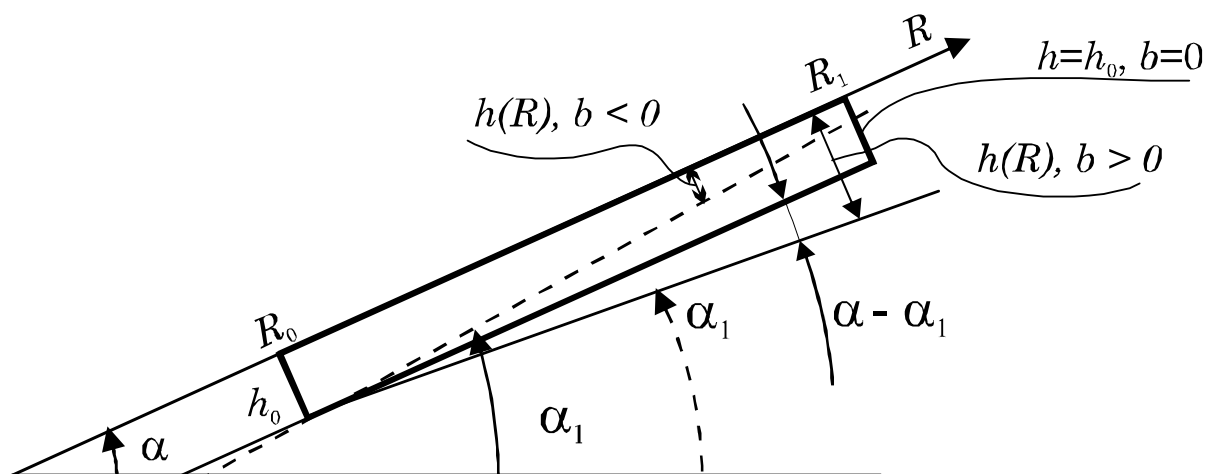


Рисунок 1 – Продольный разрез соосного конического диффузора с линейно изменяющейся шириной канала вдоль течения: $h(R)$ – ширина канала; b – коэффициент, определяющий линейную зависимость $h(R)$; h_0 – ширина канала на входе в него; R, R_0, R_1 – текущая радиальная координата, радиальная координата входа в канал и выхода из него; α – полуугол раскрытия внешней конической поверхности; α_1 – внутренней

В том случае, когда конические границы канала раскрываются в одну сторону, параметр b является тангенсом разности полууглов раскрытия внешней и внутренней границ канала (рис. 1), т.е.

$$b = \operatorname{tg}(\alpha - \alpha_1). \quad (6)$$

При анализе решений гидродинамических задач, в монографии [1], мы проверили выполнение предельных переходов от решений, найденных с более детальным учетом физических явлений к решениям, полученным в более простой постановке. Там также мы видели хорошее совпадение некоррелируемых решений одних и тех же задач, что говорит как о внутренней согласованности математических моделей, так и о большой достоверности найденных решений [2].

Сравнение с экспериментом

Однако математические решения прикладных задач обладают серьезной спецификой. Математическая модель реального объекта никогда не может быть полностью адекватна действительности, поскольку при ее составлении используются те или иные соглашения и приближения. Поэтому решающим средством контроля правдоподобности теоретических результатов является их сравнение с физическим экспериментом.

В настоящей работе проведем сравнение некоторых ранее полученных результатов с экспериментальными данными, опубликованными в научной литературе.

В работах [3, 4] авторы приводят результаты измерения перепада давления при ламинарном течении неньютоновских жидкостей в соосных конических диффузорах различной геометрии. Используемые в эксперименте жидкости идентифицировались по эффективной вязкости [5] во входном сечении канала:

$$\mu_{\text{эф}} = \frac{A}{\dot{\gamma}^m}, \quad (7)$$

где A и m параметры, определяемые по данным реологических исследований, и составляющие значения в рассматриваемых экспериментах: $A = 0.131$, $m = 0.3$.

Значение скорости сдвига на границе канала $\dot{\gamma}$ для входного сечения определялось соотношением [4]

$$\dot{\gamma} = \frac{2Q(n+2)}{\pi(r_2^2 - r_1^2)(r_2 - r_1)}, \quad (8)$$

где $n = 0.71$ – индекс течения, r_1 и r_2 – радиусы границ канала во входном сечении канала плоскостью, перпендикулярной оси канала (рис. 2).

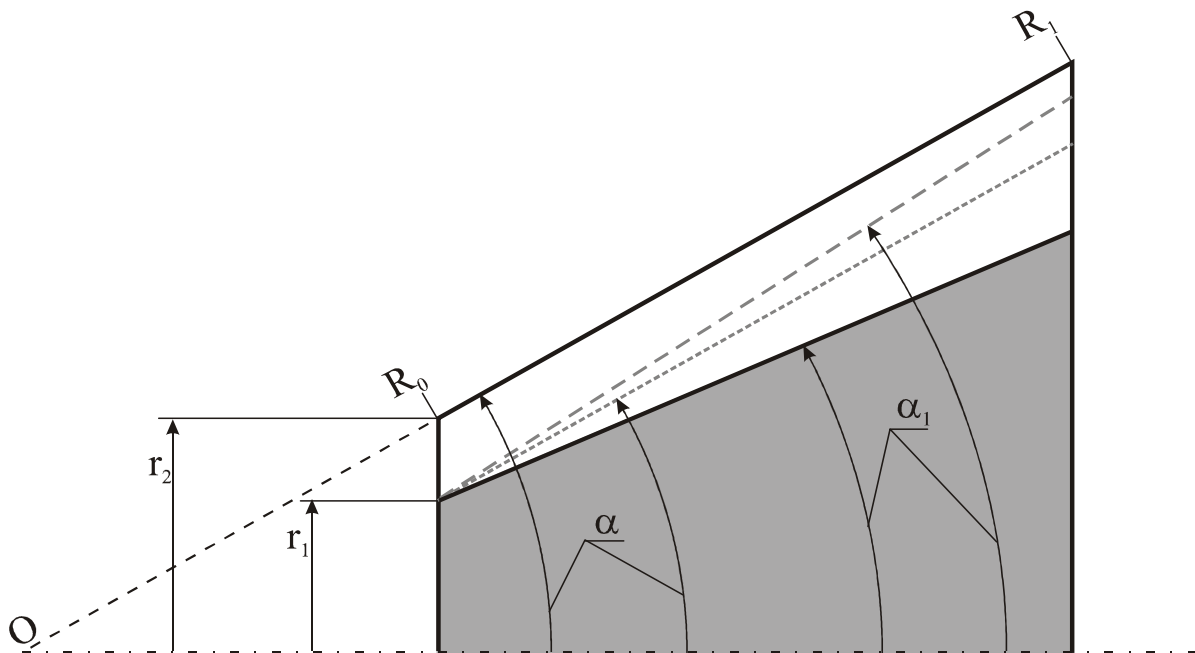


Рисунок 2 – Геометрические параметры экспериментальных соосных конических каналов
 O – вершина внешней конической поверхности; r_1 , r_2 – радиусы границ канала в его сечении плоскостью, перпендикулярной оси поверхностей; R_0 , R_1 – радиальные координаты входа в канал и выхода из него в биконической системы координат; α – полуугол раскрытия внешней конической поверхности; α_1 – полуугол раскрытия внутренней конической поверхности

Следует отметить, что данные, приведенные авторами в работах [3, 4], являются уникальными. Более качественных результатов экспериментальных исследований ламинарного изотермического течения в соосных конических каналах в научной литературе нет. Физическое моделирование течения в работах [3, 4] выполнено в каналах, образованных поверхностью внешнего конуса с углом конусности, равным $2\alpha = 58.13^\circ$ (рис. 2), и поверхностями внутренних конусов с различными углами конусности.

Для сравнения результатов, полученных в диссертации, с экспериментальными данными определим среднюю по длине канала эффективную вязкость жидкости, текущей в канале:

$$\bar{\mu}_{\text{эф}} = \frac{1}{R_1 - R_0} \int_{R_0}^{R_1} \mu_{\text{эф}} dR = \frac{A \left(\frac{\pi}{5.42Q} \right)^m}{R_1 - R_0} \int_{R_0}^{R_1} [r_2^2(R) - r_1^2(R)]^m [r_2(R) - r_1(R)]^m dR, \quad (9)$$

которую мы будем использовать для числа Рейнольдса, определенного в [1] выражением:

$$\text{Re} = \frac{\rho h_0 V_0}{\mu}, \quad (10)$$

где V_0 – скорость средняя по площади поверхности поперечного сечения входа в канал координатной поверхностью, определенная выражением:

$$V_0 = \frac{Q}{\pi h_0 (2R_0 \sin \alpha - h_0 \cos \alpha)}.$$

В работах [3, 4] использовалось число Рейнольдса, определенное на входе в канал:

$$\text{Re}_{\bar{u}} = \frac{2Q\rho}{\pi(r_1 + r_2)\mu_{\text{эф}}}. \quad (11)$$

Второй член в (3) можно выразить через число Рейнольдса (10). Далее учитывая, что $h_0 = (r_2 - r_1)/\cos \alpha$, а $R_0 = r_2/\sin \alpha$, получим связь между числами Рейнольдса, определенными по (10) с учетом (9) и по (11):

$$\text{Re}_{\bar{u}} = 2 \text{Re} \frac{\bar{\mu}_{\text{эф}}}{\mu_{\text{эф}}}, \quad (12)$$

Полученное соотношение (12) позволяет сравнить результаты экспериментов [3, 4] с расчетными данными для условий экспериментов.

При течении в диффузоре с разностью полууглов раскрытия $\alpha - \alpha_1 = -0.77^\circ$, т.е. в канале с уменьшающейся шириной вдоль течения, наибольшее отклонение перепада давления, рассчитанного по (3), от экспериментального $\sim 13\%$, наблюдается при малых числах Рейнольдса $\text{Re}_{\bar{u}}$ в диапазоне их изменения 22.5–30 (рис. 3). Во всем остальном диапазоне изменения чисел Рейнольдса отклонение расчетных и экспериментальных значений не превосходит 5%.

При течении в диффузоре с разностью полууглов раскрытия $\alpha - \alpha_1 = -3.95^\circ$ наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными (рис. 3).

В случае течения в диффузоре с увеличивающейся шириной вдоль течения $\alpha - \alpha_1 = 2.9^\circ$ (рис. 2) также наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и теоретических значений перепада давления в канале (рис. 3).

Следует заметить, что наибольшие отклонения расчетных данных от экспериментальных значений наблюдаются в случае с наибольшим разбросом экспериментальных данных (рис. 3).

Приведенные в диссертации решения позволяют более детально исследовать ламинарные течения, для которых получены экспериментальные данные. Соотношения (10.81) из [1] позволяют определить критическое значение числа Рейнольдса, вплоть до которого можно при расчете перепада давления пренебрегать его динамической составляющей с точностью до 4–5%.

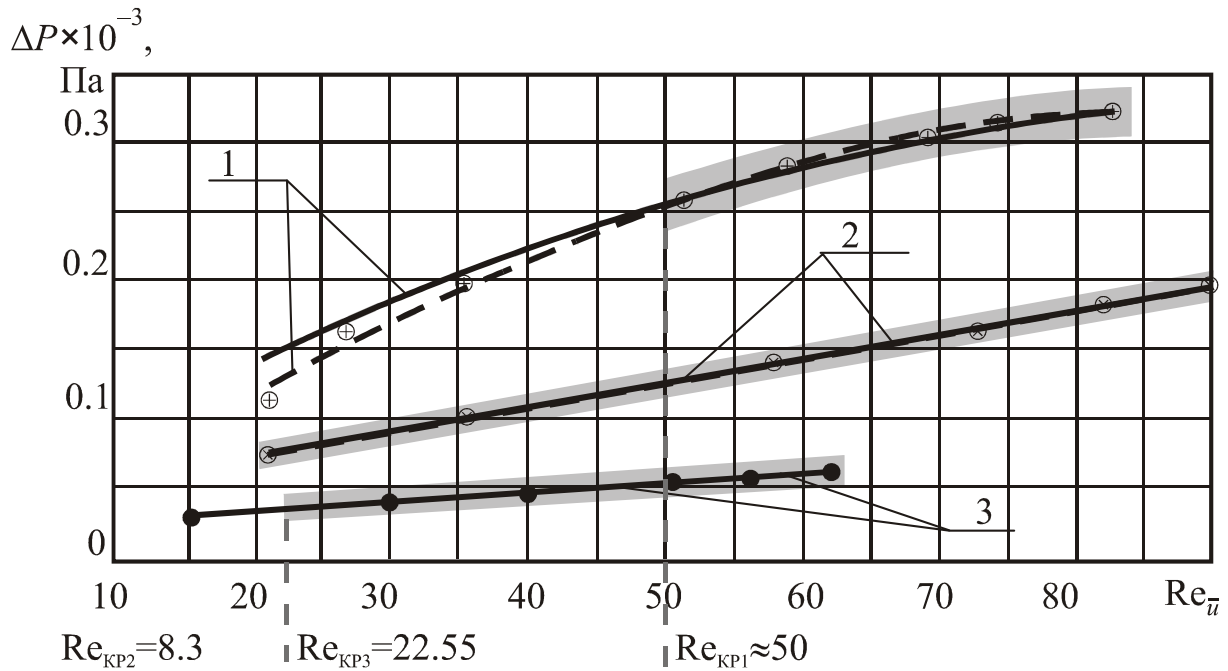


Рисунок 3 – Сравнение экспериментальных значений модуля перепада давления при ламинарном течении в соосном коническом канале с расчетными значениями

1 – течение в диффузоре при уменьшающейся ширине вдоль канала с параметрами $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha - \alpha_1 = -0.77^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0.19$ м; 2 – течение в диффузоре при уменьшающейся ширине вдоль канала с параметрами $\alpha - \alpha_1 = -3.95^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0.125$ м; 3 – течение в диффузоре при увеличивающейся ширине вдоль канала с параметрами $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha - \alpha_1 = 2.9^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м, $R_1 = 0.145$ м. Числа $Re_{кр}$ показывают значения чисел Re_{δ} , вплоть до которых расчет ΔP без учета инерционной силы не приведет к ошибке более, чем в 5%. Затемненные области кривых показывают диапазон изменения чисел Re_{δ} , в которых неучет инерционной составляющей при определении ΔP приведет к ошибке более, чем 5%

Для течения в диффузоре с уменьшающейся шириной вдоль течения при $\alpha - \alpha_1 = -0.77^\circ$ это значение составляет величину $Re_{\delta} \approx 50$. Для диффузора с $\alpha - \alpha_1 = -3.95^\circ$ влияние инерционных сил существенно во всем интервале изменения чисел Рейнольдса, поскольку критическое значение Re_{δ} равно 8.3 (рис. 3). Это связано с тем, что в диффузоре с $\alpha - \alpha_1 = -0.77^\circ$ относительная площадь поперечного сечения [1],

$$\tilde{s} = \frac{[1 + b(\xi - \xi_0)] \{2\xi - [1 + b(\xi - \xi_0)] \operatorname{ctg} \alpha\}}{2\xi_0 - \operatorname{ctg} \alpha} \quad (13)$$

вдоль канала меняется менее значительно, чем в диффузоре с $\alpha - \alpha_1 = -3.95^\circ$ (рис. 4), т.е. в первом случае величина конвективного ускорения будет меньше, чем во втором, а это означает, что инерционная составляющая будет давать существенный вклад в перепад давления в первом случае при больших числах Рейнольдса.

Действительно, при малых числах Re_{δ} распределение безразмерного давления в диффузоре с $\alpha - \alpha_1 = -0.77^\circ$ незначительно отличается от его диссипативной составляющей (рис. 5), а при $Re_{\delta} = 83.1$ отклонение составляет величину $\sim 4\%$.

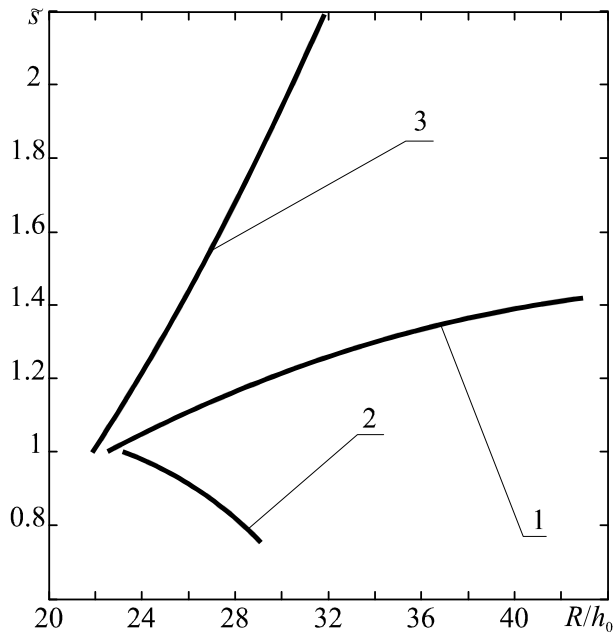


Рисунок 4 – Изменение безразмерной относительной площади поверхности поперечного сечения экспериментальных каналов вдоль течения

1 – течение в диффузоре при уменьшающейся ширине вдоль канала с параметрами $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha-\alpha_1 = -0.77^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0.19$ м; 2 – течение в диффузоре при уменьшающейся ширине вдоль канала с параметрами $\alpha-\alpha_1 = -3.95^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0.125$ м; 3 – течение в диффузоре при увеличивающейся ширине вдоль канала с параметрами $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha-\alpha_1 = 2.9^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0.145$ м

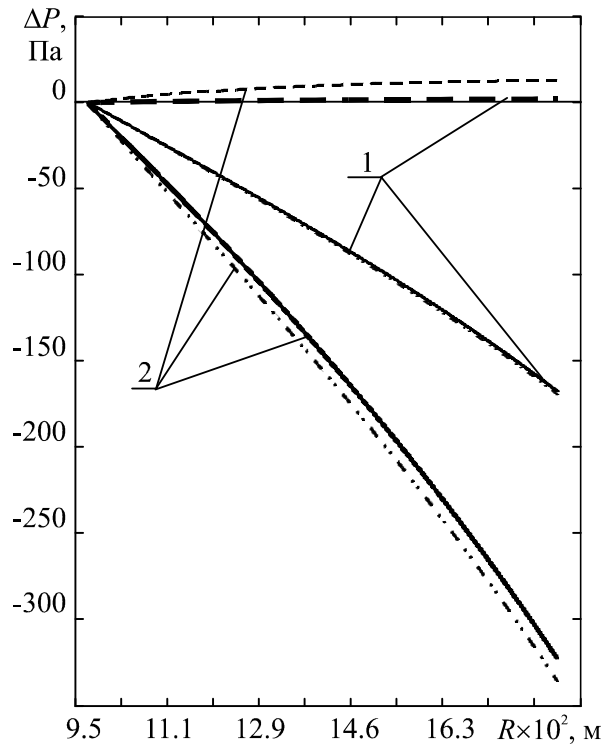


Рисунок 5 – Распределение перепада давления вдоль ламинарного течения в соосном коническом диффузоре с уменьшающейся шириной вдоль течения и параметрами: $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha-\alpha_1 = -0.77^\circ$, $R = 9.94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0.19$ м. 1 – течение с числом Рейнольдса $Re_{\bar{u}} = 22.5$, 2 – $Re_{\bar{u}} = 83.1$. Пунктирные линии – динамическая составляющая перепада давления; штрих-пунктирные – диссипативная составляющая перепада давления; сплошные линии – полный перепад давления

В диффузоре с $\alpha-\alpha_1 = -0.77^\circ$ площадь поверхности поперечного сечения растет вдоль течения (рис. 4), что приводит к положительному значению инерционной составляющей перепада давления (рис. 5), поэтому абсолютная составляющая давления в канале будет всегда меньше модуля его диссипативной компоненты.

В случае течения в диффузоре с разностью полууглов раскрытия $\alpha-\alpha_1 = -3.95^\circ$ площадь поверхности поперечного сечения уменьшается вдоль течения (рис. 4), из-за чего динамическая составляющая давления отрицательна (рис. 6), и поэтому абсолютная величина давления всегда больше модуля его диссипативной составляющей. Здесь при наименьших числах Рейнольдса ~ 20 модуль относительного отклонения давления от его диссипативной составляющей около 4 %, а при наибольших числах $Re_{\bar{u}}$ составляет значение ~ 14 %.

Площадь поверхности поперечного сечения в диффузоре с увеличивающейся шириной вдоль канала, т.е. при $\alpha-\alpha_1 = 2.9^\circ$, изменяется наиболее сильно в рассматриваемых случаях, и понятно, что увеличивается вдоль течения жидкости. Это приводит к положительной величине динамической составляющей давления, и поэтому модуль пе-

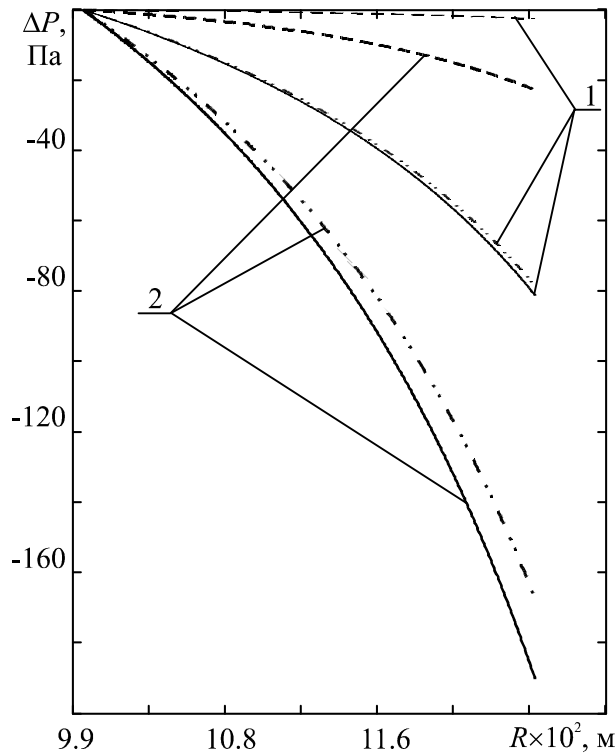


Рисунок 6 – Распределение перепада давления вдоль ламинарного течения в соосном коническом диффузоре с уменьшающейся шириной вдоль течения и параметрами: $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha - \alpha_1 = -3,95^\circ$, $R = 9,94 \times 10^{-2}$ м; $R_1 = 0,125$ м. 1 – течение с числом Рейнольдса $Re_{\bar{u}} = 22,02$, 2 – $Re_{\bar{u}} = 90,03$.

Пунктирные линии – динамическая составляющая перепада давления; штрих-пунктирные – диссипативная составляющая перепада давления; сплошные линии – полный перепад давления

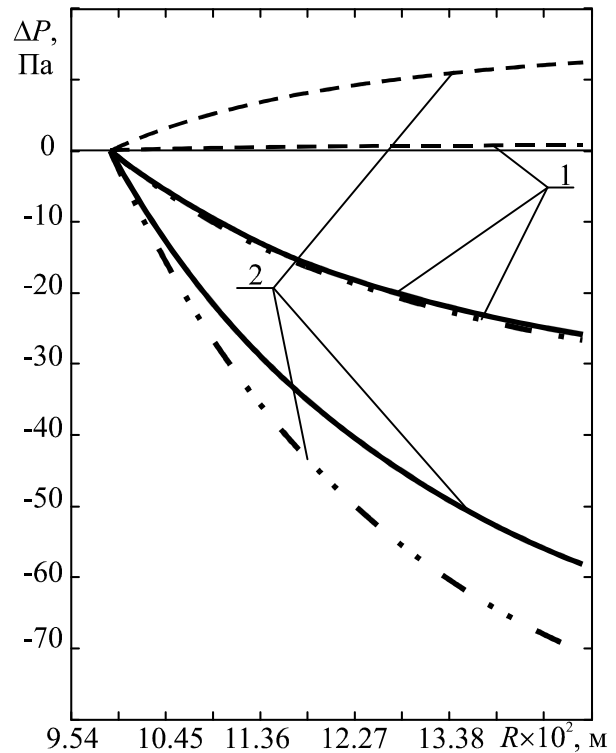


Рисунок 7 – Распределение перепада давления вдоль ламинарного течения в соосном коническом диффузоре с уменьшающейся шириной вдоль течения и параметрами: $2\alpha = 58,13^\circ$, $\alpha - \alpha_1 = 2,9^\circ$, $R = 9,94 \times 10^{-2}$ м, $R_1 = 0,145$ м. 1 – течение с числом Рейнольдса $Re_{\bar{u}} = 10,05$, 2 – $Re_{\bar{u}} = 62,7$.

Пунктирные линии – динамическая составляющая перепада давления; штрих-пунктирные – диссипативная составляющая перепада давления; сплошные линии – полный перепад давления

перепада давления всегда будет меньше его диссипативной части (рис. 7). Влияние инерционной силы на перепад давления, в данном случае, существенно практически во всем исследованном диапазоне чисел Рейнольдса (рис. 3). А выражение (10.81) из [1] дает здесь значение $Re_{\bar{u}} = 15,5$, т.е. в начале кривой на рисунке 3.

Заключение

В данной работе мы не только получили подтверждение адекватности решений, найденных в монографии [1] в достаточно широком диапазоне изменения чисел Рейнольдса и для различных геометрий канала, но показали, что с помощью аналитического решения можно провести более детальный анализ ламинарного течения в соосных конических каналах, включая и анализ экспериментальных результатов.

Обозначения: h – ширина соосного конического канала, м; P – давление на входе в канал и текущее давление, Па; Q – объемный расход жидкости, м³/с; R_0, R_1 – значения радиальных координат входа в соосный конический канал и выхода из него, м; V_0 – средняя по поперечному сечению размерная скорость на входе в канал, м/с; α – половина угла раскрытия конических поверхностей, образующих границы канала, рад; μ – коэффициент динамической вязкости жидкости, Па·с; ρ – плотность жидкости, кг/м³;

Литература

1. Ульев Л.М. Ламинарные течения в соосных конических каналах. Т. 1. / Под ред. Л.Л. Тovaжньянского. – Харьков. Изд-во НТУ "ХПИ". 2006. – 660 с.
2. Блехман И.И., Мышкис А.Д., Пановко Я.Г. Правдоподобность и доказательность в прикладной математике // Механика твердого тела. 1967. № 2. с. 196–202.
3. Яхно О.М., Кривошеев В.С., Кривошеев О.В. Особенности гидравлического расчета течений в конических кольцевых каналах // Вестник НТУ «КПИ», Машиностроение. Вып. 36. Т. 2. 1999. С. 369–375.
4. Яхно О.М., Матиега В.М., Кривошеев В.С. Гидродинамический начальный участок. – Черновцы, «Зелена Буковина». 2004. –144 с.
5. Смольский Б.М., Шульман З.П., Гориславец В.М. Реодинамика и теплообмен нелинейно-вязкопластичных материалов. – Минск: Наука и технология, 1970. – С. 448.

Bibliography (transliterated)

1. Ulev L.M. Laminarnyie techeniya v soosnyih konicheskikh kanalah. T. 1. Pod red. L.L. Tovazhnyanskogo. – Harkov. Izd-vo NTU "HPI". 2006. – 660 p.
2. Blehman I.I., Myishkis A.D., Panovko Ya.G. Pravdopodobnost i dokazatel'nost v prikladnoy matematike Mehanika tverdogo tela. 1967. # 2. p. 196–202.
3. Yahno O.M., Krivosheev V.S., Krivosheev O.V. Osobennosti gidravlicheskogo rascheta techeniy v konicheskikh koltsevyih kanalah Vestnik NTU «KPI», Mashino-stroenie. Vyip. 36. T. 2. 1999. p. 369–375.
4. Yahno O.M., Matiega V.M., Krivosheev V.S. Hidrodinamicheskii nachalnyiy uchastok. – Chernovtsy, «Zelena Bukovina». 2004. –144 p.
5. Smolskiy B.M., Shulman Z.P., Gorislavets V.M. Reodinamika i teploobmen nelineyno-vyazkoplastichnyih materialov. – Minsk: Nauka i tehnologiya, 1970. – p. 448.

УДК 532.5; 678.027

Ульєв Л.М.

ПОРІВНЯННЯ АНАЛІТИЧНОГО РІШЕННЯ ЗАДАЧІ ЛАМІНАРНОЇ ТЕЧІЇ РІДИНИ В СПІВВІСНОМУ КОНІЧНОМУ КАНАЛІ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ

У даній роботі ми не тільки одержали підтвердження адекватності аналітичних рішень які знайдено у монографії [1] у досить широкому діапазоні зміни чисел Рейнольдса й для різних геометрій каналу, але також показали, що за допомогою аналітично-

го рішення можна провести більш детальний аналіз ламінарної течії рідини в співвісних конічних каналах, включаючи й аналіз експериментальних даних.

УДК: 623.4.01

Маренко Г.Н.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ
ТЕХНИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ БРОНЕТЕХНИКИ
НА ЭТАПЕ ХРАНЕНИЯ**

Академии внутренних войск МВД Украины

Хранение является одним из периодов эксплуатации жизненного цикла БТТ, при котором бронетанковая техника не используется по назначению в течение определенного времени, однако в этот период постоянная боеготовность поддерживается путем способов и средств защиты от воздействия факторов внешней среды и комплекса организационно-технических мероприятий.

Такой комплекс, как правило, включает:

- постановку на хранение, обслуживание в процессе хранения согласно установленным срокам;
- контроль технического состояния и качества проводимых работ; принятие мер по устранению обнаруженных недостатков;
- создание условий для обеспечения качественного хранения и обслуживания техники.

При постановке на хранение машины могут быть законсервированы двумя методами:

1. без герметизации;
2. с герметизацией и использованием влагопоглотителя.

Машины длительного хранения с закрытыми бронекорпусами ставятся на хранение в хранилищах с герметизацией способом «получехол» или «заклейка». В остальных случаях машины длительного хранения содержатся на открытых площадках или под навесом, загерметизированным способом «кокон».

Опыт хранения техники [5] свидетельствует о необходимости обеспечения длительного хранения на основе автоматизированных средств, в частности автоматизированной системы контроля и управления параметрами воздуха, вместе с высоконапорной установкой осушения воздуха, которыми обеспечиваются технологические линии группового хранения БТВТ.

Потребные затраты на обеспечение сохраняемости при длительном хранении чрезмерно велики. Именно в этой связи весьма важным представляется прогнозирование уровня сохраняемости на разных временных этапах, что и определяет рациональные сроки хранения.

Обеспечить сохраняемость объектов бронетехники, насыщенных сложными устройствами, системами, комплексами, узлами и агрегатами, возможно лишь на основе внедрения перспективных технологий хранения, базирующихся на применении защитных средств – осушенного воздуха, инертных газов, вакуума. Известные технологии [5], базирующиеся на других способах менее эффективны.

Защитные среды выбираются в зависимости от назначения объекта, конструктивного исполнения и габаритов.

Для крупногабаритных объектов к которым относятся танки, БМП и БТР наиболее перспективной является технология с применением осушенного воздуха (влажность 40–60 %).

Технически применения автоматизированных комплексов для этих объектов не представляет трудностей.

Объекты БТТ относятся к сложным техническим системам, поэтому и исследования по надежности этих машин должны проводиться с учетом того, что в них присутствуют механические и радио-электронные системы, узлы и агрегаты.

Имеющиеся довольно обширные и многолетние исследования надежности танков, БМП, БТР и тягачей, связаны с их функционированием, благодаря чему имеются достаточно достоверные данные о надежности при совершении марша, надежности функционирования СУО в целом и отдельных ее элементов, надежности двигателя и его подсистем.

В тоже время отсутствуют данные о сохраняемости машин при сроках хранения более 10 лет.

Применительно к элементной базе и РЭА имеются обширные исследования по надежности и ее обеспечению в процессе эксплуатации [3,8,9,10]. Причем можно сказать, что на современном этапе путем достижения совершенного уровня технологии надежность РЭА уже не вызывает принципиальных проблем, поскольку сроки службы элементной базы в несколько раз превосходят периоды морального старения и этапов миниатюризации аппаратуры.

С другой стороны, механические системы, особенно элементы находящиеся в напряженном или напряженно-деформированном состоянии характеризуются практически полным отсутствием данных как о допустимых пределах изменения их свойств и характеристик, так и интенсивности этих изменений.

Объекты ВВТ находящиеся на хранении с точки зрения ТО следует отнести к техническим системам с резервом времени. Имеется ряд работ, посвященных резерву времени при проведении ТО [1,2,3,4,5,8]. Наиболее полно исследованы вопросы использования резервов времени при восстановлении работоспособности систем, а также вопросы комплексного использования различных видов избыточности при решении задач оценки и прогнозирования показателей надежности [4,9,10,11].

Однако, известные модели ТО не в полной мере учитывают все многообразие эксплуатационных факторов: режимы эксплуатации, условия, методы резервирования, характеристики контроля технического состояния.

В работах [12,13] решена задача влияния режима эксплуатации на интенсивность истощения остаточного ресурса авиационного двигателя. Однако, двигатель является неремонтируемым объектом в войсковых условиях, поэтому в этих работах влияние ТО не рассматривается.

В тоже время при хранении техники не всегда существующими методами контроля технического состояния, возможно, обнаружить потенциально неисправный элемент. Таким образом, считая объект по результатам контроля технического состояния исправным, при вводе в эксплуатацию может произойти отказ, поскольку на самом деле имеется неисправный элемент.

С другой стороны, существует проблема определения причины отказа, т.е. в результате изменений наступивших при хранении. По-видимому, решить эту задачу возможно путем сравнения количества и номенклатуры отказов новых машин и после длительного хранения. Кроме этого, анализ такого сравнения должен приводить к измене-

нию в контроле технического состояния и объемах ТО и работах при вводе в эксплуатацию.

Оценка сохраняемости объектов ВВТ проводится на этапах разработки и серийного производства расчетными, расчетно-экспериментальными и экспериментальными методами.

При оценке сохраняемости экспериментальным методом по статистическим данным приемных испытаний показателями сохраняемости являются [14]:

- средний срок хранения или математическое ожидание срока хранения;
- срок хранения;
- назначенный срок хранения.

При оценке сохраняемости расчетно-экспериментальным методом разрабатывается структурно-функциональная схема сохраняемости объекта, определяется вероятностное уравнение сохраняемости, после чего на основе экспериментальных данных определяются численные значения неизвестных коэффициентов и расчетных показателей, а также данные о климатических условиях.

При реализации такого подхода показателями сохраняемости являются:

- средний срок хранения – основной показатель и дополнительные;
- вероятность сохранения работоспособности;
- коэффициент сохраняемости;
- стоимость разработки, изготовления и использования средств хранения.

К расчетным методам оценки сохраняемости относятся методы оценки по результатам испытаний аналогов и методы основанные на математических моделях.

Показателями оценки сохраняемости при использовании расчетного метода могут быть приведенные показатели, а также комплексный (один или более) показатель сохраняемости, причем задача решается для условия $R_{компл} \geq [R_{компл}^{min}]$.

Обзор и анализ известных работ показывает, что в настоящее время для задач хранения применяются расчетный и расчетно-экспериментальный методы, что обусловлено трудностями построения модели с учетом возраста машины. Однако, именно математическое моделирование представляется наиболее предпочтительным с практической точки зрения, что ставит научную задачу разработки модели хранения как этапа эксплуатации машины с учетом ее возраста.

При этом для обобщенных оценок остаются привлекательными и комплексные показатели, такие как коэффициент технического использования. Его модификации для анализа эксплуатации на этапе хранения и посвящена статья.

Коэффициент технического использования ($K_{ТИ}$) позволяет сопоставить среднее время (математическое ожидание) T функционирования изделия по назначению к общему времени жизни [4];

$$K_{ТИ} = \frac{\bar{T}}{\bar{T} + \tau_p + \tau_e + \tau_{xp}}, \quad (1)$$

где $\tau_p; \tau_e, \tau_{xp}$ – время ремонта, восстановления и хранения.

Интервалы времени $\tau_p; \tau_e, \tau_{xp}$ соответствуют состоянию объекта, когда он не функционирует по назначению. С учетом этого запишем:

$$T_{H\Phi} = \tau_p + \tau_e + \tau_{xp}. \quad (2)$$

Перепишем (1) в виде

$$K_{ТИ} = \frac{\bar{T}}{\bar{T} + \bar{T}_{H\Phi}} \quad (3)$$

или

$$\frac{\bar{T}}{K_{ТИ}} = \bar{T} + T_{H\Phi}, \quad (4)$$

откуда, разделив левую и правую части (4) на \bar{T} получим

$$\frac{1}{K_{ТИ}} = 1 + \frac{T_{H\Phi}}{\bar{T}}. \quad (5)$$

Выражение (5) показывает, что при $T_{H\Phi} = 0$ – т.е. идеальная машина, характеризующая отсутствием отказов и все время эксплуатируемая по назначению соответствует минимальному значению $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right) = 1$.

По мере увеличения отказов или времени хранения отношение $\left(\frac{T_{H\Phi}}{\bar{T}}\right)$ будет увеличиваться и при $T_{H\Phi} = \bar{T}$ значение $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right) = 2$, что соответствует случаю, когда время функционирования равно времени затрачиваемому на ремонт, восстановление и хранения. Дальнейший рост численного значения показателя $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right)$ не ограничен. Однако, с учетом особенностей для машин длительного хранения можно заключить, что время затрачиваемое на ремонт и восстановление приводе изделия в эксплуатацию зависит от времени хранения, то-есть

$$T_{P.B.} = (\tau_p + \tau_B) = 1(\tau_{XP}). \quad (6)$$

Тогда, перепишем (5) в виде

$$\frac{1}{K_{ТИ}} = 1 + \left[\frac{\tau_p + \tau_B + \tau_{XP}}{\bar{T}} \right] = 1 + \left[\frac{\tau_p + \tau_B}{\bar{T}} + \frac{\tau_{XP}}{\bar{T}} \right] = 1 + \left[\frac{T_{P.B.}(\tau_{XP}) + \tau_{XP}}{\bar{T}} \right]. \quad (7)$$

Таким образом, показатель $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right)$ является функцией времени хранения и среднего времени работы \bar{T} .

Из (7) видно, что численное значение $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right)$ определяется функцией $T_{P.B.}(\tau_{XP})$, которая может быть определена на основе экспериментальных данных о вводе в эксплуатацию после различных сроков хранения.

При линейном виде функции $T_{P.B.}(\tau_{XP})$ выражение (7) принимает вид:

$$\frac{1}{K_{ТИ}} = 1 + \left[\frac{A\tau_{XP} + B}{\bar{T}} + \frac{\tau_{XP}}{\bar{T}} \right] = 1 + \frac{(A+1)\tau_{XP} + B}{\bar{T}}. \quad (8)$$

При степенной зависимости

$$T_{P.B.} = A \cdot \tau_{XP}^n$$

и (7) соответственно запишется как

$$\frac{1}{K_{ТИ}} = 1 + \left[\frac{A \cdot \tau_{XP}^n}{\bar{T}} + \frac{\tau_{XP}}{\bar{T}} \right] = 1 + \left[\frac{A \cdot \tau_{XP}^n + \tau_{XP}}{\bar{T}} \right]. \quad (9)$$

При экспоненциальном законе $T_{P.B.} = \exp(A \cdot \tau_{XP})$, и (7) перепишем в виде:

$$\frac{1}{K_{ТИ}} = 1 + \left[\frac{e^{A \cdot \tau_{XP}}}{\bar{T}} + \frac{\tau_{XP}}{\bar{T}} \right] = 1 + \left[\frac{e^{A \cdot \tau_{XP}} + \tau_{XP}}{\bar{T}} \right]. \quad (10)$$

В общем случае время хранения может быть сколь угодно велико, при этом, чем больше отношение $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right)$ единицы, тем большее время затрачивается на ремонт и восстановление.

Таким образом, номенклатура запасных частей W как функция времени хранения и модифицированный коэффициент технического использования $\left(\frac{1}{K_{ТИ}}\right)$ определяют материальные и временные ресурсы, необходимые для ввода в эксплуатацию изделий после длительного хранения.

Литература

1. Буточнов А.Н., Креденцер Б.П. Влияние характеристик контроля на надежность систем с временной избыточностью. Автоматика. – 1981.–№ 1.–с. 44–48.
2. Коваленко И.Н. Вероятностные расчеты и оптимизация. – К.: Наукова думка, 1989.– 240 с.
3. Креденцер Б.П., Захарьин М.И. Поэтапное обслуживание заявок при воздействии внешних возмущений. Изв. АН СССР. Техническая кибернетика. – 1972.– № 4– с. 76–84.

4. Креденцер Б.П. Прогнозирование надежности систем с временной избыточностью. – К.: Наукова думка, 1978. – 240 с.
5. Бронетанковое вооружение и техника. Оружие и технологии. Россия XXI в. Москва, 2003.
6. Ленков С.В. Обеспечение надежности РЭА.– К.: ГАЛПУ, 1997. – 148 с.
7. Креденцер Б.П. Надежность систем с двумя типами отказов при наличии временной избыточности. Автоматика и телемеханика. – 1978. – №7. – с. 169–176.
8. Креденцер Б.П., Соколов В.В. Оптимизация параметров технического обслуживания систем с временным резервированием. Электронное моделирование. – 1989. – № 2.– с. 46–49.
9. Чернесов Г.Н. Надежность технических систем с временной избыточностью.– М.: Сов. радио, 1974. – 296 с.
10. Зайченко Ю.В., Міхалочкін М.А. Методика побудови математичної моделі, що описує динаміку змін трудовитрат при постанові, утримуванні й знятті ОВТ у процесі зберігання. – Зб.наук.праць КІСВ.–Київ. 1997
11. Колесные и гусеничные машины высокой проходимости. Т 9. Эксплуатация и ремонт гусеничных и колесных машин. Смиливый А.М., Дущенко В.В., Тимохин Б.А., Харьков.: ХГПУ, 1997– 305 с.
12. Анипко О.Б., Масыгин В.И., Борисюк М.Д., Климов В.Ф. Сложные технические системы вооружения и военной техники – как объекты прогнозирования технического состояния. ИТЭ №2. 2004. с. 144-147.
13. Анипко О.Б., Иленко Е.Ю. Управление надежностью объектов авиационной техники как сложных технических систем. ИТЭ, №2. 2005. с. 145–149.
14. Томилин С.Н. Надежность систем типа подвижная платформа на этапе проектирования. М.:Машиностроение, 2003.– 438 с.

Bibliography (transliterated)

1. Butochnov A.N., Kredentser B.P. Vliyanie harakteristik kontrolya na nadezhnost sistem s vremennoy izbyitchnostyu. Avtomatika. – 1981.–# 1.–p. 44–48.
2. Kovalenko I.N. Veroyatnostnyie raschetyi i optimizatsiya. – К.: Naukova dumka, 1989.– 240 p.
3. Kredentser B.P., Zaharin M.I. Poetapnoe obsluzhivanie zayavok pri vozdeystvii vneshnih vozmuscheniy. Izv. AN SSSR. Tehnicheskaya kibernetika. – 1972.– # 4– p. 76–84.
4. Kredentser B.P. Prognozirovaniye nadezhnosti sistem s vremennoy izbyitchnostyu. – К.: Naukova dumka, 1978. – 240 p.
5. Bronetankovoye vooruzheniye i tehnikay. Oruzhie i tehnologii. Rossiya XXI v. Moskva, 2003.
6. Lenkov S.V. Obespecheniye nadezhnosti REA.– К.: GALPU, 1997. – 148 p.
7. Kredentser B.P. Nadezhnost sistem s dvumya tipami otkazov pri nalichii vremennoy izbyitchnosti. Avtomatika i telemehanika. – 1978. – #7. – p. 169–176.
8. Kredentser B.P., Sokolov V.V. Optimizatsiya parametrov tehniceskogo obsluzhivaniya sistem s vremennym rezervirovaniem. Elektronnoye modelirovaniye. – 1989. – # 2.– p. 46–49.
9. Chernesov G.N. Nadezhnost tehniceskikh sistem s vremennoy izbyitchnostyu.– М.: Sov. radio, 1974. – 296 p.

10. Zaychenko Yu.V., Mihalochkin M.A. Metodika pobudovi matematichnoyi modeli, scho opisue dinamiku zmin trudovitrat pri postanovi, utrimuvanni y znyatti OVT u protsesi zberigannya. – Zb.nauk.prats KISV.–Kiyiv. 1997

11. Kolesnyie i gusenichnyie mashiny vyisokoy prohodimosti. Т 9. Ekspluatatsiya i remont gusenichnyih i kolesnyih mashin. Smiliviy A.M., Duschenko V.V., Timohin B.A., Harkov.: HGPU, 1997– 305 p.

12. Anipko O.B., Masyagin V.I., Borisyuk M.D., Klimov V.F. Slozhnyie tehniche-skie sistemi vooruzheniya i voennoy tehniki – kak ob'ekty prognozirovaniya tehnicheskogo sostoyaniya. ITE #2. 2004. p. 144-147.

13. Anipko O.B., Ilenko E.Yu. Upravlenie nadezhnostyu ob'ektov aviatsionnoy tehniki kak slozhnyih tehnicheskikh sistem. ITE, #2. 2005. p. 145–149.

14. Tomilin S.N. Nadezhnost sistem tipa podvizhnaya platforma na etape proektirovaniya. M.:Mashinostroenie, 2003.– 438 p.

УДК: 623.4.01

Маренко Г.М.

**МОДИФІКОВАНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ТЕХНІЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ
ДЛЯ АНАЛІЗУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ОБ'ЄКТІВ БРОНЕТЕХНІКИ
НА ЕТАПІ ЗБЕРІГАННЯ**

У роботі отриманий модифікований коефіцієнт технічного використання для аналізу експлуатації об'єктів бронетехніки на етапі зберігання.

Ефимов А.В., Потанина Т.В.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ
ОПТИМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАГРУЗОК
МЕЖДУ ЭНЕРГОБЛОКАМИ АЭС С ВВЭР-1000**

Введение. Объективной реальностью сегодняшнего дня является развитие атомной энергетики во многих странах мира. Один из определяющих факторов такой тенденции – проблема обеспечения энергетической независимости, актуальной для ряда государств, в том числе и для Украины. В «Энергетической стратегии Украины до 2030 года и дальнейшую перспективу» в разделе IV «Стратегия развития ядерной энергетики» предусматривается, по меньшей мере, сохранить установленную мощность ядерных энергоблоков Украины на уровне $14 \cdot 10^3$ – $15 \cdot 10^3$ МВт.

Одним из принципов, закладываемых в стратегию развития ядерной энергетики Украины, является планирование не только базовых режимов работы энергоблоков АЭС, но и обеспечение возможности их работы в режиме регулирования суточного графика энергопотребления в единой энергетической системе Украины, а в перспективе и в энергетических системах европейских государств. Эффективной и безопасной эксплуатации атомных электростанций в таком режиме можно достичь, автоматизируя процесс управления распределением электрических нагрузок между энергоблоками с учетом их функционального состояния, что требует совершенствования математического и алгоритмического обеспечения, находящегося в распоряжении эксплуатирующихся АСУ ТП.

Следует также отметить, что недостаточно высокая маневренность действующих отечественных энергоблоков АЭС является фактором, ограничивающим круг задач управления режимами их работы в основном проблемой поддержания заранее заданных величин регулируемых параметров на номинальных режимах. Однако требования Европейских энергокомпаний EUR к стандартному проекту новых строящихся АЭС в Украине предусматривают повышение маневренности оборудования и требования возможности работы энергоблоков в диапазоне нагрузок 30–100 % от их номинальной мощности (со скоростью изменения нагрузки 3 % от номинальной мощности в минуту). В связи с этим, проблема выбора оптимальных стратегий при управлении режимами работы энергоблоков АЭС, в частности проблема оптимального распределения нагрузок между ними с целью повышения среднеэксплуатационной тепловой экономичности электростанций, становится особенно актуальной.

Постановка задачи. Задача оптимального распределения нагрузок между энергоблоками АЭС – это задача отыскания такого распределения нагрузок, при котором критерий оптимальности в виде удельного расхода теплоты q на выработку заданного количества электроэнергии N достигал бы своего минимума:

$$q = f(N) \rightarrow \min . \quad (1)$$

К настоящему времени накоплен значительный опыт по совершенствованию методов расчета и поиску рациональных подходов к решению рассматриваемой задачи с целью создания удобного и эффективного алгоритмического и программного обеспечения. Основными требованиями, предъявляемыми к таким методам и подхо-

дам, являются: учет реального состояния оборудования и его характеристик, высокая надежность, быстродействие, обеспечивающее возможность управления режимами работы электростанций, достижение требуемой точности конечных результатов расчета.

Параметры и характеристики систем и оборудования энергоблоков АЭС и элементов их тепловых схем изменяются в процессе эксплуатации в результате действия различных факторов. Факторы, оказывающие влияние на электрическую мощность N и тепловую экономичность q энергоблока, можно разбить на следующие группы [1]:

- энергосистемные условия, определяющие график электрической нагрузки во времени;
- условия отпуска теплоты, определяющие график теплофикационной нагрузки, количество и качество пара, отпускаемого потребителям;
- условия циркуляционного водоснабжения, определяющие давление в конденсаторах (температура и качество охлаждающей воды, периодичность чистки трубных пучков конденсаторов и т.д.);
- эксплуатационные ухудшения экономических характеристик проточной части турбины, теплообменного оборудования, насосов и т.п. в результате изменения их состояния в межремонтный период;
- показатели надежности основного и вспомогательного оборудования, которые определяют необходимость плановых и аварийных отключений этого оборудования.

Оценить результат воздействия перечисленных факторов на основные показатели выработки электрической и тепловой энергии позволяют эксплуатационные (энергетические) характеристики энергоблоков. Они являются исходной информацией при решении задач поиска оптимальных режимов управления работой энергетического оборудования, в том числе и задач оптимального распределения нагрузок между энергоблоками АЭС.

Несмотря на имеющееся большое количество работ по вопросу построения моделей эксплуатационных характеристик для оптимального распределения нагрузок между энергоблоками в пределах одной АЭС, до сегодняшнего дня реализация и широкое внедрение автоматизированного выбора оптимальных режимов работы энергоблоков сдерживается имеющимися трудностями методологического характера. Их анализ позволяет сформулировать ряд проблем, получивших наибольшее распространение:

- проблема выбора из множества управляемых параметров наиболее значимых с точки зрения определения реального технического состояния оборудования;
- проблема построения не только нормативных эксплуатационных характеристик энергоблоков, но и таких, которые бы адекватно описывали состояние оборудования при работе в режимах, отличных от номинальных, то есть на частичных нагрузках;
- проблема получения математических моделей оборудования энергоблоков и постановка задачи оптимизации в условиях неопределенности информации (при неточном задании исходных данных);
- проблема многокритериальной постановки задачи (необходимость учета фактора надежности работы оборудования, экологических ограничений, оптимизации комплекса режимных параметров каждого энергоблока и других);
- проблема зависимости вида энергетических характеристик от того уровня, на котором осуществляется постановка и решение оптимизационной задачи (блочный или общестанционный), и другие проблемы.

Кроме того, существует проблема методического характера – выбор математического метода решения, который непосредственно определяется постановкой задачи, а также используемой математической моделью объекта оптимизации.

В данной статье приводятся разработанные методические положения и алгоритмы решения задачи оптимального распределения нагрузок между энергоблоками АЭС с ВВЭР-1000, спроектированными по моноблочной схеме, и возможные способы преодоления отмеченных выше проблем.

Задача оптимального распределения электрических нагрузок между энергоблоками АЭС в общем виде может быть сформулирована следующим образом:

$$Q_{CT} = \sum_{i=1}^n Q_i(N) \rightarrow Q_{CT}^{\min}, \quad (2)$$

где Q_{CT} – общий (суммарный) расход теплоты по станции, $Q_i(N)$ – расход теплоты i -го энергоблока ($i = 1, \dots, n$), Q_{CT}^{\min} – минимум общего расхода теплоты по станции.

Для успешного решения такой задачи весьма важен обоснованный выбор математического метода поиска экстремума. При этом необходимо учитывать особенности объекта оптимизации, свойства оптимизируемых параметров, наличия ограничений на диапазон изменения оптимизируемых параметров, требования получения определенной точности решения задачи и другие факторы.

Исходя из иерархического принципа организации управления атомной электростанцией и присущей ему схеме обращения информации в многоуровневой иерархической системе, с учетом принципа декомпозиции сложных систем, возможно использование прямой передачи на верхний уровень управления только тех информационных сигналов, которые связаны с определением целевой функции этого уровня [2]. Тогда, согласно сформулированным принципам, модели эксплуатационных характеристик энергоблока, определяющие значения целевой функции в задаче оптимального распределения нагрузок могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} N &= N_0 - \Delta N(\Delta \vec{X}, \Delta \vec{X}_K, \Delta \vec{X}_T, \Delta \vec{X}_{PG1}, \Delta \vec{X}_{PG2}, \Delta \vec{X}_{PG3}, \Delta \vec{X}_{PG4}), \\ q &= q_0 - \Delta q(\Delta \vec{X}, \Delta \vec{X}_K, \Delta \vec{X}_T, \Delta \vec{X}_{PG1}, \Delta \vec{X}_{PG2}, \Delta \vec{X}_{PG3}, \Delta \vec{X}_{PG4}). \end{aligned} \quad (3)$$

где N_0 – электрическая мощность энергоблока на номинальном режиме работы при $1,0 \bar{D}$ (\bar{D} – относительная паропроизводительность парогенераторов); q_0 – удельный расход теплоты на номинальном режиме работы при $1,0 \bar{D}$; $\Delta \vec{X} = (\Delta X_1, \dots, \Delta X_p)$ – вектор отклонений от номинальных значений тепловых и гидравлических параметров систем и оборудования турбоустановки энергоблока: проточной части турбины, системы сепарации и промежуточного перегрева пара, системы регенеративного подогрева питательной воды; $\Delta \vec{X}_K$ – вектор отклонений параметров конденсатора турбоустановки от номинальных значений; $\Delta \vec{X}_T$ – вектор отклонений параметров системы теплофикации энергоблока от номинальных значений; $\Delta \vec{X}_{PGi} = (\Delta t'_1, \Delta t_{pV}, \Delta p_2, \Delta p_1)$ – вектор отклонений параметров i -го парогенератора энергоблока от номинальных значений ($i = 1, \dots, 4$).

Эксплуатационные характеристики (2) позволяют представить расход теплоты Q по отдельному энергоблоку АЭС в виде произведения удельного расхода теплоты $q(\Delta \vec{X}, \Delta \vec{X}_K, \Delta \vec{X}_T, \Delta \vec{X}_{PG1}, \Delta \vec{X}_{PG2}, \Delta \vec{X}_{PG3}, \Delta \vec{X}_{PG4})$ и электрической мощности $N(\Delta \vec{X}, \Delta \vec{X}_K, \Delta \vec{X}_T, \Delta \vec{X}_{PG1}, \Delta \vec{X}_{PG2}, \Delta \vec{X}_{PG3}, \Delta \vec{X}_{PG4})$, являющихся функциями отклонений названных параметров энергетического и тепломеханического оборудования от номинальных значений:

$$Q = q(\Delta\bar{X}, \Delta\bar{X}_K, \Delta\bar{X}_T, \Delta\bar{X}_{PG1}, \Delta\bar{X}_{PG2}, \Delta\bar{X}_{PG3}, \Delta\bar{X}_{PG4}) \times N(\Delta\bar{X}, \Delta\bar{X}_K, \Delta\bar{X}_T, \Delta\bar{X}_{PG1}, \Delta\bar{X}_{PG2}, \Delta\bar{X}_{PG3}, \Delta\bar{X}_{PG4}). \quad (4)$$

При решении задачи распределения нагрузок между энергоблоками АЭС данную зависимость можно рассматривать как математическую модель с одним управляемым фактором в виде значения электрической мощности N при известных фактических значениях остальных параметров: $\Delta\bar{X}, \Delta\bar{X}_K, \Delta\bar{X}_T, \Delta\bar{X}_{PG1}, \Delta\bar{X}_{PG2}, \Delta\bar{X}_{PG3}, \Delta\bar{X}_{PG4}$, входящих в выражение (4).

В результате, задача оптимального распределения заданной суммарной электрической нагрузки между n энергоблоками АЭС формулируется следующим образом: найти такое распределение электрических нагрузок (то есть набор N_1^*, \dots, N_n^*), которое обеспечивает заданную величину суммарной электрической нагрузки АЭС N_{CT} и минимальный общий расход теплоты АЭС Q_{CT} :

$$Q_{CT}(N_{CT}) = \sum_{i=1}^n Q_i(N_i) \rightarrow \min, \quad (5)$$

где $Q_{CT}(N_{CT})$ – общий расход теплоты на всех энергоблоках АЭС, зависящий от суммарной нагрузки N_{CT} , $Q_i(N_i)$ – расход теплоты i -го энергоблока, зависящий от нагрузки N_i этого энергоблока.

Ограничения по допустимым электрическим нагрузкам энергоблоков и суммарной нагрузке АЭС записываются в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} N_i^{\min} \leq N_i \leq N_i^{\max}, \quad i = \overline{1, n} \\ N_{CT} = \sum_{i=1}^n N_i \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$

Анализ данных работы действующих энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000 на номинальном и частичном режимах показывает, что изменение их электрической мощности происходит практически монотонно, а не скачкообразно (то есть отсутствуют разрывы первой производной) в течение короткого промежутка времени. Поэтому математические модели расхода теплоты i -го энергоблока $Q_i(N_i)$ можно аппроксимировать полиномом:

$$Q_i(N_i) = \sum_j \gamma_{ji} N_i^j, \quad (7)$$

где γ_{ji} – постоянные коэффициенты, определяемые для каждого режима работы i -го энергоблока методом наименьших квадратов.

Особенностью данной задачи является тот факт, что расход теплоты любого энергоблока АЭС с ВВЭР-1000, спроектированного по моноблочной схеме, зависит только от мощности рассматриваемого энергоблока и не зависит от мощностей других энергоблоков, вследствие отсутствия поперечных связей между ними. То есть критерий оптимальности задачи (5) является сепарабельной функцией.

Взаимосвязь между моделями эксплуатационных характеристик каждого энергоблока и решением задачи оптимального распределения нагрузок между энергоблоками АЭС показана на рис. 1.

Известно, что ни один метод или класс методов решения оптимизационных задач не является универсальным, то есть не характеризуется высокой эффективностью для различных типов задач: метод должен быть приспособлен к конкретной поставленной задаче. На основе проведенного анализа для решения задачи (5)–(7) нами был выбран метод проекции градиента Розена [4], позволяющий эффективно решать задачу в том случае, когда множество допустимых решений E не совпадает со всем пространством \square^n , а является частью гиперплоскости в нем. Если функция цели вогнута (в случае вогнутости функций $Q_i(N_i)$), то теорема Куна-Таккера обеспечивает в точке оптимального решения, полученного методом проекции градиента, глобальный минимум. В случае, когда функция цели не является вогнутой, это решение – лишь локальный экстремум, но значение функции цели в этой точке является значительно меньше того, которое может быть получено при использовании эвристических методов распределения нагрузок.

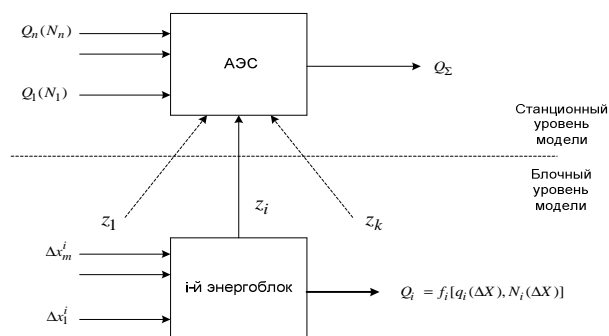


Рисунок 1 – Структура и взаимосвязь математических моделей для расчета расхода теплоты энергоблоков АЭС:

$\Delta x_i^j, Q_i$ – входные и выходные величины блочной модели, $Z_1, \dots, Z_i, \dots, Z_n$ – каналы связей станционного и блочного уровней, $Q_1(N_1), \dots, Q_n(N_n), Q_\Sigma$ – входные и выходные величины станционной модели

Метод проекции является итерационным методом оптимизации. Известно, что направлением наискорейшего спуска является антиградиент функции цели. В выбранном методе антиградиент проектируется таким образом, что значение функции цели уменьшается и в то же время сохраняется принадлежность точек траектории множеству E . На каждом шагу итерации следующая допустимая точка N^{k+1} из последовательности $\{N^k\}$, которая строится по правилу $N^{k+1} = N^k + \lambda_k \cdot s_k$, проектируется на множество допустимых решений с помощью матрицы проектирования P , то есть

$$s_k = -P \cdot \nabla Q(N^k), \tag{8}$$

где $\nabla Q(N^k)$ – градиент функции цели в точке N^k , λ_k – решение задачи

$$Q(N^k + \lambda \cdot s_k) \rightarrow \min,$$

при умови $\lambda \in (0; \delta]$,

$$\delta = \begin{cases} \min_{(A_2 \cdot s_k)_i > 0} \left\{ \frac{(b_2 - A_2 \cdot N^k)_i}{(A_2 \cdot s_k)_i} \right\}, & \text{якщо } A_2 \cdot N^k < b_2 \\ \infty, & \text{якщо } (A_2 \cdot s_k)_i \leq 0 (\forall i) \end{cases} \quad (9)$$

Матриця проектування P строится на каждом шагу итерации с учетом того, какие из ограничений в точке N^k являются насыщенными:

$$P = I - M^T \cdot (M \cdot M^T)^{-1} \cdot M, \quad M^T = (A_1^T; H^T), \quad (10)$$

матрица A_1 отвечает ограничениям, насыщенным в точке N^k , I – единичная матрица $n \times n$.

Если найдена точка N^k , в которой $s_k = 0$ и все элементы u_i матрицы $W^T = -(MM^T)^{-1}M \cdot \nabla Q(N^k) = (u^T, v^T)$ таковы, что $u_i \geq 0$, итерационный процесс заканчивается и точка N^k является оптимальным решением задачи (5)–(7).

Как и весь класс градиентных методов, которые являются локальными методами оптимизации, рассматриваемый метод проекции градиента является чувствительным к выбору начальной точки итерационного процесса: локальный поиск приходится повторять много раз, начиная его из различных начальных точек, для того, чтобы не попасть вместо глобального в какой-нибудь из локальных экстремумов.

Очевидно, что начальные точки должны быть равномерно расположены в множестве допустимых решений E . Возможным решением данной проблемы является последовательный выбор пробных точек $N^{(0)}, N^{(1)}, \dots, N^{(i)}, \dots$ из множества допустимых решений и сравнение значений критерия оптимальности в этих точках. Выбор происходит путем «зондирования» E равномерно распределенными последовательностями точек в нем. Среди известных в настоящее время наилучшие характеристики имеют ЛП $_{\tau}$ -последовательности [4].

Существует еще одна возможная процедура для нахождения допустимого начального решения при наличии в задаче ограничений – последовательная минимизация невязок ограничений [5]. В данной процедуре последовательно каждое ограничение-неравенство используется в качестве целевой функции задачи условной минимизации. Этот метод подходит для задач с малой областью допустимых решений и задач большой размерности. Наличие ограничений в виде равенств требует предварительного исключения этих ограничений путем разделения исходных переменных на зависимые (их число определяется числом исключаемых ограничений) и независимые, то есть, путем решения уравнения-ограничения относительно переменных, выбранных в качестве зависимых.

В начале итерационного процесса также задается величина ε и, если значения функции цели $Q(N^k)$ и $Q(N^{k+1})$ отличаются меньше, чем на ε , то есть

$$|Q(N^k) - Q(N^{k+1})| = |\Delta Q| < \varepsilon, \quad (11)$$

итерационный процесс прекращается.

При программной реализации метода учитывается тот факт, что из-за ошибок округления вектор s_k может отличаться от нулевого. Поэтому, если среди элементов u_i есть отрицательные, строится матрица \bar{M} , в которой вычеркнута строка, соответствующая максимальному по модулю отрицательному элементу вектора u , и соответствующая матрица проектирования \tilde{P} . Если для вектора $\bar{s}_k = -\tilde{P} \cdot \nabla Q(N^k)$ выполняется условие $\nabla Q(N^k) \cdot \bar{s}_k^0 > \nabla Q(N^k) \cdot s_k^0$, где $\bar{s}_k^0 = \bar{s}_k / \|\bar{s}_k\|$, $s_k^0 = s_k / \|s_k\|$, то он используется в качестве направления движения.

На имитационной модели энергоблока АЭС с ВВЭР-1000 [6] был проведен численный эксперимент с целью получения результатов оптимального распределения электрических нагрузок между шестью энергоблоками АЭС с ВВЭР-1000 (по схеме аналогичной Запорожской АЭС). Проведенный расчет продемонстрировал эффективность применения метода проекции градиента для решения данной задачи.

Вывод. Разработанный метод построения математических моделей эксплуатационных характеристик энергоблоков для решения задачи оптимального распределения электрических нагрузок между энергоблоками АЭС и модифицированный метод проекции градиента позволяют автоматизировать процессы управления энергоблоками атомных электростанций.

Литература

1. Палагин А.А., Ефимов А.В., Меньшикова Е.Д. Моделирование функционального состояния и диагностика турбоустановок. – К.: Наук. думка, 1991.– 201 с.
2. Плетнев Г.П. Методы моделирования распределенных систем управления технологическими процессами энергоблоков ТЭС // Теплоэнергетика. – 2001. – № 10. – С. 49–52.
3. Rosen J.B. The Gradient Projection Method for Nonlinear Programming, Part I, Linear Constraints / J. Soc. Indust. and Appl. Math., – 1960. – № 8.– pp. 181–217.
4. Соболев И.М., Статников Р.Б. Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями. – М.: Наука, 1981. – 112 с.
5. Г. Реклейтис, А. Рейвиндран, К. Рэгсдел. Оптимизация в технике. – М.: Мир, 1986. – 420 с.
6. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., ЄФІМОВ О.В., ПОТАНІНА Т.В., ГАРКУША Т.А. Методи і підходи до створення імітаційної моделі енергоблоку АЕС з ВВЕР-1000 для рішення завдань аналізу, діагностики і оптимального управління // Науковий вісник Академії наук вищої освіти України «Енергетика та ресурсозбереження». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 6 (32). – С. 19–33.

Bibliography (transliterated)

1. Palagin A.A., Efimov A.V., Menshikova E.D. Modelirovanie funktsionalnogo sostoyaniya i diagnostika turboustanovok. – K.: Nauk. dumka, 1991.– 201 p.
2. Pletnev G.P. Metodyi modelirovaniya raspredelennyih sistem upravleniya tehnologicheskimi protsessami energoblokov TES Teploenergetika. – 2001. – # 10. – p. 49–52.
3. Rosen J.B. The Gradient Projection Method for Nonlinear Programming, Part I, Linear Constraints J. Soc. Indust. and Appl. Math., – 1960. – # 8.– pp. 181–217.
4. Sobol I.M., Statnikov R.B. Vyibor optimalnyih parametrov v zadachah so mnogimi

kriteriyami. – М.: Nauka, 1981. – 112 p.

5. G. Rekleytis, A. Reyvindran, K. Regsdel. Optimizatsiya v tehnikе. – М.: Mir, 1986. – 420 p.

6. Tovazhnyanskiy L.L., Efimov O.V., Potanina T.V., Garkusha T.A. Metodi i pidhodi do stvorennya imitatsiyanoi modeli energobloku AES z VVER-1000 dlya rishennya zavadan analizu, diagnostiki i optimalnogo upravlinnya. Naukoviy visnik Akademiї nauk vischoyi osviti Ukraini «Energetika ta resursozberezhennya». – Harkiv: NTU «HPI». – 2008. – # 6 (32). – p. 19–33.

УДК 621.311.25

Єфімов О.В., Потаніна Т.В.

**МАТЕМАТИЧНА ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ
ОПТИМАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ НАВАНТАЖЕНЬ
МІЖ ЕНЕРГОБЛОКАМИ АЕС ІЗ ВВЕР-1000**

У статті наведено математичне формулювання, методичні положення та алгоритми розв'язання задачі оптимального розподілу електричних навантажень між енергоблоками АЕС з ВВЕР-1000. Методика заснована на застосуванні модифікації методу проекції градієнта Розена.

УДК 66.074:661

Бабенко В.Н.

**ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ
НА ТРУБЧАТЫХ РЕШЕТКАХ СО СТАБИЛИЗАТОРОМ ПЕНЫ
В ВИДЕ БЛОКА РЕГУЛЯРНОЙ НАСАДКИ**

Колонные аппараты с тарелками провального типа, а в частности трубчатые тарелки отличаются простотой конструкции, так как не имеют переливных устройств. Но недостатком данного типа тарелок является полное стекание жидкости и пены с тарелки при уменьшении скорости газа. Для увеличения диапазона нагрузок по жидкости и газу необходимо устанавливать стабилизаторы пенного слоя.

Гидродинамика трубчатых решеток изучена довольно хорошо в связи с тем, что данные аппараты отличаются широким спектром применения. Данный тип решеток применяется на многих производствах и при обработке технологических газов от сушильных печей и реакторов, нами же была поставлена задача расширить диапазон применения их со стабилизатором пенного слоя и подтвердить экспериментальными данными математические выводы.

Гидродинамика трубчатых решеток и близких к ним по характеристикам колосниковых решеток без стабилизатора пены достаточно полно исследована в ряде работ украинских и зарубежных исследователей.

Установлено, что основное влияние на гидродинамику орошаемых решеток оказывают скорость газа в полном сечении аппарата, W_0 , свободное сечение решеток, S_0 , и плотность орошения L_0 .

Изменение свойств жидкости и газа оказывает намного меньшее влияние на гидродинамику решеток. Так, изменение вязкости жидкости в пределах 0,1–2,3 Па·с не влияет на H , ΔP , $\varphi_{\bar{a}}$.

$$\Delta P \approx \left(\frac{\sigma_{\alpha}}{\sigma_{\bar{a}}} \right)^{0.1} \left(\frac{\mu_{\alpha}}{\mu_{\bar{a}}} \right)^{0.066} \quad (1)$$

Поскольку в технологии минеральных солей при абсорбции и очистке газов σ_{α} , μ_{α} , ρ_{α} незначительно отличаются от тех же параметров для воды, а $\mu_{\bar{a}}$, ρ воздуха, исследование гидродинамики трубчатых решеток со стабилизатором пены проводилась по системе воздух-вода.

Минимальное сопротивление для прохода газа будет при высоте жидкости над отверстием – $h_{ж}$, а гидравлический напор, вызывающий истечение жидкости из щели определяют по уравнению:

$$W_{i\alpha} = \mu_{\delta} \varphi_{i\alpha} \sqrt{2g\Delta h}, \quad (2)$$

где $W_{i\alpha}$ – скорость жидкости в щелях решетки, м/с; μ_{δ} – коэффициент расхода через щель.

Решая уравнение (2), получим:

$$\Delta h = \frac{1}{2g} \left(\frac{W_{0ae}}{\mu_{\delta} \Phi_{0ae}} \right)^2. \quad (3)$$

Очевидно, что истечение будет происходить при достижении равенства:

$$(h_{ae} + \Delta h) \rho_{ae} g = \Delta P + \Delta h \rho_{ae} g, \quad (4)$$

где ρ_{ae} – плотность жидкости, кг/м³; ΔP – гидравлическое сопротивление орошаемой трубчатой решетки, Па.

Распределение потоков на решетке происходит из условия затраты минимума энергии на преодоление гидравлического сопротивления решетки газом, либо на создание разности уровней на решетке. Условие минимума потерь энергии обычно выражают в виде уравнения:

$$\frac{d}{d\Phi_{0ae}} (W_{0ae} \Delta P) = 0. \quad (5)$$

Во время работы решетки в пенном режиме при увеличении W_e и неизменной плотности орошения должна увеличиться доля сечения решетки, занятая газом Φ_{0a} и снизится доля сечения, занятая стекающей жидкостью Φ_{0ae} . Для протекания неизменного количества жидкости сквозь решетку должна увеличиться скорость истечения жидкости. В свою очередь, скорость истечения жидкости может увеличиться только при увеличении, Δh , то есть при увеличении гребней волны на поверхности слоя пены. Особенно заметно увеличение Δh становится при волновом режиме.

Определяя нижний предел работы трубчатых решеток без стабилизатора, получено следующее уравнение:

$$W_{\bar{A}} = 8.1 \left(\frac{\hat{A}}{L_0} \right)^{0.5} d_{\delta}^{0.33}. \quad (6)$$

Авторы некоторых других работ для определения верхней и нижней границ режимов работы трубчатых решеток без стабилизатора используют зависимость:

$$Y = \frac{W_{\bar{a}}}{gd_y S_0} \frac{\rho_{\bar{a}}}{\rho_{ae}} \left(\frac{\mu_{ae}}{\mu_{\bar{a}}} \right)^{0.16}; \quad (7)$$

$$X = \left(\frac{L}{G} \right)^{0.25} \left(\frac{\rho_{\bar{a}}}{\rho_{ae}} \right)^{0.125},$$

где e – основание натурального логарифма; d_y – эквивалентный диаметр щели; μ_e – вязкость жидкости, Па·с; μ_a – вязкость воды при 20 °С, Па·с; ρ_a – плотность газа, кг/м³; ρ_e – плотность жидкости, кг/м³; L – весовая скорость жидкости, кг/м²·ч; G – весовая скорость газа, кг/м²·ч; B – коэффициент пропорциональности.

Для нижнего предела работы авторы приводят значение $B = 4$, для верхнего $B = 16$.

Как известно, для начала работы решетки на ней необходимо создать определенный запас жидкости. Установлено, что трубчатые решетки обладают большей поваливающей способностью, чем ситчатые и колосниковые. Поэтому для начала работы трубчатых решеток необходимо большие нагрузки газу и жидкости. При определенных значениях свободного сечения решетки и плотности орошения, пенообразование начинается при определенной скорости газа в полном сечении аппарата. Минимальную скорость газа, при которой на решетке начинает образовываться пенный слой, назовем критической скоростью $W_{кр}$. Результаты опытов показали, что при постоянной плотности орошения для начала работы решетки требуется тем большая скорость, чем больше свободное сечение решетки.

Противоточные трубчатые решетки со стабилизатором начинают работать при значительно меньших значениях $W_{кр}$, чем решетки без стабилизатора.

Кроме того, противоточные трубчатые решетки без стабилизатора не работают при плотности орошения менее 3 м³/м²·ч., тогда как решетки со стабилизатором могут устойчиво работать при плотности орошения 0,6 м³/м²·ч. Влияние диаметра трубок на $W_{кр}$ при проведении опытов нами не исследовалось, так как по литературным данным их воздействие не отмечено.

Математическая обработка данных приводит к следующей зависимости:

$$W_a \hat{e} \delta = 372 S_0^{3.0} L_0^{0.3}. \quad (8)$$

Отклонение опытных значений $W_{кр}$ от расчетных составляют $\pm 9\%$. Сравнение режимов работы со стабилизаторами и без него показывает, что применение стабилизатора значительно расширяет диапазон устойчивой работы трубчатых решеток в пенных аппаратах. Особенно важное значение имеет это обстоятельство при обработке технологических газов, где количество проходящих газовых потоков может изменяться в широких пределах в зависимости от нужд технологии.

Увеличение слоя пены на трубчатых решетках со стабилизатором по сравнению с решетками без стабилизатора позволяет использовать трубчатые решетки для очистки газов. Получение концентрированных растворов в технологии производства минеральных солей, в извлечении из газов компонентов которые ранее выбрасывались в атмосферу так же можно проводить на данном оборудовании.

Литература

1. Стабников В.Н. Ректификационные аппараты. М., «Машиностроение», 1965. 356 с.
2. Ректификационные и абсорбционные колонны с новыми конструкциями тарелок. М., ВНИИОЭНГ, 1966. 64 с.

3. Микулин Г.И. Хим. пром., 1955, № 1, с. 43–46.
4. Чехов О.С., Матрозов В.И. Труды МИХМ, 1957, вып. 13, с. 78–96.
5. Позин М.Е., Мухленов И.П. и др. Пенный способ обработки газов и жидкостей. Л., Госхимиздат, 1955. 248 с.
6. Позин М.Е., Мухленов И.П., Тарат Э.Я. Пенные газоочистители, теплообменники и абсорберы. Л., Госхимиздат, 1959. 123 с.
7. Клапанные тарелки для массообменных аппаратов. М., Центр, институт научно-технической информации и технико-экономических исследований по хим. и нефт. машиностроению, 1972. 40 с.
8. Рамм В.М. Абсорбция газов. М., "Химия", 1966, 767с.
9. Лотхов В.А., Квашнин С.Я., Малюсов В.А. Расчет коэффициента массопередачи в системах с искривленной линией фазового равновесия. ТОХТ, 1984, т.18, 4, с. 419–425.

Bibliography (transliterated)

1. Stabnikov V.N. Rektifikatsionnyie apparaty. M., «Mashinostroenie», 1965. 356 s.
2. Rektifikatsionnyie i absorbtсионnyie kolonnyie s novyimi konstruktsiyami tarelok. M., VNIIOENG, 1966. 64 p.
3. Mikulin G.I. Him. prom., 1955, # 1, p. 43–46.
4. Chehov O.S., Matrozov V.I. Trudy MIHM, 1957, vyip. 13, p. 78–96.
5. Pozin M.E., Muhlenov I.P. i dr. Pennyiy sposob obrabotki gazov i zhidkostey. L., Goshimizdat, 1955. 248 p.
6. Pozin M.E., Muhlenov I.P., Tarat E.Ya. Pennyie gazoochistiteli, teploob-menniki i absorberyi. L., Goshimizdat, 1959. 123 p.
7. Klapannyye tarelki dlya massoobmennyyih apparatov. M., Tsentr, institut na-uchno-tehnicheskoy informatsii i tehniko-ekonomicheskikh issledovaniy po him. i nef. mashinostroeniyu, 1972. 40 p.
8. Ramm V.M. Absorbtsiya gazov. M., "Himiya", 1966, 767 p.
9. Lothov V.A., Kvashnin S.Ya., Malyusov V.A. Raschet koeffitsienta massopere-dachi v sistemah s iskrivlennoy liniey fazovogo ravnovesiya. TOHT, 1984, t.18, 4, p. 419–425.

УДК 66.074:661

Бабенко В.Н.

**ОСОБЛИВОСТІ РОБОТИ ГАЗОРІДИННОЇ СИСТЕМИ
НА ТРУБЧАСТИХ ГРАТАХ ЗІ СТАБІЛІЗАТОРОМ ПІНИ
У ВИГЛЯДІ БЛОКУ РЕГУЛЯРНОЇ НАСАДКИ**

У статті розглянуті питання стабілізації пінного шару на трубчастих ґратах при значних змінах навантаження по рідині й газу. Актуальність завдання полягає в тому, що б розширити діапазон застосування даного встаткування.

УДК 661.961.1

Зипунников Н.Н., Трошенькин В.Б.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

В начале прошлого века водород для наполнения радиозондовых и шаропилотных установок в полевых условиях получали растворением железных опилок в разбавленной серной кислоте [1]. Затем для этих целей стали применять процесс взаимодействия активного алюминия с водным раствором едкого натра [2].

В настоящее время вместо активного алюминия применяют ферросилиций марки ФС 75 (Fe-4, Si-92, Al-3, Cr-0.5, P-0.05, S-0.03) [3].

К данному моменту появилась необходимость расширить круг применяемых энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ).

С этой целью испытаны следующие сплавы (масс. %): **ФС 90** – Si-92, Fe-4, Al-3, Ca-1; **ФС 90 с барием** – Si-88.6, Fe-3.8, Ba-4.0, Ca-1.5; **ФС 75 Ба1** – Si-78.4, Fe-19.3, Al-1.3, Ba-1.0; **ФС 75 Ба4** – Si-75.1, Fe-18.1, Al-2.0, Ba-4.8; **ФСА 15 гранулированный** – Fe - 7, Si - 78, Al - 15; **ФСА 30** – Fe - 10,3, Si - 59,9, Al - 29,8; **ФСА 30 с марганцем** – Fe - 10, Si - 56,83, Al - 31,6, Mn - 1,57; **алюминий с примесями кальция и магния** – Al - 98,4, Ca - 0,8, Mg - 0,8; **АВ - 86** (алюминий вторичный) – Si - 5,0, Al - 84, Cu - 4,0, Sn - 0,2, Mg - 3,0, Zn - 3,5, Pb - 0,3. Эталон для сравнения – **ФСА 25** – Fe - 10, Si - 65, Al - 25 [4].

Сплавы ферросилиция на основе бария широко применяются в металлургии при производстве отливок из серого и высокопрочного чугуна. При использовании силикобария взамен ферросилиция в сварочном производстве получена новая марка проволоки, обеспечивающая устойчивость горения дуги и выполнение швов в различных положениях [5–7].

Основные кинетические исследования выполнены в реакторе, обеспечивающем изохорное ведение процесса. Объем опытного реактора равен $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Реактор рассчитан на давление 50 МПа, масса реактора 51 кг. Количество воды или раствора щелочи, заливаемых в реактор $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Масса сплавов, загружаемых в реактор в поисковой серии опытов $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, в основных опытах $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ [8].

Поисковая серия экспериментов проведена с целью определения оптимальных параметров процесса.

Опыты показали, что синтетический сплав ФСА 30 является инертным при температуре 25 °С и концентрации щелочи 10 %. При повышении температуры до 45 °С и концентрации щелочи до 13,3 % полнота реакции сплава ФСА 30 не превышает 0,15–0,2. Последнее обстоятельство свидетельствует о начале взаимодействия алюминия с раствором щелочи. При концентрации щелочи 10 % и температуре 80–90 °С полнота реакции сплава ФСА 30 составляет 0,28–0,3. Это свидетельствует о том, что кремний вступает в реакцию при 70–80 °С. С повышением температуры до 130 °С при концентрации щелочи 13,3 % полнота реакции составляет 0,6–0,65.

Результаты опытов представлены в таблицах 1.1–1.2 и на рисунках 1.1–1.2. В основной серии опытов проведено сравнение синтетических сплавов (ФСА 15, ФСА 30, ФСА 30 с марганцем, ФС 90) и бариевых сплавов (ФС 90 с барием, ФС 75 Ба1, ФС 75 Ба4).

Таблица 1.1 – Зависимость скорости выделения водорода и полноты реакции кристаллических сплавов ФСА и ФС от концентрации щелочи и температуры. Дисперсный состав $(0,5-1,5) \cdot 10^{-3}$ м, $m = 5 \cdot 10^{-3}$ кг

№	Тип сплава	Концентрация щелочи, %	Температура реакции, °С	Время реакции, с $\tau \cdot 10^{-3}$	Максимальная скорость реакции, $\text{м}^3/(\text{кг}\cdot\text{с}) \cdot 10^3$	Полнота реакции, α_T
1	ФС-90	10	90	5,7	0,017	46
2		10	130	1,68	0,75	67
3		13,3	130	2,04	2,4	89
4	ФС-90 с барием	10	90	2,94	0,018	48
5		10	130	0,9	0,68	74
6		13,3	90	3	0,012	50
7		13,3	130	2,1	0,7	82
8	ФС-75 Ба 1	10	100	2,4	0,009	41
9		10	130	1,26	0,096	47
10		13,3	100	1,5	0,16	60
11		13,3	130	1,23	0,95	62,8
12	ФС-75 Ба 4	10	130	2,4	0,04	30
13		13,3	130	0,37	0,5	36
14	ФСА-30	10	90	4,92	0,42	28
15		10	130	3,66	2,1	63
16		13,3	130	1,68	3,9	63,6
17	АВ-86	10	90	0,3	3,51	96,4
18		10	130	0,9	2,7	99

Сплавы ферросилиция (ФС 90 и ФС 90 с барием) более активней сплавов ферросиликоалюминия (ФСА 15 гранулированный, ФСА 30, ФСА 30 с марганцем), изготовленных сплавлением чистых компонентов. Наилучшими характеристиками обладает сплав ФС 90: максимальная скорость газовыделения $W_{max} = 3,49 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$, полнота реакции $\alpha_T = 0,91$ при дисперсном составе $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м и 13,3% NaOH. Высокая активность ФС 90 обусловлена наличием в своем составе алюминия. Это влечет за собой увеличение скорости процесса и полноты реакции.

В тех же условиях синтетический сплав ФСА 15 гранулированный имеет скорость $W_{max} = 0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$, а полнота реакции $\alpha_T = 0,53$.

При 10%-ной NaOH и температуре 130 °С сплав ФС 90 имеет скорость $W_{max} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$, $\alpha_T = 0,67$, а синтетический сплав ФСА 30 - $W_{max} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$, $\alpha_T = 0,63$.

Результаты опытов со сплавами (ФС 90 и ФС 90 с барием), содержащих железо и кальций, показывают повышение скорости взаимодействия сплавов ферросилиция с растворами щелочи. Однако скорость газовыделения увеличивается лишь при относительно небольших добавках железа 3–5 % и кальция 1–10 % [5].

Судя из таблицы 1.1 видно, что с уменьшением концентрации щелочи, при одинаковой температуре, более активным является сплав ФС 90 с барием по сравнению с ФС 90. Это свидетельствует о том, что при снижении концентрации щелочи барий реагирует более активной, как щелочноземельный металл.

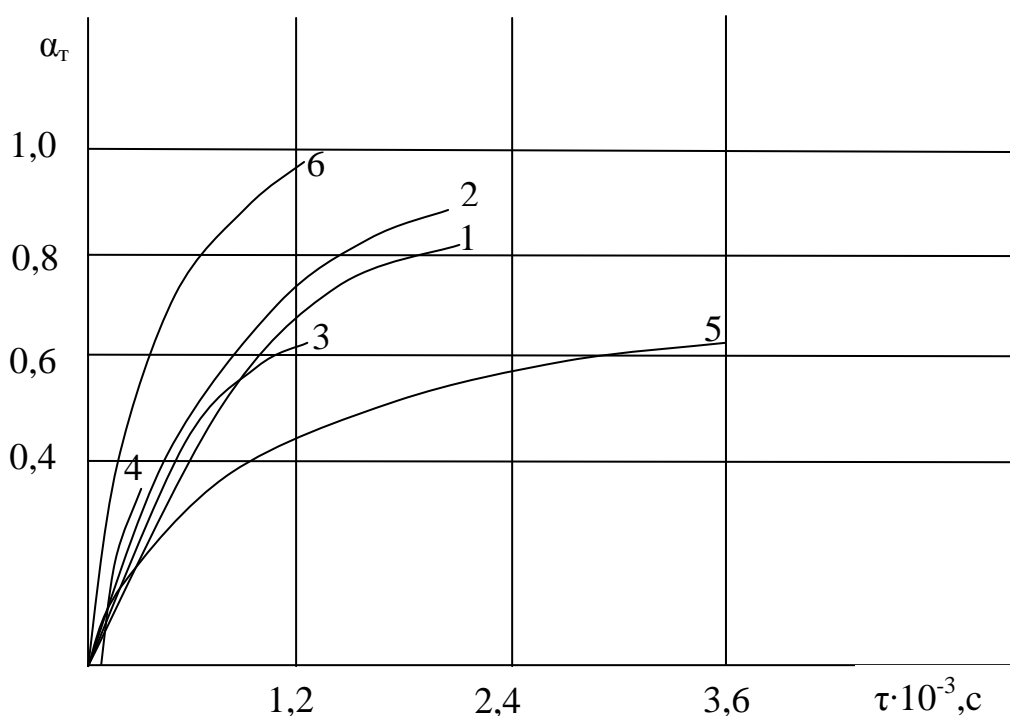


Рисунок 1.1 – Зависимость полноты реакции от времени τ при 13,3 %-ной концентрации щелочи при температуре 130 °С для кристаллических сплавов: 1-ФС 90 с барием; 2-ФС 90; 3-ФС 75 Ba1; 4-ФС 75 Ba4; 5-ФСА 30; 6-AB-86.

Зависимости α - τ наиболее полно соответствует уравнение Ерофеева [9]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (1)$$

где α – полнота реакции; k – константа скорости реакции, зависящая от температуры и природы вещества; τ – время реакции, с; n – постоянная, учитывающая на каких геометрических элементах поверхности развивается реакция.

В таблице 1.2 и на рисунке 1.2 и отражены реакции взаимодействия со щелочью сплавов ФС и ФСА. Синтетический сплав ФСА 15 гранулированный на начальной стадии имеет константу скорости $k = 10,7$ и показатель $n = 1,88$. При $\alpha_\tau = 0,41$ наблюдается перелом прямой, после которого коэффициенты принимают значения $k = 53,8$; $n = 1,23$. Уменьшение показателя n после перелома обусловлено сокращением реакционной поверхности как вследствие исчезновения более мелких частиц, так и за счет зарастания более крупных частиц гидрооксидным слоем [10]. Измельчение порошка фракции $(0,5-1,5) \cdot 10^{-3}$ м до $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м увеличивает скорость реакции более чем в 1,5 раза (см. таблицы 1.1–1.2).

Таблице 1.2 соответствует рисунок 1.2. Номера прямых соответствуют порядковым номерам в таблице.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 1.2 – Зависимость скорости выделения водорода и полноты реакции от температуры для стандартных сплавов ФСА и сплавов ФС. Концентрация щелочи 13,3%, дисперсный состав $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м, $m = 1 \cdot 10^{-3}$ кг

№№	Тип сплава	Температура реакции, °С	Время реакции, с, $\tau \cdot 10^{-3}$	Максимальная скорость реакции, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}), W \cdot 10^3$	Полнота реакции, α_r	Коэффициенты	
						$k \cdot 10^3$	n
1	ФС-90	130	1,86	3,49	0,91	46,9	0,53
2	ФС-90 с барием	130	1,8	1,08	0,87	22,4	0,44
3	ФСА-15 гранулированный	130	2,9	0,19	0,53	10,7 (53,1)	1,88 (1,23)
4	ФСА-25	130	3,48	2,1	0,8	0,4	2,5
5	ФСА-30 с марганцем	130	2,08	0,16	0,43	19,6	0,5
6	Алюминий с примесями кальция и магния	90	0,048	8,9	0,99	35	0,38

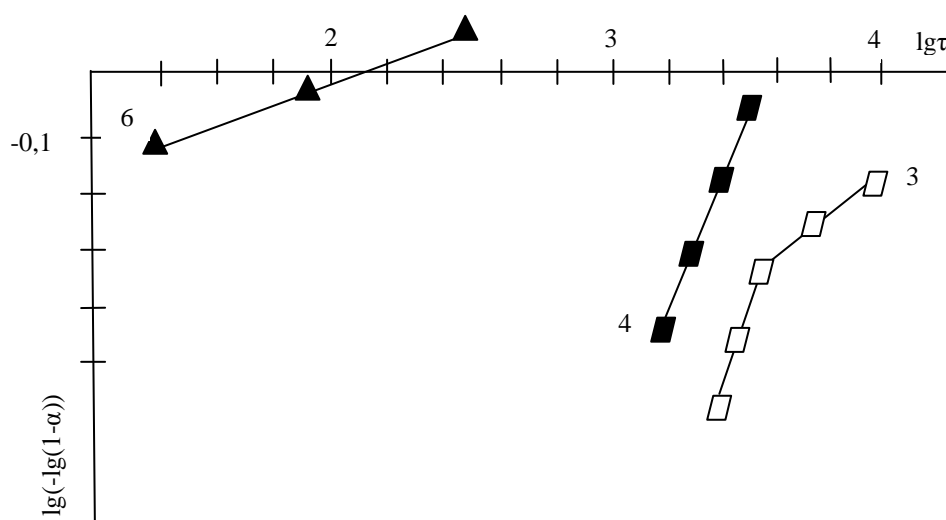


Рисунок 1.2 – Зависимость величины $\lg(-\lg(1-\alpha))$ от логарифма времени $\lg t$ при 13,3%-ой концентрации щелочи для кристаллических сплавов ФСА:
 3 – ФСА 15 гранулированный; 4 – ФСА 25;
 6 – алюминий с примесями кальция и магния

Активность сплава ФС 75 Ба1 значительно превосходит активность сплава ФС 75 Ба4. Это обусловлено тем, что с увеличением содержания алюминия от 2 до 10% снижается уровень газовыделения в сплавах с барием на 40–45 %.

На рисунке 1.2 и в таблице 1.2 даны результаты исследования кинетики взаимодействия алюминиевого сплава с примесями кальция и магния с раствором щелочи.

Наиболее интенсивная реакция наблюдается у алюминиевых сплавов при температуре 90 °С, что обусловлено высоким содержанием алюминия.

Таким образом, в условиях проведенных экспериментов выявлены следующие общие закономерности:

Таким образом, в условиях проведенных экспериментов выявлены следующие общие закономерности:

1. Кристаллические сплавы ФС, имеющие в своем составе барий и кальций, активнее сплавов ФСА. 2. Наибольшей скоростью и полнотой реакции обладают алюминиевые сплавы. 3. Сплавы с добавками бария ведут себя активнее сплавов ФСА при невысокой концентрации щелочи. 4. При использовании сплавов с добавками бария сокращается расход едкого натра и алюминия.

Литература

1. Тейлор Г. Производство водорода. – Л.: Науч. хим. техн. изд.-во. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 180 с.

2. Когуты И.Л. "Приготовление активного алюминия по способу проф. Уэно". Жур. «Красный воздухоплаватель». Петроград, 1919, №1.

3. Трошенькин В.Б. Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Х.: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1999. – 16 с.

4. Зипунников Н.Н., Трошенькин В.Б. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием энергоаккумулирующих веществ. – Харьков, 2008. – Препринт НАН Украины, Ин-т проблем машиностроения. – 23 с.

5. Выплавка лигатур с барием и кальцием силикотермическим и углевосстановительными способами/И.В. Рябчиков, С.Г. Гарячев, Ю.В. Кузьмин и др. – В кн.: Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов. Кемерово: Кн. изд-во, 1969, вып. 2, с. 261–269.

6. Совершенствование технологии получения силикобария углевосстановительным методом из сульфатных руд /И.В. Рябчиков, М.И. Гасик, В.И. Погорелый и др. – Черная металлургия. Бюл. НТИ, 1973, №24, с. 31–32.

7. А. с. 163360 (СССР). Способ получения сплавов с барием./И. В. Рябчиков, С.Г. Гарячев, В.И. Жучков. – Опубл. в Б. И., 1969, №34, с. 20.

8. Трошенькин В.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174 с.

9. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ. ДАН СССР, 1946. Том LII, №6, 515-520 с. Институт химии АН БССР, Минск.

10. Лепинь Л.К., Тетере Л., Шмидт А. О взаимодействии алюминия с водой//Докл. АН СССР, 1953. – 88. – №5. – С. 871–874.

Bibliography (transliterated)

1. Teylor G. Proizvodstvo vodoroda. – L.: Nauch. him. tehn. izd.-vo. Vsehimprom VSNH SSSR, 1930. – 180 p.

2. Kogutov I.L. "Prigotovlenie aktivnogo alyuminiya po sposobu prof. Ueno". Zhur. «Krasnyiy vozduhoplavatel». Petrograd, 1919, #1.

3. Troshenkin V.B. Sovershenstvovanie protsessa i reaktora po proizvodstvu vodoroda iz vody pri pomoschi splavov, poluchaemyih iz neorganicheskoy chasti ugley: Avtoref. dis. kand. tehn. nauk. – H.: Hark. gos. politehn. un-t, 1999. – 16 p.

4. Zipunnikov N.N., Troshenkin V.B. Razrabotka protsessa polucheniya vodoroda iz vody s ispolzovaniem eneroakkumuliruyuschih veschestv. – Harkov, 2008. – Preprint NAN Ukrainyi, In-t problem mashinostroeniya. – 23 p.

5. Vyiplavka ligatur s bariem i kaltsiem silikotermicheskim i uglevosstanovitelnyim sposobami/I.V. Ryabchikov, S.G. Garyachev, Yu.V. Kuzmin i dr. – V kn.: Sovershenstvovanie proizvodstva ferrosilitsiya na Kuznetskom zavode ferrosplavov. Kemerovo: Kn. izd-vo, 1969, vyip. 2, p. 261–269.

6. Sovershenstvovanie tehnologii polucheniya silikobariya uglevosstanovitel-nyim metodom iz sulfatnyih rud /I.V. Ryabchikov, M.I. Gasik, V.I. Pogorelyiy i dr. – Chernaya metallurgiya. Byul. NTI, 1973, #24, p. 31–32.

7. A. s. 163360 (SSSR). Sposob polucheniya splavov s bariem. I. V. Ryabchikov, S.G. Garyaev, V.I. Zhuchkov. – Opubl. v B. I., 1969, #34, p. 20.

8. Troshenkin B.A. Tsirkulyatsionnyie i plenochnyie ispariteli i vodorodnyie reaktoryi. – Kiev: Nauk. dumka, 1985. – 174 p.

9. Erofeev B.V. Obobschennoe uravnenie himicheskoy kinetiki i ego primenenie k reaktsiyam s uchastiem tverdyih veschestv. DAN SSSR, 1946. Tom LII, N6, 515-520 s. Institut himii AN BSSR, Minsk.

10. Lepin L.K., Tetere L., Shmidt A. O vzaimodeystvii alyuminiya s vo-doy Dokl. AN SSSR, 1953. – 88. – #5. – p. 871–874.

УДК 661.961.1

Зіпунніков М.М., Трошенькін В.Б.

РОЗРОБКА ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ І АЛЮМІНІЮ

У даній роботі вивчена активність ряду сплавів при взаємодії з розчинами їдкою натру з метою отримання водню. В якості головних прийняті сплави на основі кремнію і алюмінію. Для узагальнення дослідних даних використано рівняння Б.В. Єрофєєва.

Усатый А.П.

**ОСТРОВНАЯ МОДЕЛЬ ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА
В ЗАДАЧАХ ОПТИМИЗАЦИИ ОСЕВЫХ ТУРБИН
С УЧЁТОМ ПЕРЕМЕННОГО РЕЖИМА РАБОТЫ**

В задачах оптимального проектирования ПЧ осевых турбин используются различные подходы, методы и алгоритмы оптимизации. Существенный вклад в их развитие внесли отечественные ученые, особенно харьковской школы – ХПИ [1,2,3], ИПМаш [4], а также МЭИ, МВТУ, ЛПИ и др. Подробный анализ развития методов и алгоритмов оптимального проектирования, применяемых в области турбостроения, приведен в работе [5]. В которой четко прослеживается тенденция перехода от методов, использовавшихся на ранних этапах развития теории оптимального проектирования [6] (различные градиентные методы, детерминированные прямые методы типа Хука-Дживса или Нелдера-Мида и др.), к современным методам [7,8], основанным на использовании стохастических множеств, эвристики и различных аналогий (ЛП-поиск, моделируемый отжиг, генетические алгоритмы).

Основной причиной несостоятельности стратегий ориентирующихся на использование лишь традиционных методов, послужил процесс развития и усложнения постановок решаемых задач оптимального проектирования турбомашин. В настоящее время они характеризуются многокритериальностью и полимодальностью целевых функций, в высшей степени большой размерностью векторов управляющих параметров, высокой корреляцией конструктивных и режимных параметров, наличием широкого рода функциональных и параметрических ограничений. Особенно это характерно для задач, связанных с поиском конструкций осевых турбин, предназначенных для работы в широком диапазоне изменения режимных параметров [3].

Естественно, что при решении задач такой сложности, использование лишь классических детерминированных методов оптимизации, даже с учетом их достаточно высокой вычислительной скорости, не позволяет эффективно и в полной мере решить проблемы проектирования проточных частей турбомашин, способных удовлетворять отмеченным выше требованиям. В основном, это связано с тем, что классические алгоритмы обладают рядом существенных недостатков, которые проявляются, в первую очередь, в их достаточно низкой надежности и эффективности в случае полимодальности целевой функции. Кроме того, они предрасположены к накоплению итерационных ошибок вычислений и не способны находить максимально репрезентативные множества допустимых решений на множестве Парето, т.к. не гарантируют равномерного распределения оптимальных точек множества альтернативных, недоминируемых решений в пространствах векторов критериев качества и управляющих (конструктивных) параметров.

Последний недостаток чаще всего проявляется при трансформации задачи многокритериальной оптимизации к задаче однокритериальной оптимизации с использованием скалярной весовой свертки вектора критериев качества, либо переводом ряда критериев качества в ограничения что, к сожалению, использовалось и используется достаточно часто разработчиками подсистем оптимизации турбомашин. В этих случаях решением задачи оптимального проектирования осевой турбины будет ряд конструкций

очень близких друг к другу при потенциально бесконечном множестве Парето, т.е., по сути, будет найдено одно решение вместо ряда альтернативных.

Следовательно, для решения задач оптимального проектирования ПЧ осевых турбин наиболее адекватными будут методы оптимизации, способные находить репрезентативные множества альтернативных оптимальных конструкций, вместо одной или нескольких очень близких решений, а реализующие их алгоритмы должны обладать высокой вычислительной скоростью и, в том числе, способными использовать преимущества компьютеров с многоядерными процессорами. Поэтому разработка именно таких алгоритмов для решения задач оптимального проектирования осевых турбин является на сегодняшний день наиболее актуальной.

В этой связи, перспективным выглядит подход, основанный на совместном использовании как классических, так и современных методов оптимизации, а также их модификаций и различных комбинаций, что созвучно с выводами, сделанными в аналитической статье [9], по работам, использующим ГА для оптимизации ядерных реакторов.

В предлагаемой работе рассматривается подход к совершенствованию подсистемы оптимального проектирования САПР «Турбоагрегат», основанный на использовании методов теории планирования эксперимента, ЛП-поиска, а также модификации островной модели ГА для решения задач оптимального проектирования осевых турбин способных устойчиво и высокоэффективно работать на гамме режимов.

Основным назначением методов теории планирования эксперимента, в данном случае, является приведение описания критериев качества и функциональных ограничений в пространстве конструктивных и режимных параметров к единому универсальному виду – полному квадратичному полиному (формальной макромодели (ФММ) [2]):

$$Y(q) = A_0 + \sum_{i=1}^n (A_{i1}q_i + A_{i2}q_i^2) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n A_{ij}q_iq_j, \quad (1)$$

где A – матрица коэффициентов ФММ; \vec{q} – вектор нормированных значений факторов \vec{Q} ФММ; n – число факторов ФММ; \vec{Q} – вектор варьируемых параметров ФММ.

Для всех компонент вектора \vec{q} справедливо соотношение $-1 \leq q_i \leq 1$.

Часто для повышения универсальности зависимостей (1) в качестве компонент вектора \vec{Q} приходится использовать различные критерии подобия, общепринятые в области турбиностроения. Обеспечение эквивалентных связей между пространством реальных параметров G_X ПЧ осевой турбины ($\vec{X} \in G_X$) и его представлением в пространстве G_Q параметров ФММ ($\vec{Q} \in G_Q$) осуществляется с помощью соответствующих векторов функций прямого преобразования (кодирования) $\vec{Q} = \vec{f}(\vec{X})$ и обратного преобразования (декодирования) $\vec{X} = \vec{f}^{-1}(\vec{Q})$. Использование этих функций обеспечивает эквивалентные взаимные переходы между отмеченными пространствами параметров.

Кроме того, с помощью прямых

$$q_i = f_{iQ}(Q_i) = (2 * Q_i - Q_{i \max} - Q_{i \min}) / (Q_{i \max} - Q_{i \min})$$

и обратных

$$Q_i = f_{iQ}^{-1}(q_i) = 0,5 * (Q_{i \max} + Q_{i \min} + q_i * (Q_{i \max} - Q_{i \min}))$$

нормировочных зависимостей осуществляются эквивалентные операции нормирования и разнормирования, обеспечивающие однозначные связи между параметрами пространства G_Q и соответствующего ему нормированного пространства \bar{G}_q . Таким образом, алгоритмы поисковой оптимизации работают в нормированном пространстве \bar{G}_q и манипулируют соответствующими представлениями конструкций осевых турбин в этом пространстве, используя в качестве функций оценки критериев качества и функциональных ограничений зависимости вида (1). Получаемые в результате оптимального проектирования множества решений в пространстве \bar{G}_q операцией разнормирования переводятся в пространство G_Q , а с помощью вектора функций декодирования - в пространство реальных объектов (параметров) G_X .

План эксперимента составляется для параметров пространства G_Q и посредством функции $f^{-1}(\vec{Q})$ все точки плана переводятся в пространство реальных параметров ПЧ – G_X . Каждая точка плана из пространства G_X рассчитывается с помощью математической модели, отражающей течение реальных физических процессов в ПЧ осевой турбины. По результатам расчета формируются соответствующие векторы наблюдений для критериев качества и функциональных ограничений. Коэффициенты ФММ вычисляются с использованием методов теории планирования эксперимента, соответствующей обработке полученных векторов наблюдений. Учитывая «экономность» планов эксперимента, а также простой вид зависимости (1), удается существенным образом упростить и повысить вычислительную эффективность и надежность оптимизационных алгоритмов. В зависимости от особенностей постановки конкретной задачи оптимального проектирования при планировании численных экспериментов и создании ФММ используются трехуровневые планы Бокса и Бенкена [10] либо Рехтшаффнера [11].

ЛП_τ-последовательность [12] используется для генерации начальных популяций в ГА, а также для «обучения» лидера популяции, подобно [13].

Не вдаваясь подробно в теорию ГА, отметим лишь, что они основаны на моделировании процесса эволюции с учетом факторов наследования (скрещивания), изменчивости (мутации) и отбора наиболее приспособленных особей (лучших решений). Работа ГА при решении оптимизационных задач начинается с построения некоторого множества (начальной популяции) допустимых решений (особей). Затем с помощью многочисленных случайных изменений компонент вектора управляющих параметров осуществляется целенаправленный поиск более эффективных решений (более приспособленных особей). При этом, чем больше приспособленность особи, тем больше ее вероятность воспроизвести своих потомков (новых решений) при формировании популяций новых поколений [14]. Классическая схема работы ГА приведена на рис. 1.

Существует множество вариантов реализации ГА, отличающихся методами скрещивания, мутации, отбора решений и т.д. [15]. Для решения нашей задачи за основу был взят вариант ГА, реализующий идею миграции и искусственной селекции, т.н. островную модель эволюции [16]. В отличие от обыкновенных ГА здесь реализуется макроэволюция, т.е. создается не одна популяция, а некоторое множество популяций.

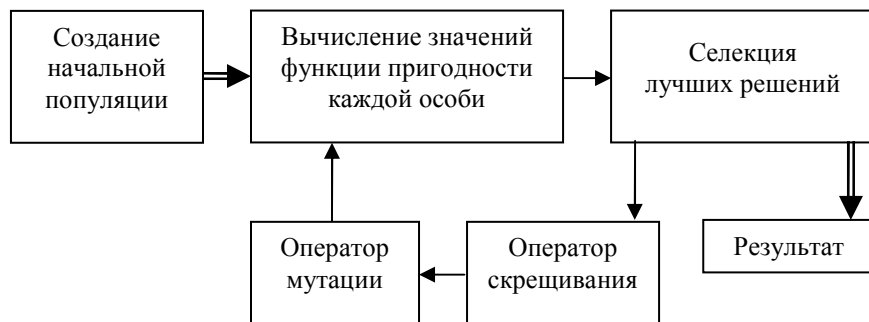


Рисунок 1 – Схема работы генетического алгоритма

В стандартном варианте островной модели генетический поиск осуществляется путем объединения родителей из различных (островных) популяций (рис. 2).

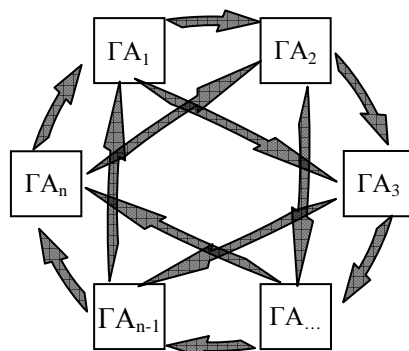


Рисунок 2 – Схема образования новых поколений в стандартном варианте островной модели ГА

В данной модели каждая из популяций (множество допустимых конструкций) совершенствуется отдельно с помощью одного из стандартных ГА, что ассоциируется с эволюционным развитием особей (в нашем случае – конструкций ПЧ осевой турбины) на нескольких изолированных островах (независимых оптимизационных процессах). Через несколько поколений происходит миграция – островные популяции конструкций обмениваются определенным количеством лучших вариантов, что позволяет совместить «достижения» независимых оптимизационных процессов на разных островах для получения наилучшего решения. Следует отметить, что островная модель ГА хорошо приспособлена для реализации многопоточных сценариев вычислений, т.к. островные эволюционные процессы могут моделироваться на отдельных процессорах, что соответствует одному из принципов развития современных оптимизационных алгоритмов.

Первый предлагаемый вариант модификации островной модели ГА для решения задач оптимального проектирования ПЧ осевых турбин с учетом режимов эксплуатации имеет следующие отличительные особенности. Число островов равно числу вероятных режимов эксплуатации. На каждом острове условия решения островной оптимизационной задачи определяются режимными параметрами, значения которых соответствуют конкретному режиму эксплуатации. Т.е. по сути, островная оптимизация конст-

рукции ПЧ осуществляется для одного режима работы. После 3–5 островных поколений осуществляется селекция особей, предназначенных для «переселения» на другие острова. При этом выбираются только те особи (варианты конструкции), которые наиболее эффективно работают на всей гамме режимов. Все вместе они образуют множество конструкций, которое на следующей итерации решения общей оптимизационной задачи будет играть роль новой популяции всех островных ГА. Такой прием не только дополняет оператор мутации и страхует от преждевременной сходимости и попаданий в локальные оптимумы, общей оптимизационной задачи, но и поддерживает общую стратегию ее решения, что можно увидеть при анализе поведения «предельных» вариантов возможных конструкций осевых турбин. Очевидно, что у «худшей» конструкции ПЧ из любой островной популяции достаточно мало шансов обеспечить интегрально лучшие показатели при работе на всех эксплуатационных режимах. Понятно также, что и «абсолютно лучшая» конструкция, являющаяся оптимальной для какого-либо режима, тоже не сможет обеспечить максимальный уровень интегральных характеристик, т.к. такие ПЧ характеризуются крутыми зависимостями критериев качества и могут обеспечить эффективную работу только в достаточно узком диапазоне изменения режимных параметров. Поэтому решением задачи оптимального проектирования ПЧ осевой турбины с учетом переменного режима работы должна быть конструкция (множество альтернативных конструкций), обеспечивающая, с учетом времени функционирования каждого из режимов **максимально возможные** значения критериев качества на этих режимах. Получение такого множества конструкций и реализует описанная выше модификация островной модели ГА. Т.к., с одной стороны, островной ГА направлен на повышение характеристик ПЧ для конкретного режима эксплуатации, а с другой – особи новых поколений островных оптимизационных задач наследуют варианты конструкций, способных наиболее эффективно работать при заданном графике изменения режимных параметров. Этот процесс имеет как бы два критерия качества – один для островных оптимизационных задач, а другой для межостровной миграции в общей оптимизационной задаче. Схема предлагаемой модификации островной модели ГА приведена на рис. 3.

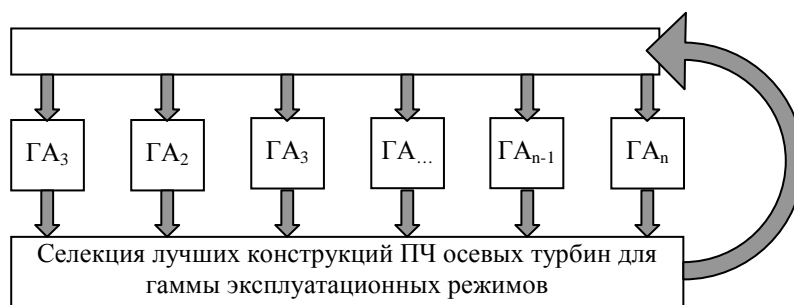


Рисунок 3 – Схема образования новых поколений в модифицированной островной модели ГА

Кроме того, перед миграцией, наилучшие варианты конструкций каждого острова, из списка «переселяемых», проходят этап «обучения» лидера [13]. Т.е. осуществляется попытка найти в достаточно локальной области вокруг лучшего островного решения конструкцию ПЧ, обладающую более высокими интегральными характеристиками. Для чего, вместо градиентного метода, в нашем случае используется ЛП-поиск. И если удастся найти такие ПЧ, то они также включаются в процесс миграции. Количество островных «переселяемых» вариантов конструкций пропорционально времени функционирования режима, что с использованием вероятностного подхода к выбору роди-

телей для скрещивания при генерации новых конструкций ПЧ отражается на частоте репродуктивности особей, полученных с того или иного острова. Это автоматически обеспечивает вероятностный учет влияния (вес) каждой островной популяции (режима эксплуатации) на решение общей оптимизационной задачи. Таким образом, в каждое новое поколение конструкций будут включаться ПЧ, являющиеся наследниками родителей, принадлежащих множествам лучших решений для каждого из режимов эксплуатации и обладающих наилучшими интегральными показателями за весь период работы на всех режимах. При скрещивании (модификации) отобранных родителей (конструкций ПЧ) в процессе генерации новых поколений используется алгоритм кроссовера с вещественным кодированием (BLX – α) [17]. Особенность данного алгоритма в том, что он допускает возможность выхода значений параметров потомков за границы значений этих параметров у родителей на величину $\Delta\alpha$, при этом родители генерируют одного потомка, характеризующегося вектором \vec{q}_3 , компоненты, которого являются случайными числами из соответствующих интервалов $\left[\vec{d}_{\min} - \vec{\Delta}\alpha, \vec{d}_{\max} + \vec{\Delta}\alpha \right]$, где $\vec{d}_{\max} = \max(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$, $\vec{d}_{\min} = \min(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$, $\vec{\Delta} = \vec{d}_{\max} - \vec{d}_{\min}$, а \vec{q}_1 и \vec{q}_2 – векторы нормированных параметров родительских конструкций ПЧ. Для случайного изменения значений конструктивных параметров применяется ряд общеизвестных операторов мутации [15].

По окончании работы ГА из последних островных популяций ПЧ осевых турбин осуществляется выбор конструкций наиболее приспособленных для работы с заданным графиком изменения нагрузки. В конечном счете, формируется множество конструкций, отвечающих требованиям поставленной задачи оптимального проектирования. Соответствующая ранжировка показателей их интегральной эффективности, а также специальная процедура селекции обеспечивают нахождение репрезентативного множества необходимых решений на множестве Парето. В формализованном виде описанный процесс оптимизации приводится ниже.

При создании ФММ (1) критериев качества и функциональных ограничений компоненты вектора \vec{Q} формируют из параметров пространства G_Q , соответствующих конструктивным и режимным параметрам пространства G_X . В нормированном виде он имеет следующий вид $\vec{q} = \{\vec{x}_c, \vec{x}_r\}$, где \vec{x}_c и \vec{x}_r – вектора, эквивалентные конструктивным и режимным параметрам ПЧ осевой турбины соответственно. Полученные ФММ предварительно также нормируются относительно их значений в центре плана эксперимента. Проще говоря, все коэффициенты каждой ФММ делятся на соответствующий им коэффициент A_0 . Это позволяет привести описание всех критериев качества к безразмерному виду и обеспечить сопоставимость их значений, не смотря на различие их физических сущностей и несопоставимость их ненормированных реальных значений в пространстве параметров G_X . Нормирование ФММ локализует область значений критериев качества в диапазоне близком к единице. А в центре плана эксперимента все критерии качества равны единице. С учетом этого функция приспособленности (цели) островных оптимизационных задач будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{is}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) &= \sum_{k=1}^{N_k} \mu_k \left(\bar{Y}_k(\bar{x}_c, \bar{x}_r) \right)^2, \\ \bar{x}_c \in C, \quad \bar{x}_r \in R, \quad [C, R] \in \bar{G}_Q, \quad \bar{v}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) \in V, \\ -1 \leq C \leq 1, \quad -1 \leq R \leq 1, \quad 0 \leq |V| \leq N_V < \infty, \end{aligned} \quad (2)$$

где \bar{F}_{is} – функция приспособленности островной модели ГА; N_k – количество критериев качества; μ_k – вес критерия качества; \bar{Y}_k – нормированное значение критерия качества; C, R – множества, эквивалентные конструктивным и режимным параметрам соответственно; \bar{v}, V – вектор значений и множество функциональных ограничений соответственно; N_V – границы множества функциональных ограничений.

Процесс оптимального проектирования ПЧ осевых турбин осуществляется следующим образом. Параметры каждой конструкции островных популяций предварительно проверяются на соответствие параметрическим и функциональным ограничениям. Для всех конструкций, удовлетворившим ограничениям, вычисляются соответствующие им значения функции $\bar{F}_{is}(\bar{x}_c, \bar{x}_r)$. Затем конструкции ПЧ ранжируются в порядке убывания значений этой функции. Таким образом, в начале списка будут находиться лучшие (наиболее приспособленные) конструкции осевых турбин, предназначенные для работы на одном конкретном режиме. Если веса (μ_k) критериев качества будут равны, то с учетом использования нормированных ФММ критериев качества, с большей долей вероятности, можно утверждать, что расположенные в первой части отранжированного списка конструкции ПЧ осевых турбин будут максимально приближены к множеству Парето либо принадлежать этому множеству. Это обусловлено тем, что в N_k – мерном **нормированном** пространстве критериев качества каждый вариант конструкции ПЧ, характеризуется соответствующей точкой, расстояние которой до центра координат **пропорционально значению функции** $\bar{F}_{is}(\bar{x}_c, \bar{x}_r)$. Таким образом, в первой половине отранжированного списка будут находиться не только наиболее удачные конструкций ПЧ с точки зрения уровня критериев качества, но и конструкции, соответствующие точкам наиболее удаленным от центра координат в пространстве критериев качества, что может служить одним из признаков приближения или принадлежности их к множеству Парето. Геометрическая интерпретация вышесказанного для двухкомпонентного вектора критериев качества приведена на рис. 4.

Как видно из рис. 4., точки наиболее удаленные от центра координат расположены в зоне аппроксимации Парето.

Если постановки островных оптимизационных задач предполагают наличие различных весов (μ_k) критериев качества, то алгоритм селекции дополняется процедурой повышения репрезентативности отбираемых конструкций. Данная процедура предусматривает выбор лучших конструкций в каждом из (N_d) равномерно расположенных диапазонов вдоль оси каждой компоненты вектора критериев качества. Повторяющиеся точки не учитываются. Использование такого оператора селекции позволяет найти удачные альтернативные конструкции, равномерно расположенные вдоль осей координат, соответствующих компонентам вектора критериев качества и одновременно принадлежащих множеству Парето.

Функция приспособленности общей оптимизационной задачи в этом варианте модификации островной модели выглядит следующим образом:

$$\bar{F}_{\text{glob}}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) = \sum_{r=1}^{N_r} (\bar{F}_{\text{is}}(\bar{x}_c, \bar{x}_r))^2 \quad (3)$$

Предложенный вид целевой функции позволяет учесть специфическую особенность задачи оптимального проектирования осевых турбин, предназначенных для работы на переменных режимах. С одной стороны, данная функция несет в себе информацию о суммарной эффективности конструкции на всех режимах эксплуатации, а с другой стороны она подчеркивает наличие Паретовских признаков конкурентного влияния режимов эксплуатации на итоговый результат. В данном случае критерии качества даже одной физической сущности, но определяемые для разных режимов функционирования осевой турбины, являются конкурентными критериями в общей оптимизационной задаче и расширяют размерность пространства критериев при поиске Паретовского множества решений. Данная особенность отражает основной Паретовский принцип –

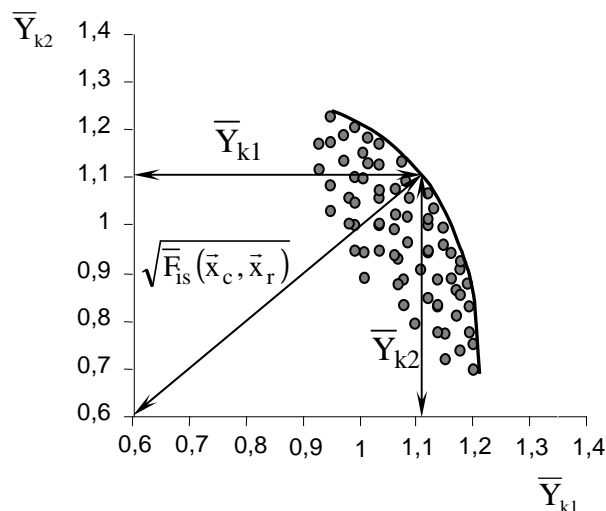


Рисунок 4 – К определению расстояния от центра координат до точек Парето

конструкция не может иметь максимально высокие значения критериев качества на всех режимах эксплуатации. Улучшая показатели ПЧ для одного режима, приходится в какой-то степени жертвовать аналогичными показателями работы на других режимах. Таким образом, «превратив» режимы эксплуатации в аналоги конкурентных критериев качества и, используя описанные выше принципы селекции, мы получаем принципиальную возможность нахождения репрезентативного множества недоминируемых конструктивных решений ПЧ осевых турбин, принадлежащих множеству Парето и способных наиболее эффективно работать на заданном графике изменения режимных параметров.

Второй вариант модификации островной модели ГА основан на дальнейшем развитии идеи конкурентности «режимных» критериев качества. Очевидно, что для каждого из режимов, можно найти свою оптимальную конструкцию ПЧ осевой турбины, способную наиболее эффективно работать на конкретном режиме эксплуатации (рис. 5, кривые 1...4). Огибающая (кривая 5) этих решений является той идеальной характеристикой, которой должна была бы обладать оптимальная всережимная конструкция ПЧ осевой турбины. К сожалению, не существует даже теоретических решений касательно конструкций осевых турбин, обеспечивающих такие эксплуатационные характеристики.

Вместе с тем, используя оптимальные конструкции ПЧ для каждого из вероятных режимов эксплуатации в качестве некоего идеала, можно сформулировать задачу оптимального проектирования осевой турбины с учетом режимов ее работы как задачу обеспечения минимального отклонения характеристик проектируемой турбины от максимальных значений, соответствующих характеристик ПЧ, оптимальных для каждого из режимов.

Вместе с тем, используя оптимальные конструкции ПЧ для каждого из вероятных режимов эксплуатации в качестве некоего идеала, можно сформулировать задачу оптимального проектирования осевой турбины с учетом режимов ее работы как задачу обеспечения минимального отклонения характеристик проектируемой турбины от максимальных значений, соответствующих характеристик ПЧ, оптимальных для каждого из режимов.

Вместе с тем, используя оптимальные конструкции ПЧ для каждого из вероятных режимов эксплуатации в качестве некоего идеала, можно сформулировать задачу оптимального проектирования осевой турбины с учетом режимов ее работы как задачу обеспечения минимального отклонения характеристик проектируемой турбины от максимальных значений, соответствующих характеристик ПЧ, оптимальных для каждого из режимов.

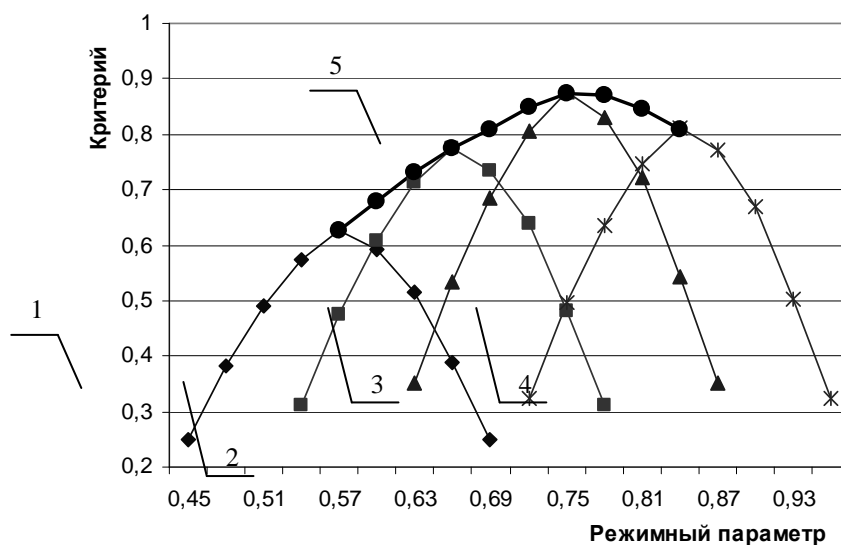


Рисунок 5 – Залежності критерія якості від режимного параметра для 4-х оптимальних конструкцій ПЧ

Функція, описуюча відхилення критеріїв якості проектуваної конструкції ПЧ від оптимальної, приймається рівною різниці довжин їх векторів критеріїв якості в просторі параметрів \bar{G}_Q :

$$\Delta \bar{F}_{is} = \sum_{k=1}^{Nk} \mu_k \left(\bar{Y}_k^{opt}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) \right)^2 - \sum_{k=1}^{Nk} \mu_k \left(\bar{Y}_k^{design}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) \right)^2, \quad (4)$$

$$\bar{x}_c \in C, \quad \bar{x}_r \in R, \quad [C, R] \in \bar{G}_Q, \quad \bar{v}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) \in V,$$

$$-1 \leq C \leq 1, \quad -1 \leq R \leq 1, \quad 0 \leq |V| \leq N_V < \infty,$$

де \bar{Y}_k^{opt} – значення критерія якості оптимальної островної конструкції ПЧ; \bar{Y}_k^{design} – значення критерія якості проектуваної конструкції ПЧ.

А глобальна цільова функція, з урахуванням режимів експлуатації, відповідно відображає положення проектуваної конструкції в просторі компонент вектора конкурентних «режимних» критеріїв якості:

$$\bar{F}_{glob}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) = - \sum_{r=1}^{Nr} \left(\Delta \bar{F}_{is}(\bar{x}_c, \bar{x}_r) \right)^2. \quad (5)$$

Отличительной особенностью данной модификации островной модели ГА является то, что задачи оптимального проектирования ПЧ осевых турбин для каждого из режимов эксплуатации решаются один раз и используются для определения соответствующих значений $\bar{Y}_k^{opt}(\bar{x}_c, \bar{x}_r)$. В дальнейшем эти значения применяются при оценке отклонения проектуемой ПЧ осевой турбины от лучших (оптимальных) островных («режимных») решений в общей оптимизационной задаче (4).

Применение описанных выше операторов скрещивания и селекции с различными комбинациями операторов мутации, позволяет находить репрезентативное множе-

ство конструкций ПЧ осевой турбины, обеспечивающих наилучшие приближения показателей эффективности к соответствующим им оптимальным значениям «режимных конструкций». Следует отметить, что в качестве значений $\bar{Y}_k^{opt}(\bar{x}_c, \bar{x}_r)$ могут выступать и соответствующие величины, указанные в техническом задании на проектирование ПЧ осевой турбины.

Таким образом, предложенные алгоритмы оптимизации, использующие модификации островной модели ГА отвечают современным требованиям и позволяют эффективно решать задачи оптимального проектирования ПЧ осевых турбин с учетом переменного графика эксплуатационных нагрузок.

Выводы

1. Предложена методика совершенствования подсистемы оптимального проектирования осевых турбин, учитывающая современные тенденции развития методов и алгоритмов оптимизации и основанная на комбинированном использовании традиционных алгоритмов в сочетании с методами планирования эксперимента и модификациями генетического алгоритма.

2. Рассмотрено два варианта модификации островной модели генетического алгоритма для решения задач оптимального проектирования проточной части осевых турбин с учетом переменности эксплуатационных нагрузок.

3. Отмечено наличие Паретовских признаков конкурентности островных критериев качества даже одной физической сущности в общей задаче оптимального проектирования с учетом режимов эксплуатации.

4. Показаны особенности постановок островных задач и общей задачи оптимизации.

4. Описаны подход к формированию функций приспособленности островных и общей оптимизационных задач, а также соответствующие им операторы селекции лучших решений.

5. Использование предлагаемых модификаций островной модели генетического алгоритма позволяет находить репрезентативные множества альтернативных недоминируемых конструкций ПЧ осевых турбин, способных эффективно работать в условиях переменности режимов эксплуатации.

Литература

1. Бойко А.В., Говорущенко Ю.Н. и др. Аэродинамический расчёт и оптимальное проектирование проточной части осевых турбин. – Монография. Х.: НТУ «ХПИ», 2002. – 356 с.

2. Усатый А.П. Оптимизация ЦВД мощных паровых турбин. Дис. ... канд. техн. наук. – Харьков, 1988. – 187 с.

3. Бойко А.В., Говорущенко Ю.Н., Усатый А.П., Руденко А.С. Многоуровневая оптимизация параметров проточной части осевых турбин с учётом переменного режима работы // Сб. Энергетические и теплотехнические процессы и оборудование.– Харьков:НТУ «ХПИ».– 2007.– №2. С. 26–30.

4. Шубенко-Шубин Л.А., Стоянов Ф.А. Автоматизированное проектирование лопаточных аппаратов тепловых турбин. Л.: Машиностроение, 1984. – 236 с.

5. Бойко А.В., Говорушенко Ю.Н., Усатый А.П. Оптимальное проектирование проточных частей осевых турбомашин - современное состояние // Сб. Энергетические и теплотехнические процессы и оборудование, Харьков, НТУ «ХПИ» 2005. С. 14–21.
6. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. – М.: Мир, 1985. – 509 с.
7. Harvey, N.W., Rose, M.G., Taylor, M.D., Shahpar, S. and Gregory-Smith, D.G. 2000, "Nonaxisymmetric Turbine Endwall Design, Part I–3D Linear Design system", Journal of Turbomachinery, 122, number 2, pp. 286–294.
8. Akira Oyama, Meng, Sing Liou, Shigeru Obayashi Transonic axial-flow blade shape optimization Using evolutionary algorithm and three-dimensional navier-stokes solver. AIAA 2002–5642
9. Неклюдов И.М., Клепиков В.Ф., Корда В.Ю., Шепелев А.Г. и др. Эволюционные компьютерные технологии: наукометрическое исследование. Вопросы атомной науки и техники. 2005. №5. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (88), С. 121–127.
10. Box E.P., Behnken D.W. Some new three-level Design for the Study of Quantitative Variables. – Technometrics. 1960. № 4. P. 455–475.
11. Rechtschaffner R.L. Saturated fractions of 2n and 3n factorial designs. – Technometrics. 1967. № 9. P. 569–575.
12. Соболев И.М. Точки, равномерно заполняющие многомерный куб. – М.: Наука, 1985. – 32 с.
13. Паклин Н.Б., Сенилов М.А., Тененев В.А. Интеллектуальные модели на основе гибридного генетического алгоритма с градиентным обучением лидера // Искусственный интеллект. – Донецк: Наука і освіта. 2004. № 4. С. 159–168.
14. Цой Ю.Р. О поисковых особенностях эволюционных алгоритмов. 2006 – <http://www.qai.narod.ru/>.
15. Панченко Т.В. Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие/ под редакцией Тарасевича И.Ю. – Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет» – 2007. – 87 с.
16. Курейчик В.М., Родзин С.И. Эволюционные алгоритмы: генетическое программирование. Обзор / Известия РАН. ТиСУ. 2002. №1. С. 127–137.
17. Herrera F., Lozano M., Sanchez A.M. Hybrid Crossover Operators for Real-Coded Genetic Algorithms: An Experimental Study // Soft Comput. 2005. №9(4). P. 280–298.

Bibliography (transliterated)

1. Boyko A.V., Govoruschenko Yu.N. i dr. Aerodinamicheskii raschyot i optimal-noe proektirovanie protochnoy chasti osevyih turbin. – Monografiya. H.: NTU «HPI», 2002. – 356 p.
2. Usatyiy A.P. Optimizatsiya TsVD moschnyih parovyih turbin. Dis. ... kand. tehn. nauk. – Harkov, 1988. – 187 p.
3. Boyko A.V., Govoruschenko Yu.N., Usatyiy A.P., Rudenko A.S. Mnogourovnevaya optimizatsiya parametrov protochnoy chasti osevyih turbin s uchyotom peremennogo rezhima raboty Sb. Energeticheskie i teplotekhnicheskie protsessyi i oborudovanie.–Harkov:NTU «HPI».– 2007.– #2. p. 26–30.
4. Shubenko-Shubin L.A., Stoyanov F.A. Avtomatizirovannoe proektirovanie lopatochnyih apparatov teplovyih turbin. L.: Mashinostroenie, 1984. – 236 p.

5. Boyko A.V., Govoruschenko Yu.N., Usatyiy A.P. Optimalnoe proektirovanie protochnykh chastey osevykh turbomashin - sovremennoe sostoyanie. Sb. Energeticheskie i teplotekhnicheskie protsessyi i oborudovanie, Harkov, NTU «HPI» 2005. p. 14–21.
6. Gill F., Myurrey U., Rayt M. Prakticheskaya optimizatsiya. – M.: Mir, 1985. – 509 p.
7. Harvey, N.W., Rose, M.G., Taylor, M.D., Shahpar, S. and Gregory-Smith, D.G. 2000, "Nonaxisymmetric Turbine Endwall Design, Part I–3D Linear Design system", Journal of Turbomachinery, 122, number 2, pp. 286–294.
8. Akira Oyama, Meng, Sing Liou, Shigeru Obayashi. Transonic axial-flow blade shape optimization Using evolutionary algorithm and three-dimensional navier-stokes solver. AIAA 2002–5642
9. Neklyudov I.M., Klepikov V.F., Korda V.Yu., Shepelev A.G. i dr. Evolyutsionnyie kompyuternyie tehnologii: naukometricheskoe issledovanie. Voprosyi atomnoy nauki i tehniki. 2005. #5. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsion-noe materialovedenie (88), p. 121–127.
10. Box E.P., Behnken D.W. Some new three-level Design for the Study of Quantitative Variables. – Technometrics. 1960. # 4. P. 455–475.
11. Rechtschaffner R.L. Saturated fractions of $2n$ and $3n$ factorial designs. – Technometrics. 1967. # 9. P. 569–575.
12. Sobol I.M. Tochki, ravnomerno zapolnyayushchie mnogomernyy kub. – M.: Nauka, 1985. – 32 p.
13. Paklin N.B., Senilov M.A., Tenenev V.A. Intellektualnyie modeli na os-nove gibridnogo geneticheskogo algoritma s gradientnyim obucheniem lidera. Iskusstvennyy intellekt. – Donetsk: Nauka i osvita. 2004. # 4. p. 159–168.
14. Tsoy Yu.R. O poiskovykh osobennostyakh evolyutsionnykh algoritmov. 2006 – <http://www.qai.narod.ru/>.
15. Panchenko T.V. Geneticheskie algoritmy: uchebno-metodicheskoe posobie/ pod redaktsiyey Tarasevicha I.Yu. – Astrahan: Izdatelskiy dom «Astrahanskiy universitet» – 2007. – 87 p.
16. Kureychik V.M., Rodzin S.I. Evolyutsionnyie algoritmy: geneticheskoe programmirovaniye. Obzor. Izvestiya RAN. TiSU. 2002. #1. p. 127–137.
17. Herrera F., Lozano M., Sanchez A.M. Hybrid Crossover Operators for Real-Coded Genetic Algorithms: An Experimental Study. Soft Comput. 2005. #9(4). P. 280–298.

УДК 621.165

Усатий О.П.

ОСТРІВНА МОДЕЛЬ ГЕНЕТИЧНОГО АЛГОРИТМУ В ЗАДАЧАХ ОПТИМІЗАЦІЇ ОСЬОВИХ ТУРБІН З УРАХУВАННЯМ ЗМІННОГО РЕЖИМУ РАБОТИ

В статті розглянуті 2 варіанти модифікації острівної моделі генетичного алгоритму (ГА) в задачах оптимального проектування осьових турбін, працюючих зі змінними графіками експлуатаційних загрузок. Проаналізовані особливості запропонованих модифікацій острівної моделі ГА, а також можливі схеми вистроювання алгоритмів при пошуку оптимальних конструкцій проточних частин (ПЧ) осьових турбін.

УДК 554.421:544.144.7:541.115

Колисниченко Ю.В., Кравченко И.В., Дышловой В.И.

**РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ
В УРАВНЕНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
ДЛЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ**

В литературе для константы скорости простых адиабатических реакций по теории переходного состояния приводятся уравнения, в которых стерический множитель вычисляется через статистические суммы исходных реагентов и переходного состояния. Сложность заключается в использовании дорогостоящего оборудования и программ квантово-химических расчетов. Неточности расчетов до одного порядка статистических сумм обуславливаются приближением геометрических параметров переходного состояния, экспериментальные данные которого отсутствуют и не могут быть измерены.

Упростить вычисление и увеличить точность расчетов предэкспоненциальных множителей в уравнении константы скорости для мономолекулярных реакций разложения можно путем статистической обработки экспериментально изученных реакций. В мономолекулярных реакциях, когда активация касается только одной рвущейся связи, для константы скорости (k) справедливо уравнение, полученное Герцфельдом [1]:

$$k = e \cdot \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{-E_{\text{экс}}/RT}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Вид уравнения (1) соответствует случаю, когда стерический множитель $P=1$ и трансмиссионный коэффициент $\chi = 1$. В этом уравнении $\lg k_o = \lg(e \cdot \frac{k_B}{h} \cdot T)$ для T от 298 до 500 К должен быть равен соответственно от 13,23 до 13,64. Для многих реакций это правило выдерживается с допустимой погрешностью эксперимента, но существует множество реакций, не подчиняющихся этому правилу, то есть для них $P \neq 1$.

Мономолекулярные реакции разложения $A \leftrightarrow B+C$ в большей части являются обратными бимолекулярным реакциям присоединения. Установлено, что стерический множитель бимолекулярной реакции может быть рассчитан по эмпирическим формулам [2]:

$$\lg P_{\text{би}} = 0,113 - 3,117 \lg m, \quad (2)$$

где m – количество усредненных одинарных связей;

$$\lg P_{\text{би}} = -3,117 \lg m, \quad (3)$$

где m – количество одинарных связей.

Считаются усредненными одинарными связями такие связи, когда в структурных формулах продуктов имеются двойные и тройные связи, например, HNO_3 ($\text{H}-\text{O}-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$), $m=6$ усредненных одинарных связей.

Считаются одинарными связями такие связи, когда в структурных формулах продуктов двойные и тройные связи отсутствуют, например, H_2O ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$), $m=2$ одинарные связи.

Стерический множитель мономолекулярной реакции разложения связан со стерическим множителем обратной бимолекулярной реакции через константу равновесия (K_C) как составляющая в отношении констант скоростей прямой и обратной реакций. При стандартных условиях с учетом уравнения переходного состояния для константы скорости и $\vec{\chi} = \bar{\chi}$ взаимосвязь стерических множителей отвечает выражению:

$$P_{\text{би}} = \frac{P_{\text{би}} \cdot e^{\Delta S_{298, \text{моно}}^{\circ} / R}}{298R} \quad (4)$$

Учитывая уравнения (1,4) и форму уравнения Аррениуса $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$, предэкспоненциальный множитель (k_0) для мономолекулярной реакции разложения может быть определен как

$$k_{0, \text{моно}} = e \frac{k_B \cdot P_{\text{би}} \cdot e^{\Delta S_{\text{моно}}^{\circ} / R}}{h \cdot R} = 6,814 \cdot 10^9 \cdot P_{\text{би}} \cdot e^{\Delta S_{\text{моно}}^{\circ} / R} \quad (5)$$

или

$$\lg k_{0, \text{моно}} = 9,83 + (0,434 / R) \cdot \Delta S_{\text{моно}}^{\circ} + \lg P_{\text{би}} \quad (6)$$

Из уравнения (4) видно, что предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции разложения зависит от стерического множителя обратной бимолекулярной реакции и изменения энергии энтропии мономолекулярной реакции

$$k_{0, \text{моно}} = f(P_{\text{би}}, \Delta S_{\text{моно}}^{\circ}), \quad (7)$$

то есть реакция в обратном направлении проходит через один и тот же переходной комплекс. Если в соответствии с правилом Герцфельда выражение (4) приравнять единице, то можно рассчитать значение изменения энергии энтропии мономолекулярной реакции разложения $\Delta S_{P=1}^{\circ}$ для условий, когда $\lg k_0 = 13,23$ по формулам:

$$\Delta S_{P=1} = R \ln(RT / P_{\text{би}}), \quad (8)$$

$$13,23 = 9,83 + (0,434 / R) \cdot \Delta S_{P=1} + \lg P_{\text{би}} \quad (9)$$

Таким образом, отклонение предэкспоненциального множителя в уравнении константы скорости мономолекулярной реакции разложения от идеального среднего значения зависит от различия значений изменений энтропий $\Delta S_{\text{моно}}^{\circ}$ изучаемой и $\Delta S_{P=1}^{\circ}$ идеальной реакции в виде выражения

$$\lg k_{0, T} = 0,434(\Delta S_{\text{моно}}^{\circ} - \Delta S_{P=1}^{\circ}) / R + \lg k_{0, T, P=1}, \quad (10)$$

которое применимо для адиабатических реакций, где значения трансмиссионного коэффициента (χ) могут быть от 0,5 до 1. В уравнении (10) нет надобности находить $\Delta S_{T, \text{моно}}^{\circ}$ и $\Delta S_{T, P=1}^{\circ}$, поскольку $\Delta S_{T, \text{моно}}^{\circ} - \Delta S_{T, P=1}^{\circ} = \Delta S_{298, \text{моно}}^{\circ} - \Delta S_{298, P=1}^{\circ}$.

Большинство реакций проходит по правилу начального разрыва менее сильной связи и в этом случае $k_{0, \text{экср}}$ для мономолекулярных реакций должен практически совпадать с $k_{0, \text{экср, расч}}$. Однако, если более слабая связь в структуре молекулы заэкраниро-

вана, то расхождение в их значениях может быть существенным. Логично полагать, что в этом случае реакция является сложной.

Для удобства кинетических расчетов на основе формул (2,3,8) в табл. 1 приведены значения $P_{би}$ и $\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ соответственно значению m – количеству одинарных и усредненных одинарных связей.

Таблица 1 – Зависимость $P_{би}$ и $\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ от значения m

m	1	2	3	4	5	6	7
$P_{би}$ при одинарных связях	1,0	0,115	0,033	0,0133	0,0066	0,00375	0,00232
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при одинарных связях	64,979	82,960	93,340	100,895	106,721	111,421	115,413
$P_{би}$ при усредненных одинар. связях	–	0,152	0,042	0,0172	0,0086	0,0049	0,0030
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	–	80,641	91,334	98,854	104,520	109,197	113,276

m	8	9	10	11	12	13	14
$P_{би}$ при одинарных связях	0,00153	0,00106	0,000764	0,000568	0,000433	0,000337	0,000268
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при одинарных связях	118,874	121,925	124,648	127,112	129,369	131,453	133,357
$P_{би}$ при усредненных одинар. связях	0,0015	0,0014	0,00099	0,00074	0,00056	0,00043	0,00034
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	119,038	119,612	122,493	124,913	127,230	129,426	131,379

m	15	16	17	18	19	20
$R_{\text{би}}$ при одинарных связях	0,000216	0,000177	0,000146	0,000122	0,000103	0,000088
$\Delta S_{298, P=1}^{\circ}$ при одинарных связях	135,151	136,806	138,407	139,900	141,308	142,616
$R_{\text{би}}$ при усредненных одинар. связях	0,00028	0,00023	0,00019	0,00016	0,00013	0,00011
$\Delta S_{298, P=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	132,993	134,628	136,217	137,646	139,372	140,761
m	21	22	23	24	25	26
$R_{\text{би}}$ при одинарных связях	20,0000756	0,0000654	0,000057	0,0000499	0,0000439	0,0000389
$\Delta S_{298, P=1}^{\circ}$ при одинарных связях	143,879	145,084	146,227	147,333	148,398	149,403
$R_{\text{би}}$ при усредненных одинар. связях	0,0000975	0,000085	0,000074	0,0000655	0,000057	0,00005
$\Delta S_{298, P=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	141,764	142,905	144,057	145,071	146,227	147,316

Сравнение расчетных и экспериментальных значений логарифмов предэкспоненциальных множителей ($\lg k_0$) для различных 46 известных мономолекулярных реакций разложения представлено в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что только в трех реакциях (12,13,19) из 46 рассмотренных, значения $\lg k_0$ расчетные отличаются более чем на 2 порядка от $\lg k_0$ экспериментальных. Для реакций (12,13) расчетные $\lg k_0$ вызывают сомнения потому, что это реакции изомеризации и они, вероятно, должны быть сложными. В реакции (19), по нашему мнению, занижено значение экспериментального $\lg k_0$, так как в аналогичных реакциях (20–22) такого расхождения не наблюдается, то есть в эксперименте также могут быть ошибки. Как видно из табл.2, в большинстве реакций (82 %) наблюдается отклонение расчетного стерического множителя от экспериментального в пределах до 1 порядка, а 18 % – до 1,5 порядка, что удовлетворительно приближается к точности квантово-химических расчетов [3]. Удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных предэкспоненциальных множителей в уравнении констант скоростей мономолекулярных реакций разложения позволяет их использовать в расчетах констант скоростей реакций вне эксперимента.

Таблица 2 – Сравнение значений $\lg k_0$ мономолекулярных реакций

№	Реакция	Эксперимент		Расчет			Отклонения, ± раз	
		$\lg k_0$	$\frac{\Delta S^{\circ}}{\text{Дж}} \cdot \frac{\text{моль} \cdot \text{гр}}{\text{моль} \cdot \text{гр}}$	m	$\frac{\Delta S_{P=1}^{\circ}}{\text{Дж}} \cdot \frac{\text{моль} \cdot \text{гр}}{\text{моль} \cdot \text{гр}}$	$\lg k_0$	$\frac{\lg k_{0, \text{эксп.}}}{\lg k_{0, \text{расч.}}}$	$\frac{k_{\text{эксп.}}}{k_{\text{расч.}}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	14,60	129,29	7	115,413	13,95	1,046	4,45
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	13,42	126,35	7	115,413	13,80	1,028	2,4
3	циклобутан $\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$	15,60	174,05	12	129,369	15,56	1,003	1,09
4	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	16,00	176,98	10	122,49	16,2	1,005	1,17
5	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_2$	12,60	101,67	5	106,721	12,96	1,029	2,29
6	$\text{CH}_3\text{-NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2$	13,60	147,28	9	119,61	14,67	1,079	11,87

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	14,80 ±1,50	144,35	11	124,91	14,24	1,039	3,63
8	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	17,30	163,59	7	115,413	15,74	1,099	36,31
9	трет-Бутиловый спирт → →изобутен+H ₂ O	14,68	135,98	14	131,38	13,47	1,090	16,22
10	Циклогексен → →C ₂ H ₄ +бутадиен	14,50	187,44	17	136,22	15,90	1,097	25,12
11	Этилацетат → →C ₂ H ₄ +CH ₃ COOH	12,50	140,58	14	131,38	13,71	1,097	16,22
12	Циклопропан → пропилен	15,17	106,69	9	121,925	12,43	1,220	549,54
13	цис-Бутен → транс-Бутен	0,30	~0	13	129,43	6,47	21,58	1,5·10 ⁶
14	$C_2H_5ONO_2 \rightarrow C_2H_5O + NO_2$	15,80	147,70	13	129,43	14,49	1,090	20,42
15	$CH_3CO-O-O-COCH_3 \rightarrow$ →2CH ₃ COO	14,90	139,75	16	134,63	13,50	1,104	25,12
16	н-C ₄ H ₉ O-NO → н- C ₄ H ₉ O+NO	14,50	149,37	17	136,22	13,92	1,042	3,80
17	$CH_3O-OCH_3 \rightarrow 2 CH_3O$	15,40	139,75	9	121,925	14,16	1,088	17,38
18	транс-1,2-Дихлорэтилен → цис- 1,2-Дихлорэтилен	12,70	124,68	6	109,20	14,04	1,105	21,88
19	$CH_3CHCl_2 \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$	12,10	139,75	7	115,413	14,50	1,198	251,19
20	$CH_3CH_2CH_2Cl \rightarrow$ →CH ₃ CH=CH ₂ HCl	13,45	139,75	10	124,648	14,02	1,042	3,72
21	$CH_3CHClCH_3 \rightarrow$ →CH ₃ CH=CH ₂ HCl	13,40	139,75	10	124,648	14,02	1,046	4,17
22	$CH_3CHClCH_2Cl \rightarrow$ →CH ₃ CH=CHCl+HCl	13,80	139,75	10	124,648	14,02	1,016	1,66
23	$CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow$ →CH ₃ CH=CH ₂ +HBr	13,60	139,33	10	124,648	13,99	1,029	2,45
24	$CH_3CHBrCH_3 \rightarrow$ →CH ₃ CH=CH ₂ +HBr	13,61	139,33	10	124,648	13,99	1,028	2,4
25	изобутилбромид → →изобутен+ HBr	13,05	139,33	13	131,453	13,64	1,045	3,89
26	т-Бутилхлорид → →изобутен+ HCl	12,40	139,75	13	131,453	13,66	1,102	18,2
27	т-Бутилбромид → →изобутен+ HBr	14,00	139,33	13	131,453	13,64	1,026	2,29
28	н-Бутилбромид → →Бутен-1+ HBr	13,18	127,61	13	131,453	13,03	1,012	1,41
29	т-Бутилхлорид → →Бутен-1+ HCl	14,00	128,03	13	131,453	13,05	1,073	8,91
30	втор- Бутилбромид → →Бутен+ HBr	12,63	118,83	13	131,453	12,57	1,005	1,15
31	т-Бутилацетат → →изобутен+CH ₃ COOH	13,34	151,04	20	140,76	13,77	1,032	2,69
32	изопропилацетат → →CH ₃ COOH+C ₃ H ₆	13,00	140,16	17	136,22	13,44	1,034	2,75
33	Толуол → PhCH ₂ +H	12,32	106,69	18	137,65	11,61	1,061	5,13

1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	Этилбензол→ PhCH ₂ +CH ₃	13,30	150,21	22	142,91	13,61	1,023	2,04
35	C ₂ H ₅ OOC ₂ H ₅ →2C ₂ H ₅ O	13,30	151,88	15	135,151	14,10	1,060	6,31
36	CH ₂ =CHCH ₂ Br→ →CH ₂ =CHCH ₂ +Br	12,70	123,85	10	122,49	13,30	1,047	3,98
37	ClCH ₂ CH ₂ Cl→ClCH ₂ CH ₂ + Cl	13,00	126,36	7	115,413	13,80	1,061	6,31
38	CH ₃ O-NO→ CH ₃ O+NO	13,25	149,37	8	119,04	14,81	1,118	36,31
39	C ₂ H ₅ ONO→ C ₂ H ₅ O+NO	14,15	149,37	11	124,91	14,51	1,025	2,29
40	н-C ₃ H ₇ ONO→ н- C ₃ H ₇ O+NO	14,43	149,37	14	131,38	14,17	1,018	1,82
41	изо-C ₃ H ₇ ONO→ →изо-C ₃ H ₇ O+NO	14,11	149,37	14	131,38	14,17	1,004	1,15
42	н-C ₄ H ₉ ONO→ н-	14,50	149,37	17	136,22	13,92	1,042	3,63
43	Диметилмалеат→ → Диметилфумарат	5,11	~0	21	141,76	5,83	1,141	5,25
44	CH ₃ Cl→CH ₃ +Cl	13,3	127,45	4	100,895	14,61	1,099	20,42
45	C ₂ H ₅ Br→ C ₂ H ₅ +Br	13,3	137,83	7	115,413	14,40	1,083	12,6
46	C ₂ H ₅ J→ C ₂ H ₅ +J	13,3	134,40	7	115,413	14,22	1,064	8,32

Таким образом, приведенными расчетными методами исследований на основе известных экспериментально изученных реакций показано, что предэкспоненциальные множители в уравнении константы скорости для мономолекулярных реакций разложения могут быть определены по эмпирическому уравнению, которое составлено сложением предэкспоненциального множителя для условий реакции при стерическом множителе равном единице и слагаемого, равного отличию предэкспоненциального множителя от этих условий.

Литература

1. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. – М.: Химия, 1975. – 472 с.
2. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Шаповалова И.Н. Низкотемпературное окисление азота. Обоснование возможности расчетными методами(в 4-х сообщениях). Сообщение 2. Расчет стерического множителя // Хімічна промисловість України, 2005. – №2 – С. 24–29.
3. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.

Bibliography (transliterated)

1. Melvin-Hyuz E.A. Ravnovesie i kinetika reaktsiy v rastvorah. – М.: Himiya, 1975. – 472 p.
2. Kravchenko I.V., Dyishlovoy V.I., Shapovalova I.N. Nizkotemperaturnoe okislenie azota. Obosnovanie vozmozhnosti raschetnyimi metodami(v 4-h soobscheniyah). Soobschenie 2. Raschet stericheskogo mnozhitelya HImIchna promislovIst UkraYini, 2005. – #2 – p. 24–29.
3. Burshteyn K.Ya., Shoryigin P.P. Kvantovo-himicheskie raschetyi v organicheskoy himii i molekulyarnoy spektroskopii. – М.: Nauka, 1989. – 104 p.

УДК 554.421:544.144.7:541.115

Колісниченко Ю.В., Кравченко І.В., Дишловий В.І.

**РОЗРАХУНОК ПЕРЕДЕКСПОНЕНЦІЙНИХ МНОЖНИКІВ
У РІВНЯННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ
ДЛЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕАКЦІЙ РОЗКЛАДАННЯ**

Проведеними розрахунковими методами досліджень на основі відомих експериментально вивчених реакцій показано, що передекспоненційні множники у рівнянні константи швидкості для мономолекулярних реакцій розкладання можуть бути визначені за емпіричним рівнянням, яке складене додаванням передекспоненційного множника для умов реакції при стеричному множнику.

Санин А.Ф.

**РАСЧЕТ ШАРНИРНО ОПЕРТОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ
С УЧЕТОМ КОНТАКТНОГО ЕЁ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДИСКРЕТНО
РАСПОЛОЖЕННЫМИ ПРОДОЛЬНЫМИ УСИЛИВАЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Днепропетровский национальный университет

Особенностью решения является эффективный учет контактных сил взаимодействия между оболочкой и продольными силовыми элементами. Эта особенность проявляется в том, что решение задачи по определению поля напряжения в оболочке сводится к бесконечному числу уравнений состоящих в общем случае из трех уравнений относительно компонентов контактных сил взаимодействия q_1, q_2, q_{12} .

При классическом подходе к решению таких задач приходится решать бесконечное число связанных между собой уравнений, что приводит к значительной затрате времени на их решение даже с использованием ЭВМ.

Результаты теоретических расчетов сравниваются с результатами экспериментального определения поля напряжений в оболочке и позволяют сделать вывод о весьма хорошем совпадении теоретических и экспериментальных результатов.

Однако, для ряда практически важных случаев, как это будет показано в основной части работы, представляется возможность существенного упрощения при определении сил взаимодействия оболочка-продольные элементы.

В дальнейшем, будет показано, каким образом может быть достигнуто существенное упрощение в ходе решения весьма важной и актуальной в научном и практическом отношении задачи.

Для решения поставленной задачи можно воспользоваться известными дифференциальными зависимостями, описывающими напряженно-деформированное состояние как цилиндрической оболочки, так и продольных усиливающих элементов от действия произвольной внешней нагрузки.

В частности, расчет цилиндрической оболочки можно проводить, используя следующие уравнения [1]:

$$\begin{aligned} \Delta^8 \Phi_x + \frac{1-\nu^2}{C^2} \frac{\partial^4 \Phi_x}{\partial \alpha^4} &= -\frac{R^4}{D} X; \\ \Delta^8 \Phi_y + \frac{1-\nu^2}{C^2} \frac{\partial^4 \Phi_y}{\partial \alpha^4} &= -\frac{R^4}{D} Y; \\ \Delta^8 \Phi_z + \frac{1-\nu^2}{C^2} \frac{\partial^4 \Phi_z}{\partial \alpha^4} &= -\frac{R^4}{D} Z. \end{aligned} \tag{1}$$

Положительное направление координатных осей, перемещений, внутренних усилий и моментов, а также внешних нагрузок показано на рис. 1.

Обычно усиливающие продольные элементы выполняются в виде тонкостенных стержней. Для их расчета можно воспользоваться системой уравнений, представленных в таблице 1.

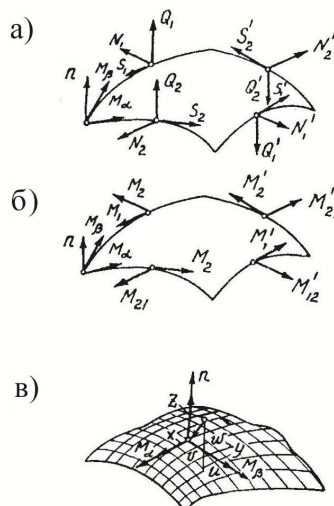


Рисунок 1 – Схема сил: а – моментів, б – перемещений, в – в елементі оболочкі

Таблиця 1

u	v	w	θ	Q
$F\bar{D}^2$	$-S_y\bar{D}^3$	$-S_z\bar{D}^3$	$-S_w\bar{D}^3$	$= -\frac{1}{E}(q_x + T_L - T_K);$
$-S_y\bar{D}^3$	$-I_{yy}\bar{D}^4$	$-I_{yz}\bar{D}^4$	$-I_{wy}\bar{D}^4$	$= -\frac{1}{E}\left(q_y + T_L' y_L - T_K' y_K + \int_l y \frac{dp_x}{dx} ds\right);$
$-S_z\bar{D}^3$	$-I_{zy}\bar{D}^4$	$-I_{zz}\bar{D}^4$	$-I_{zw}\bar{D}^4$	$= -\frac{1}{E}\left(q_z + T_L' z_L - T_K' z_K + \int_l z \frac{dp_x}{dx} ds\right).$

В этой таблице введены следующие обозначения:

$$\bar{D}^i = \frac{d^i}{dx^i}; S_z = \int_F z dF; I_{zz} = \int_F z^2 dF \text{ и т.д.}$$

Отметим, что все характеристики усиливающих элементов определяются относительно местной системы координат (рис. 2).

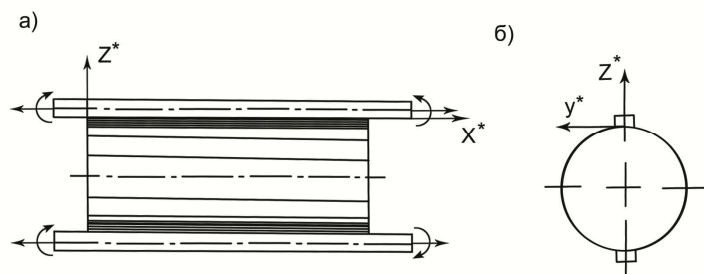


Рисунок 2 – Схема сил моментів, дійсуючих на торці продольного силового елемента

Более подробное пояснение к таблице 1 можно найти в работах [2] и [3].

В целом ряде практически важных случаев система уравнений, представленная таблицей 1, существенно может быть упрощена. Например, при наличии симметрии геометрии сечения и деформации тонкостенного стержня относительно оси Z^* (рис. 2),

а также при отсутствии депланации поперечного сечения система уравнений может быть сведена к более простому виду:

$$\begin{aligned}
 F\bar{D}^2u - S_z\bar{D}^3w &= -\frac{1}{E}(q_x + q_L - T_Z); \\
 S_Z\bar{D}^3u - I_{ZZ}\bar{D}^4w &= -\frac{1}{E}\left(q_z + q_L'z_L - q_Z'z_K + \int_l z \frac{dp_x}{dx} ds\right).
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Если на продольные элементы действует лишь краевая нагрузка и реакция оболочки, то в этом случае возможны дальнейшие упрощения:

$$\begin{aligned}
 F\bar{D}^2u - S_z\bar{D}^3w &= -\frac{1}{E}q_x; \\
 S_Z\bar{D}^3u - I_{ZZ}\bar{D}^4w &= -\frac{1}{E}q_z,
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где q_x и q_z – составляющие реакции со стороны оболочки на стержень в направлении осей X^* и Z^* .

Излагаемая методика решения задачи принципиально позволяет производить расчеты цилиндрической оболочки, подкрепленной различными по геометрии и расположенными на произвольных расстояниях относительно друг друга продольными элементами.

Однако, в дальнейшем, будет рассмотрен частный случай, когда продольные элементы расположены по контуру поперечного сечения на равных расстояниях друг от друга, имеют одинаковую геометрию сечения и загрузки одинаковой внешней нагрузкой.

Заметим, что уравнения (1) и (3) легко можно было бы проинтегрировать, если бы были известны контактные силы взаимодействия между оболочкой и продольными элементами. Поскольку же последние неизвестны, то возникает дополнительная необходимость в их определении. При этом целесообразно воспользоваться тем обстоятельством, что характер распределения сил взаимодействия по поперечным сечениям оказывается известным и имеет вид всплеска нагрузки (рис. 3).

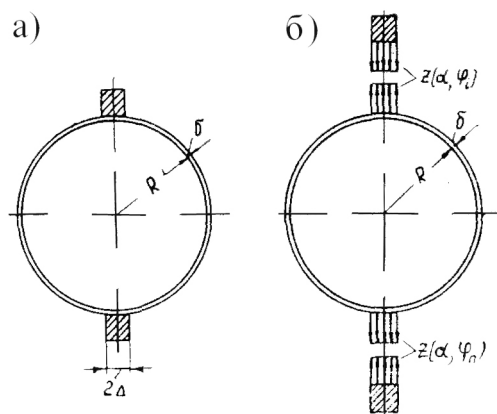


Рисунок 3

а – вид на оболочку с двумя продольными силовыми элементами; б – схема взаимодействия нормальных контактных напряжений, возникающих между продольным силовым элементом и оболочкой

В этом случае поверхностную нагрузку на оболочку от действия продольных элементов можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} X(\alpha, \varphi) &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} X_m A_n \cos \frac{m\pi\alpha R}{L} \cos sn\varphi; \\ Y(\alpha, \varphi) &= 0; \\ Z(\alpha, \varphi) &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} Z_m A_n \sin \frac{m\pi\alpha R}{L} \cos sn\varphi, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$A_n = \frac{4}{\pi} \frac{1}{sn} \sin sn\varphi_0; \quad A_0 = \frac{2}{\pi} \varphi_0; \quad \alpha = \frac{x}{R};$$

$2\varphi_0$ – центральный угол, характеризующий ширину контактируемого участка оболочки с продольным элементом; s – число продольных элементов.

Подобное представление поверхностной нагрузки позволяет существенным образом сократить объем вычислительных работ, так как сводит определение сил взаимодействия к решению бесконечного числа не связанных между собой систем алгебраических уравнений лишь третьего порядка. В общем случае требовалось бы решение бесконечной системы алгебраических уравнений при задании поверхностной нагрузки в виде:

$$\begin{aligned} X &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} X_{mn} \cos \frac{m\pi\alpha R}{L} \cos sn\varphi; \\ Z &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} Z_{mn} \sin \frac{m\pi\alpha R}{L} \cos sn\varphi. \end{aligned} \quad (5)$$

Если считать, что загрузка оболочки происходит только через продольные элементы, то в этом случае для шарнирно опертой оболочки можно записать следующие выражения для потенциальной функции:

$$\begin{aligned} \Phi_x(\alpha, \varphi) &= -\frac{R^4}{D} \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} X_m \theta_{mn} \cos \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi; \\ \Phi_z(\alpha, \varphi) &= -\frac{R^4}{D} \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} Z_m \theta_{mn} \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \theta_{mn} &= \frac{A_n}{(\lambda_m^2 + \beta_n^2)^4 + \frac{1-\nu^2}{c^2} \lambda_m^4}; \\ \lambda_m &= \frac{m\pi R}{L}; \quad \beta_n = sn; \quad c^2 = \frac{\delta^2}{12R^2}; \quad D = \frac{\delta^3 E}{12(1-\nu^2)}; \end{aligned}$$

X_m, Z_m – подлежащие определению величины, характеризующие взаимодействие оболочки с продольными элементами.

Располагая выражениями для потенциальной функции (6), можно вычислить перемещения цилиндрической оболочки по линии контакта ее с продольным элементом [1]:

$$\begin{aligned} u_x^0 &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} X_m u_{xmn}^0 \cos \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi; \\ w_x^0 &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} X_m w_{xmn}^0 \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi; \\ u_z^0 &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} Z_m u_{zmn}^0 \cos \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi; \\ w_z^0 &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} Z_m w_{zmn}^0 \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} u_{xmn}^0 &= \frac{R^4}{D} - \left\{ \lambda_m^2 + c^2 \left[\lambda_m^2 + \frac{2}{1-\lambda} \beta_n^2 \right] (\lambda_m^2 + \beta_n^2) \right\} \theta_{mn}; \\ \omega_{xmn}^0 &= -\frac{R^4}{D} \left\{ \lambda_m \beta_n^2 - \nu \lambda_m^3 \right\} \theta_{mn}; \\ u_{zmn}^0 &= -\frac{R^4}{D} \left\{ \lambda_m \beta_n^2 - \nu \lambda_m^3 \right\} \theta_{mn}; \\ \omega_{zmn}^0 &= \frac{R^4}{D} \left\{ \lambda_m^2 + \beta_n^2 \right\}^2 \theta_{mn}. \end{aligned}$$

Введенная индексация в обозначении перемещений $u_x^0, w_x^0 \dots$ означает, во-первых, что речь идет о перемещениях оболочки, и, во-вторых, что данное перемещение соответствует поверхностной нагрузке либо $X(\alpha, \varphi)$, либо $Z(\alpha, \varphi)$. Аналогичная индексация применяется и при определении перемещений продольных элементов (стрингеров).

Таким образом, для рассматриваемого случая, когда поверхностная нагрузка имеет лишь две составляющие: $X(\alpha, \varphi)$ и $Z(\alpha, \varphi)$, суммарные перемещения в оболочке от действия сил со стороны продольных элементов можно представить таким образом:

$$\begin{aligned} u^0 &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left(X_m u_{xmn}^0 + Z_m u_{zmn}^0 \right) \cos \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi; \\ w^0 &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left(X_m w_{xmn}^0 + Z_m w_{zmn}^0 \right) \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi. \end{aligned} \quad (8)$$

Обращаясь к интегрированию системы дифференциальных уравнений (3), описывающих напряженно-деформированное состояние тонкостенного стержня, и учитывая рис. 3, что

$$\begin{aligned} T_k(\alpha) &= X(\alpha, \varphi_i) 2\Delta; \\ q_z(\alpha) &= Z(\alpha, \varphi_i) 2\Delta, \end{aligned} \quad (9)$$

получим следующие выражения осевых и радиальных перемещений усиливающего элемента по линии контакта его с оболочкой:

$$\begin{aligned} u^c &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (X_m u_{xmn}^c + Z_m u_{zmn}^c) \cos \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi_i + \\ &\quad + A_0 + A_1 \alpha R + A_2 \frac{(\alpha R)^2}{2}; \\ w^c &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (X_m w_{xmn}^c + Z_m u_{zmn}^c) \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi_i + \\ &\quad + B_0 + B_1 \alpha R + B_2 \frac{(\alpha R)^2}{2} + B_3 \frac{(\alpha R)^3}{6}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} u_{xmn}^c &= \frac{2\Delta R^3}{E} \lambda_m^{-2} \frac{p_0}{R} A_n; \quad u_{zmn}^c = -\frac{2\Delta R^3}{E} \frac{r_0}{\lambda_m^3} A_n; \\ w_{xmn}^c &= \frac{2\Delta R^4}{E} \lambda_m^{-3} \frac{r_0}{R} A_n; \quad w_{zmn}^c = -\frac{2\Delta R^3}{E} \frac{S_0}{\lambda_m^4} A_n; \\ p_0 &= \frac{I_{zz}}{-FI_{zz} + S_z^2}; \quad r_0 = \frac{S_{zz}}{-FI_{zz} + S_z^2}; \quad S_0 = \frac{F}{-FI_{zz} + S_z^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Постоянные интегрирования A_i и B_i легко определяются из граничных условий. Например, для осевых перемещений (u^c):

$$\begin{aligned} \text{при } \left. \begin{array}{l} \alpha = \alpha_0; \\ \alpha = 0 \end{array} \right\} & \left[u^c \right]' = \left[u_0^c \right]'; \\ \text{при } \alpha = \frac{\alpha_0}{2} & u^c = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Для радиальных перемещений (w^c):

$$\text{при } \left. \begin{array}{l} \alpha = \alpha_0; \\ \alpha = 0 \end{array} \right\} \left[w^c \right]'' = \left[w^c \right]'' \quad u = 0. \quad (13)$$

Удовлетворение граничным условиям приводит к следующим окончательным выражениям для осевых и радиальных перемещений усиливающих элементов:

$$\begin{aligned}
 u^c &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (X_m u_{xmn}^c + Z_m u_{zmn}^c) \cos \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi_i + \\
 &\quad + \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} u_{0m}^r \cos \lambda_m \alpha; \\
 w^c &= \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (X_m w_{xmn}^c + Z_m w_{zmn}^c) \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi_i + \\
 &\quad + \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} w_{0m}'' \sin \lambda_m \alpha,
 \end{aligned} \tag{14}$$

где

$$\begin{aligned}
 u_{0m}' &= -\frac{4}{\alpha_0} [u_o^c]{}' R \left(\frac{\alpha_0}{m\pi} \right)^2; \\
 w_{0m}'' &= -\frac{4}{\alpha_0} [w_o^c]{}'' R^2 \left(\frac{\alpha_0}{m\pi} \right)^3.
 \end{aligned}$$

Таким образом, в выражения для осевых и радиальных перемещений оболочки, а также для продольных элементов вошли неизвестные величины X_m и Z_m . Для их определения можно воспользоваться условием равенства перемещений оболочки и продольных элементов по линии их контакта.

Поскольку все необходимые величины известны, то из условия

$$\begin{aligned}
 u^o(\alpha, \varphi_i) &= u_i^c(\alpha, \varphi_i); \\
 w^o(\alpha, \varphi_i) &= w^c(\alpha, \varphi_i)
 \end{aligned} \tag{15}$$

можно получить следующие уравнения для определения неизвестных X_m и Z_m :

$$\begin{cases}
 X_m \sum_{n=0}^{\infty} \begin{pmatrix} c & 0 \\ -u_{xmn} & u_{xmn} \end{pmatrix} \cos \beta_n \varphi_i + \\
 + Z_m \sum_{n=0}^{\infty} \begin{pmatrix} c & 0 \\ u_{zmn} & u_{zmn} \end{pmatrix} \cos \beta_n \varphi_i = u_{0m}'; \\
 X_m \sum_{n=0}^{\infty} \begin{pmatrix} c & 0 \\ -w_{xmn} & w_{xmn} \end{pmatrix} \cos \beta_n \varphi_i + \\
 + Z_m \sum_{n=0}^{\infty} \begin{pmatrix} c & 0 \\ w_{zmn} & w_{zmn} \end{pmatrix} \cos \beta_n \varphi_i = w_{0m}'' .
 \end{cases} \tag{16}$$

Заметим, что входящие в уравнение (16) суммы

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_{xmn}^c, \quad \sum_{n=0}^{\infty} u_{zmn}^c, \quad \sum_{n=0}^{\infty} w_{xmn}^c, \quad \sum_{n=0}^{\infty} w_{zmn}^c \tag{17}$$

могут быть легко записаны в конечном виде. В самом деле, рассмотрим, например,

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_{xmn}^c = \frac{2\Delta R^2}{E\lambda_m^2} P_0 \left(\frac{2}{\pi} \Phi_0 + \frac{\pi}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{sn} \sin sn\Phi_0 \cos \beta_n \Phi_i \right),$$

но так, как

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{sn} \sin sn\Phi_0 \cos \beta_n \Phi_i = \frac{1}{2S} (\pi - sn),$$

то окончательно получим

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_{xmn}^c = \frac{2\Delta R^2}{E\lambda_m^2} P_0 \frac{2}{S}.$$

Аналогичным образом вычисляются и остальные значения сумм [см. выражение (17)].

В тех случаях, когда продольные элементы, усиливающие оболочку, имеют различную геометрию сечения, загружены различными силами и т.п., в этих случаях условие совместности (15) следует записывать для каждого продольного элемента и оболочки в отдельности. Это приведет к увеличению числа неизвестных так, что, в самом общем случае определение неизвестных сведется к решению бесконечного числа не связанных между собой систем алгебраических уравнений, содержащих по k неизвестных. Причем k означает число продольных усиливающих элементов.

Изложенная выше методика расчета была использована при исследовании напряженного состояния цилиндрической оболочки, подкрепленной двумя продольными элементами (рис. 2). При этом нормальные осевые напряжения определялись по следующей формуле:

$$\sigma_1(\alpha, \varphi) = \frac{ER^3}{D} \sum_{m=1,3,5\dots}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ - \left[\lambda_m^3 + \frac{C^2}{1-\nu^2} \left((2+\nu)\lambda_m \beta_n^2 + \lambda_m \right) \times \right. \right. \quad (18)$$

$$\left. \left. \times \left(\lambda_m^2 + \beta_n^2 \right) \right] X_m + \lambda_m^2 \beta_n^2 Z_m \right\} \theta_{mn} \sin \lambda_m \alpha \cos \beta_n \varphi.$$

Основные характеристики испытываемой конструкции: L = 100 см; R=12,5 см; δ = 0,08 см, материал оболочки ст-3; 2Δ = 1,7 см; H=1,8 см; материал стрингера Д = 16.

На рис. 4 приведены результаты теоретических расчетов осевых нормальных напряжений, отнесенных к некоторым средним напряжениям, определяемым по формуле

$$\delta_{cp} = \frac{P_0}{F_0 + F \frac{E}{E_0}}, \quad (19)$$

где P₀ – внешняя осевая нагрузка; F₀ и F $\frac{E}{E_0}$ – площадь поперечного сечения оболочки и стрингера с учетом ее редуцирования.

Кроме того, на рис. 4 нанесены также результаты экспериментальных исследований.

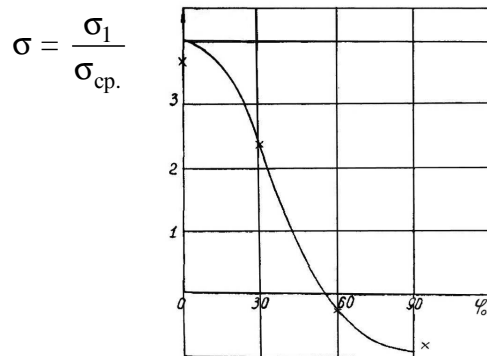


Рисунок 4 – Теоретические и экспериментальные относительные напряжения $\sigma_1(\alpha, \varphi)$ в одном из поперечных сечений оболочки (при $L = 0,5$ м)

На основании проведенных расчетов можно заключить, что при выбранных соотношениях жесткостей оболочки и усиливающих элементов, которые принимались при исследованиях, оболочка очень медленно включается в работу.

Как следует из анализа графика (рис. 4), от действия на продольные силовые элементы продольной силы P_0 , в оболочке возникают зоны (от 60^0-120^0), где напряжение в оболочке оказывается сжимающим, что может приводить к ее потере устойчивости.

При некоторых видах загрузки продольных элементов внешней нагрузкой нормальная составляющая сил взаимодействия оболочки с продольными элементами может оказать существенное влияние на напряженное состояние конструкции.

Выводы

1. Сравнение теоретических и экспериментальных значений напряжений показали для такого круга задач весьма высокое совпадение (рис. 4).

2. Теоретические и экспериментальные результаты позволили сделать вывод о том, что для принятых в работе размеров оболочки и силовых элементов, включение в работу оболочки происходит весьма замедленно. (График на рис. 4 приводится для случая когда $X = \frac{L}{2}$).

3. Теоретически экспериментальные результаты обнаружили (при растягивающих силах, действующих на границы продольных силовых элементов) зоны сжатия, в оболочке (охватывающие до 60^0 в кольцевом направлении).

Отмеченный в пункте 3 факт наличия зон сжатия весьма важен, так как при определенных значениях внешних растягивающих нагрузках возможно появление локальной потери устойчивости оболочки, что может являться причиной снижения либо внешней нагрузки, либо (если это возможно из компоновочных изображений) увеличения числа продольных силовых элементов.

Литература

1. Власов, В.З. Избранные труды. Т. 1 [Текст]/ В.З. Власов. – М.: АН СССР, 1962.– 528 с.
2. Власов, В.З. Избранные труды. Т. 2 [Текст]/ В.З. Власов. – М.: АН СССР, 1963.– 508 с.
3. Власов, В.З. Избранные труды. Т. 3 [Текст]/ В.З. Власов. – М.: АН СССР, 1964.– 500 с.

Bibliography (transliterated)

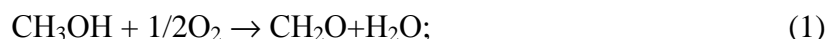
1. Vlasov, V.Z. Izbrannyye trudyi. T. 1 [Tekst] V.Z. Vlasov. – M.: ANSSSR, 1962.– 528 p.
2. Vlasov, V.Z. Izbrannyye trudyi. T. 2 [Tekst] V.Z. Vlasov. – M.: ANSSSR, 1963.– 508 p.
3. Vlasov, V.Z. Izbrannyye trudyi. T. 3 [Tekst] V.Z. Vlasov. – M.: ANSSSR, 1964.– 500 p.

Бутенко А.М., Андрєєв Г.К., Русінов О.І.

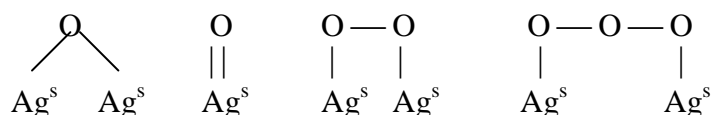
ПРО МЕХАНІЗМ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ В ФОРМАЛЬДЕГІД НА Ag-КАТАЛІЗАТОРІ

Механізм реакції окисної конверсії метанолу в формальдегід, як свідчать матеріали літературних джерел, і в теперішній час є предметом досить гострих і часом протилежних за своєю суттю дискусій. Хоча в промислових умовах цей процес був здійснений більш ніж понад 100 років тому. Одним із можливих причин такого стану справ, очевидно, є існування двох технологій отримання формальдегіду, які дещо відрізняються одна від одної як за умовами проведення процесу так і за способами застосування Аргентуму як каталізатора вказаного процесу. В одному випадку, переважно в країнах далекого зарубіжжя, процес здійснюють в так званому “м’якому” температурному режимі при 773–823 К з використанням кристалічного електролітичного Аргентуму. У другому випадку – в країнах пострадянського простору, у тому числі і в Україні, окисну конверсію метанолу в формальдегід проводять в “жорсткому” температурному режимі 923–973 К на трегерних каталізаторах типу СНП (срібло нанесене на пемзу). На жаль при застосуванні каталізатора СНП, по-перше не вдається повністю укрити усю поверхню носія Аргентумом, по друге, підвищення температури процесу до 923–973 К неминуче пов’язано із збільшенням співвідношення (β) діоксиген: метанол на користь діоксигену приблизно удвічі. Все це створює сприятливі умови для перебігу цілого комплексу (понад 10) побічних перетворень, бо практично усі вони є ендотермічними.

У зв’язку з означеним вище у літературі [1] з’являються різноманітні теоретичні обґрунтування механізму окисної конверсії метанолу в метаналь, робляться спроби щодо заміни носія пемзи на інші – як природного так і штучного походження. Але головним, у вже відомих публікаціях, є думка, що утворення метаналю здійснюється в результаті одночасного перебігу паралельних реакцій простого і окисного дегідрування метанолу [1]:



Дослідження кінетики ізотопного обміну Оксигену на Аргентумі, що були проведені в області великих заповнень поверхні, показали енергетичну однорідність Оксигену [1]. Але наявність паралельного перебігу реакцій селективного і глибокого окиснення метанолу призвели до припущення про наявність різних форм Оксигену, адсорбованого на поверхні Аргентуму. У зв’язку з цим виділяють три області адсорбції в залежності від складу оксигеновмісних сполук: Ag_2O ; AgO ; Ag_2O_2 і Ag_2O_3 , структури яких представляють у такій формі:



Як бачимо при переході послідовно від однієї структури до іншої число атомів Оксигену, що припадає на один атом Аргентуму у кожній подальшій структурі збільшується, завдяки цьому, на думку [1], має місце утворення цілого спектру поверхневих йонів Оксигену, значення негативних зарядів яких відповідно дорівнюють O^{-2} , O^{-} і O_2^{-}

(або O_2^{-2}). Далі вказані частинки Оксигену взаємодіють з метанолом. При цьому на думку авторів [1] як найменш міцно зв'язаний з йоном Аргентуму йон O_2^- сприяє окисненню метанолу до CO_2 . Більш міцно зв'язаний із Аргентумом йон O^- відповідає за м'яке окиснення метанолу в метаналь і, нарешті, найбільш міцно зв'язаний із Аргентумом йон O^{-2} сприяє утворенню метаналу у відповідності з реакцією дегідрування метанолу (1). Але якщо прийняти до уваги такий механізм окисної конверсії метанолу в метаналь, то стає не зовсім зрозумілим питання про ступінь окиснення поверхневих атомів Аргентуму: у двох перших випадках частинки O_2^- і O^- відновлюються до ступеня окиснення -2 завдяки атомам Карбону метанолу, а у третьому в частинках O^{-2} – ступінь окиснення атомів Оксигену взагалі не змінюється, бо процес перебігає за типом внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій. Адже в такому випадку вона повинна зоставатися незмінною. Через це не ясно яким чином утворюються нові йони Оксигену із молекулярного Оксигену, що приймають участь у подальшому процесі окиснення метанолу. Щоб перейти у такий стан діоксигену потрібно буде окиснювати атоми якогось другого елемента, бо атоми Аргентуму вже окиснені попередніми молекулами діоксигену.

Очевидно, вказані вище недоліки, щодо пояснень механізму окисної конверсії метанолу в метаналь і примусили авторів [2] висловити припущення, що активними центрами трегерного срібного каталізатора окиснення метанолу є насамперед катіони Ag^+ . Усі фактори, що стабілізують такий стан срібла, або сприяють підвищенню ефективного заряду катіонів $Ag^{\delta+}$, поліпшують каталітичні властивості Аргентуму в процесі синтезу метаналу із метанолу. Але автори [2] не пояснюють яким чином утворюються катіони типу Ag^+ , бо Аргентум безпосередньо з молекулярним Оксигеном не реагує, і як потім вони сприяють перетворенню CH_3OH в CH_2O . Чому поверхня Аргентуму увесь час повинна бути у вигляді таких катіонів? За перебіг реакції (1), (2), чи одночасно і (1) і (2) відповідають ці катіони?

На думку цих же авторів [3] введення до складу Ag /пемза каталізатора, наприклад, модифікуючих домішок складу ZrO_2 і Ce_2O_3 стабілізує окиснений стан Аргентуму, внаслідок чого підсилюється процес простого дегідрування метанолу (зростає вихід дигідрогену). Але аналіз рівняння реакції (2) свідчить, що її перебіг не пов'язаний із зміною електронного стану Аргентуму: окиснюються атоми Карбону, а відновлюються атоми Гідрогену, які входять до складу однієї і тієї ж речовини (CH_3OH).

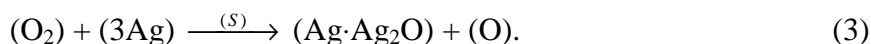
Відомо, що ZrO_2 і Ce_2O_3 є важковідновними оксидами і тому стабілізувати або підвищити ефективний заряд катіонів $Ag^{\delta+}$ за рахунок того, що вони самі повинні відновитися Аргентумом до металічного стану при температурі 923 К практично неможливо. Справа у тому, що у вказаних оксидах, а також в Ag_2O хімічний зв'язок переважно йонний і тому їх електродонорна, або електроакцепторна дія повинна бути пов'язана (на відміну від сполук з переважно ковалентним зв'язком) із віддачею або приєднанням певного числа електронів.

На наш погляд промотуючу дію ZrO_2 і Ce_2O_3 , а точніше CeO_2 , бо навіть в процесі приготування зразків каталізаторів у присутності діоксигену повітря Ce_2O_3 вже при 673 К (а процес перебігає при 973 К) перетворюється в CeO_2 [4], можна пояснити їх амфотерними властивостями, завдяки яким підвищується кислотність поверхні каталізатора, що позитивно впливає на збільшення мольного виходу метаналу [5], можливо за рахунок скороченого терміну перебування CH_2O на поверхні розпеченого каталізатора або кращої адсорбції метанолу.

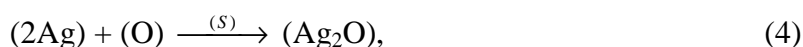
Узагальнюючи викладене вище, можна дійти висновку, що на сьогоднішній день не існує єдиного погляду на механізм перебігу окисної конверсії метанолу в метаналь на Аргентумі. Тому виникає проблема створення дещо інших підходів для його пояс-

нення. При цьому автори виходили із припущення [1], що перетворення метанолу в метаналь на Аргентумі – тільки поверхнева окисно-відновна реакція.

Каталітична специфічність срібла у даній реакції, мабуть, полягає у його здібності, на відміну від багатьох інших металів, добре розчиняти Оксиген навіть при підвищених температурах. Розчинений у Аргентумі Оксиген згідно із [8] знаходиться у атомарному стані. Це можна пояснити тим, що спочатку має місце утворення продукту перемінного складу, який позначають загальною формулою $Ag \cdot Ag_2O$ [9], внаслідок взаємодії згідно з рівнянням:



Далі утворений атомарний Оксиген розчиняється в Аргентумі у відповідності із значенням температури процесу, а його надлишок може окиснювати далі як поверхневі атоми Аргентуму:

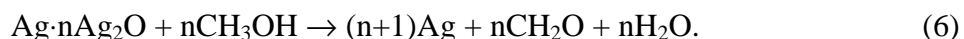


так і приймати участь у цілому комплексі побічних перетворень з утворенням CO_2 , CO , H_2O , $HCOOH$ із присутніми у реакційному середовищі метанолом, метаналем, метановою кислотою, дигідрогеном, оксидом карбону (+2) та ін.

Отже, коли при 773 К [8] і вище розчинність Оксигену в Аргентумі постійно збільшується, а $\beta \approx 0,5$, то склад поверхневого активного центру можна представити формулою $(Ag \cdot nAg_2O)$, а його утворення рівнянням:



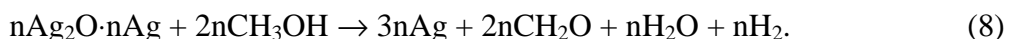
Через те, що число молей (n) Ag_2O у поданій сполуці буде значно перевищувати число молей Ag , то на поверхні срібного каталізатора перебігатиме, в основному, реакція окисного дегідрування (2):



Коли ж, в залежності від висоти шару каталізатора β буде зменшуватися, то настане момент при якому співвідношення молей Ag_2O і Ag в активному центрі зрівняються:

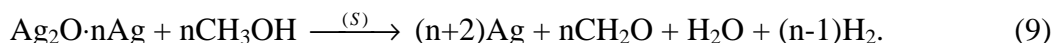


Тоді можна передбачити перебіг бімолекулярного, по відношенню до метанолу, механізму реакції:

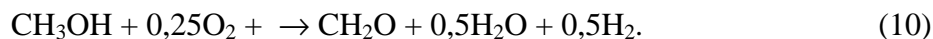


Таким чином на тій частині активного центру, склад якого Ag_2O йде процес окисного дегідрування, а на іншій – простого дегідрування, тобто з'являється імовірність перебігу реакцій (1) і (2) в однаковій степені.

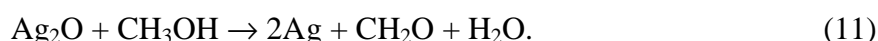
При ще меншому значенню β , коли склад активного комплексу можна представити формулою $Ag_2O \cdot nAg$ (у такому разі число молей Ag в ньому значно перевищує число молей Ag_2O) буде перебігати в основному реакція простого дегідрування:



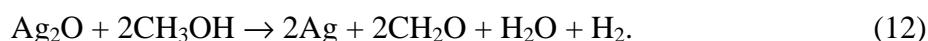
Як видно із представлених рівнянь реакцій жодна із них не перебігає без участі Оксигену. У більшості випадків рівняння реакції (6) у наведених літературних джерелах подають за участю молекулярного Оксигену, а реакцію (9) – без нього. У цій формі реакції (6) і (9) вже представлені рівняннями (1) і (2). Рівняння ж реакції (8) можна записати так:



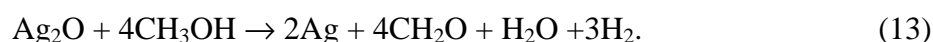
Аналіз рівнянь цих реакцій приводить до висновку, що при значенні $\beta \geq 0,5$, тобто коли на поверхні каталізатора $n\text{Ag}_2\text{O} \gg n\text{Ag}$ реакція перетворення метанолу в метаналь перебігає лише за мономолекулярним (тільки окисним) по відношенню до метанолу механізмом. Це у спрощеній формі можна представити як:



При значенні $\beta = 0,25$ реакція здобування метанолу із метанолу за участю Аргентуму перебігає за бімолекулярним по відношенню до метанолу механізмом:



При ще менших значеннях β частка Гідрогену, що утворюється внаслідок реакції окисної конверсії метанолу в метаналь зростає, наприклад:



Порівняння представлених рівнянь реакцій, наприклад, (1) і (6), також (2) і (9) свідчать про те, що, очевидно, їх більш достовірно представляти рівняннями (6) і (9), бо в такому випадку стає зрозумілим, що метанол відновлює саме йони Аргентуму. Це означає, що право на існування щодо механізму реакції перетворення метанолу в метаналь мають як теоретичні обґрунтування автора [1], в контексті того, що активними центрами Аргентуму є його оксигеновмісні сполуки, так і авторів [2, 3], які вважають, що Аргентум повинен у весь час бути в окисненому стані.

У зв'язку з припущенням про наявність різних механізмів здійснення процесу окисної конверсії метанолу в метаналь згідно з рівняннями реакцій (6), (8) і (9), у відповідності із значенням β , пропонується таке їх теоретично-графічне тлумачення.

Механізм перебігу реакції тільки окисної конверсії метанолу в метаналь у відповідності з рівнянням реакції (1) ($\beta = 0,5$), або рівнянням реакції (6), яку ще можна назвати реакцією мономолекулярного окисного дегідрування метанолу, на мікроскопічному рівні можна подати такою схемою:

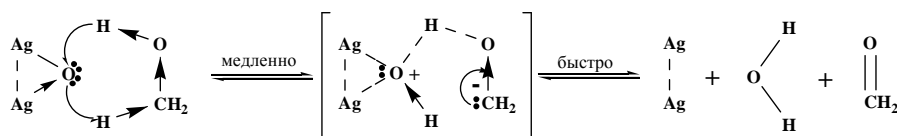


Рисунок 1 – Механізм мономолекулярного окисного дегідрування метанолу

На першій стадії цього механізму при взаємодії метильного радикалу спирту з електронегативно зарядженим атомом Оксигену Ag_2O оксиду можуть утворюватися:

- карбаніон стабілізований за рахунок негативного індуктивного ефекту (-I) гідроксильної групи і
- диаргентумгідроксоній катіон, стабілізований електронодонорним ефектом атомів Аргентуму.

На другій стадії можливе швидке відщеплення гідрид йону H^- від гідроксильної групи карбаніону з утворенням молекули метанолу і відщепленням молекули води, а також вільних від Оксигену активних атомів Аргентуму, подальше перетворення яких буде залежати від конкретного оточення у реакційному середовищі.

У випадку перебігу процесу згідно з рівнянням реакцій (8) ($\beta \leq 0,25$), коли поряд з реакцією окисного дегідрування перебігає і реакція простого дегідрування метанолу в метаналь передбачається одночасна взаємодія двох молекул метанолу з одним активним центром Аргентуму складу $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{Ag}$ і відділенням активного Аргентуму за електронно-йонним механізмом, що представлений на рис. 2.

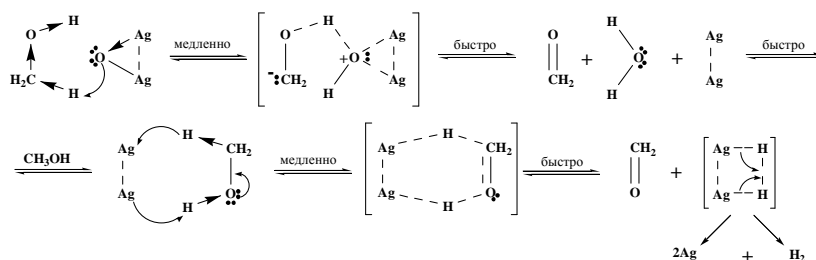


Рисунок 2 – Механізм бімолекулярної конверсії метанолу у формальдегід

Як видно з рис. 2 у цьому механізмі передбачається одночасне окисне дегідрування у системі оксид аргентуму (+1) – метанол (як і у попередньому механізмі) і просте дегідрування другої молекули метанолу на поверхні однієї і тієї складної частки активного центру Аргентуму. При цьому з поверхнею свіжо відновленого Аргентуму координують два атоми Гідрогену за рахунок циклічного електронного зсуву від атома Аргентуму до кислого протону спирту і далі з формуванням кратного зв'язку Оксиген – Карбон до атома Гідрогену метильної групи, а потім до другого атома Аргентуму. Після чого циклічний комплекс розпадається на молекули метанолу, молекулярного Гідрогену і атоми Аргентуму.

У запропонованих механізмах із-за ускладнення схем не показані гібридні переходні стани з частковими йонно – ковалентними зв'язками, але це на нашу думку, не заважає розумінню їх суті.

Отже із запропонованих у роботі механізмів перебігу процесу окисної конверсії метанолу в метаналь останній розглядається як такий, що дійсно складається з двох паралельно протікаючих реакцій простого і окисного дегідрування, але на одному і тому ж активному центрі Аргентуму. Причому ступінь перебігу кожного з них в основному залежить від значення β , тобто мольного відношення діоксиген : метанол. Реакція простого дегідрування може бути здійснена одночасно з реакцією окисного дегідрування (8) при $\beta \leq 0,5$, коли з'являється можливість утворення свіжо відновленого Аргентуму. Якщо ж $\beta \geq 0,5$, то відбувається, головним чином, реакція окисної конверсії метанолу (рівняння реакції б), бо практично уся поверхня Аргентуму, що відновилася метанолом миттєво окиснюється хемосорбованим Оксигеном і таким чином не має можливості утворювати з Гідрогеном циклічного комплексу (рис. 2).

Отже, через те, що промисловий синтез формальдегіду із метанолу на катализаторі із Аргентуму проводять при $0,18 < \beta < 0,5$, то можна стверджувати, що він протікає за двох стадійним механізмом (рис. 2).

Із представленого в даній роботі аналізу випливає, що більш технологічним буде проводити процес здобування формальдегіду за відсутності надлишку Оксигену $\beta \leq 0,25$, тому що це не сприяє перебігу багато чисельних побічних реакцій. Відмова також

від застосування трегерних каталізаторів дасть можливість в основному уникнути і на-вуглецювання Ag-каталізатора, бо його зародження починається саме на поверхні трегера, невикритого Аргентумом. Нарешті, більш низька температура процесу призведе до зменшення швидкості спікання каталітично активної речовини, а отже і до збільшення періоду експлуатації каталізатора.

Зменшення числа побічних реакцій сприяє і зменшенню витратного коефіцієнта щодо метанолу і таким чином до здешевлення виробленої продукції.

Із запропонованого механізму випливає, що для стабілізації окисного стану Аргентуму не обов'язково вводити до нього ті чи інші домішки. Достатньо для цього лише в певній мірі підвищити β на користь діоксигену. Однак, як свідчать дані наведені у статті, це не є оптимальним вирішенням питання щодо підвищення ефективності роботи каталізатора СНП. Більш раціональним є:

- зменшення значення β приблизно до 0,2–0,25;
- збільшення поверхні носія вкриту Аргентумом, або модифікування її сполуками, які за механізмом та умовами перебігу реакції окисної конверсії метанолу у метаналь наближалися би до Аргентуму.

Література

1. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 279 с.
2. Пестряков А.Н., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1994. т.35. №2. с. 279
3. Пестряков А.Н., Давыдов А.А., Курина Л.Н. Журнал физической химии. 1987. т.61. №9. с. 2381.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
5. Плакидкин А.А., Белоусова В.Н., О.Г. Кузнецова и др. // Журнал прикладная химия. 1997. т.70. Вып. 9. с. 1492.
6. Общая химия в формулах, определениях, схемах: Справ. руководство / И.Е. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавий и др.; Под ред. В.Ф. Тикогого. – Мн.: изд-во «Университетское». 1987. – 501 с.
7. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 351 с.
8. Химическая энциклопедия: В 5 т: т 4/ Редк.: Зефирова И.С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 369 с.
9. Реми Г. Курс неорганической химии. т II. – М.: Издательство „Мир”, 1966. – 836 с.

Bibliography (transliterated)

1. Ogorodnikov S.K. Formaldegid. L.: Himiya, 1984. 279 p.
2. Pestryakov A.N., Davyidov A.A. Kinetika i kataliz. 1994. t.35. #2. p. 279
3. Pestryakov A.N., Davyidov A.A., Kurina L.N. Zhurnal fizicheskoy himii. 1987. t.61. #9. p. 2381.
4. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Himicheskie svoystva neorganicheskikh veschestv. – М.: Himiya, 2000. – 480 p.
5. Plakidkin A.A., Belousova V.N., O.G. Kuznetsova i dr. Zhurnal prikladnaya himiya. 1997. t.70. Vyip. 9. p. 1492.
6. Obschaya himiya v formulah, opredeleniyah, shemah: Sprav. rukovodstvo

I.E. Shimanovich, M.L. Pavlovich, V.F. Tikaviy i dr.; Pod red. V.F. Tikovogo. – Mn.: izd-vo «Universitetskoe». 1987. – 501 p.

7. Lyubimova N.B. Voprosyi i zadachi po obschey i neorganicheskoy himii. – M.: Vysshaya shkola, 1990. – 351 p.

8. Himicheskaya entsiklopediya: V 5 t: t 4 Redk.: Zefirov I.S. (gl. red.) i dr. – M.: Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1995. – 369 p.

9. Remi G. Kurs neorganicheskoy himii. t II. – M.: Izdatelstvo „Mir”, 1966. –836 p.

УДК 541.128.35

Бутенко А.Н., Андреев Г.К., Русинов А.И.

ПРО МЕХАНИЗМ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА Ag-КАТАЛИЗАТОРЕ

В представленной работе показано, что механизм параллельного протекания реакций окислительного и простого дегидрирования метанола возможен лишь при мольном отношении (β) кислород: метанол $0 < \beta < 0,5$. При граничных условиях, когда $\beta = 0,5$, возможно только окислительное дегидрирование метанола, а при $\beta = 0$ – только простое. Эти выводы подтверждены схемами превращения метанола в формальдегид на микроскопическом уровне.

Ожередова М.А., Суворин А.В., Доценко А.Д.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

*Технологический институт Восточноукраинского национального университета
им. Владимира Даля (г. Северодонецк)*

Наиболее массовыми и токсичными отходами производств машиностроительного комплекса являются отработанные концентрированные растворы и промывные воды. Они содержат соединения тяжелых металлов, таких как никель (II), хром (III), медь (II), цинк (II) и др. Разработанные и широко используемые в настоящее время технологии обезвреживания подобных отходов не позволяют получать продукты, которые можно легко утилизировать, и потому в наилучшем случае они складываются в шламонакопителях. Это приводит с одной стороны к безвозвратным потерям тяжелых металлов, естественные запасы которых находятся на грани исчерпания, а с другой – к загрязнению окружающей среды высокотоксичными отходами. В настоящее время на территории Украины в шламонакопителях содержится не менее 25 млрд. т твердых и дисперсных промышленных отходов [1, 2]. Количество жидких отходов электрохимических производств составляет 0,5–1,0 м³ на 1 м² гальванических покрытий, что приводит к ежегодным потерям никеля до 1500 т [3]. Из-за недостаточности литературных данных о механизме и кинетике химического осаждения ионов никеля (II) из растворов, нет возможности оптимизировать процесс реагентной очистки промывных вод и утилизации отработанных концентрированных растворов.

Таким образом, получение новых данных по кинетике осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов сульфатного электрохимического никелирования разной концентрации является важной и актуальной задачей.

Исследования проводили с реальными и модельными отработанными концентрированными растворами и промывными водами после процессов никелирования в сернокислом электролите Николаевского ПО «Заря».

Состав промывных вод (раствор № 1) (мг/л):

NiSO₄ – 155,0; Na₂SO₄ – 60,0; H₃BO₃ – 20,0; Fe₂(SO₄)₃ – 10,0; pH – 5,8.

Составы модельных растворов, приготовленных путём разбавления реальных отработанных растворов (г/л):

раствор № 2: NiSO₄ – 34,87; Na₂SO₄ – 20,0; H₃BO₃ – 7,0; Fe₂(SO₄)₃ – 3,5.

раствор № 3: NiSO₄ – 69,59; Na₂SO₄ – 40,0; H₃BO₃ – 14,0; Fe₂(SO₄)₃ – 7,0.

Состав отработанного концентрированного раствора (раствор № 4) (г/л):

NiSO₄ – 104,2; Na₂SO₄ – 60,0; H₃BO₃ – 20,0; FeSO₄ – 10,0; pH – 3,7.

В качестве осадителей использовали насыщенные при 20 °С растворы кальцинированной соды и троны (полупродукт содового производства Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O), как наиболее доступные реагенты.

В стаканы, содержащие по 100 см³ никельсодержащего отработанного раствора при температуре 20 °С дозировали реагент-осадитель до pH = 10 и после отстаивания в течение 1,5 часов, определяли остаточное содержание ионов никеля (II) в жидкой фазе по стандартной методике.

По полученным экспериментальным данным расчетным путем по методикам [4,5] была получена зависимость скорости образования зародышей гидроксикарбоната никеля $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ГКН) от пересыщения раствора, сущность которых сводится к следующему. На первом этапе по скорости убыли концентрации сульфата никеля (II) и с учетом того, что по стехиометрии из 3 моль NiSO_4 образуется 1 моль ГКН определяли скорость образования зародышей ГКН. На втором этапе вычисляли ионную силу раствора после добавления порции осадителя с учетом основных примесей, которые имеют концентрацию более 0,1 мг/л и могут существенно повлиять на её значение. На третьем этапе вычисляли коэффициент активности ионов по уравнению Дэвиса [4]. В виду того, что характер пересыщения в растворах сложных веществ указывает на то, что наряду с коэффициентом активности необходимо учитывать также и показатели структуры – число и валентность ионов, а также число молекул воды в кристаллогидрате соли, поэтому на основе статистической оценки особенностей структур веществ введен поправочный (стерический) множитель A [5], который для ГКН составляет 60. С учётом этого множителя и коэффициента активности определяли степень пересыщения раствора, относительное пересыщение и молярную концентрацию пересыщенного раствора. Результаты расчётов представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1 – Результаты обработки экспериментальных данных и расчетов при осаждении Ni^{2+} насыщенным раствором кальцинированной соды

Скорость образования зародышей ГКН, W $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}$	Концентрация пересыщенного раствора, x' , моль/м^3	Ионная сила раствора, μ	Коэффициент активности ионов, γ	Абсолютное пересыщение, $x' - x_0$	Относительное пересыщение, x' / x_0
1	2	3	4	5	6
Раствор № 1					
0,35	0,2363	0,005834	0,7208	0,0863	1,575
0,293	0,2361	0,004001	0,7594	0,086	1,573
0,153	0,2356	0,002822	0,7916	0,0856	1,571
0,055	0,2354	0,0022	0,8122	0,0854	1,569
0,028	0,2351	0,00188	0,8246	0,0851	1,567
Раствор № 2					
8,97	0,2693	0,8299	0,233	0,1193	1,795
6,63	0,251	0,6927	0,2277	0,101	1,673
5,21	0,245	0,4202	0,2346	0,095	1,633
2,37	0,237	0,2887	0,2547	0,087	1,58
1,02	0,234	0,1219	0,3332	0,084	1,563
0,95	0,231	0,0284	0,5224	0,081	1,542
Раствор № 3					
16,25	0,282	1,6539	0,3375	0,132	1,88
12,79	0,263	1,3814	0,2900	0,113	1,75
10,62	0,252	0,8376	0,2334	0,102	1,68
6,23	0,239	0,5756	0,227	0,089	1,59
1,71	0,233	0,2419	0,2674	0,083	1,55
1,45	0,224	0,0551	0,4319	0,074	1,49

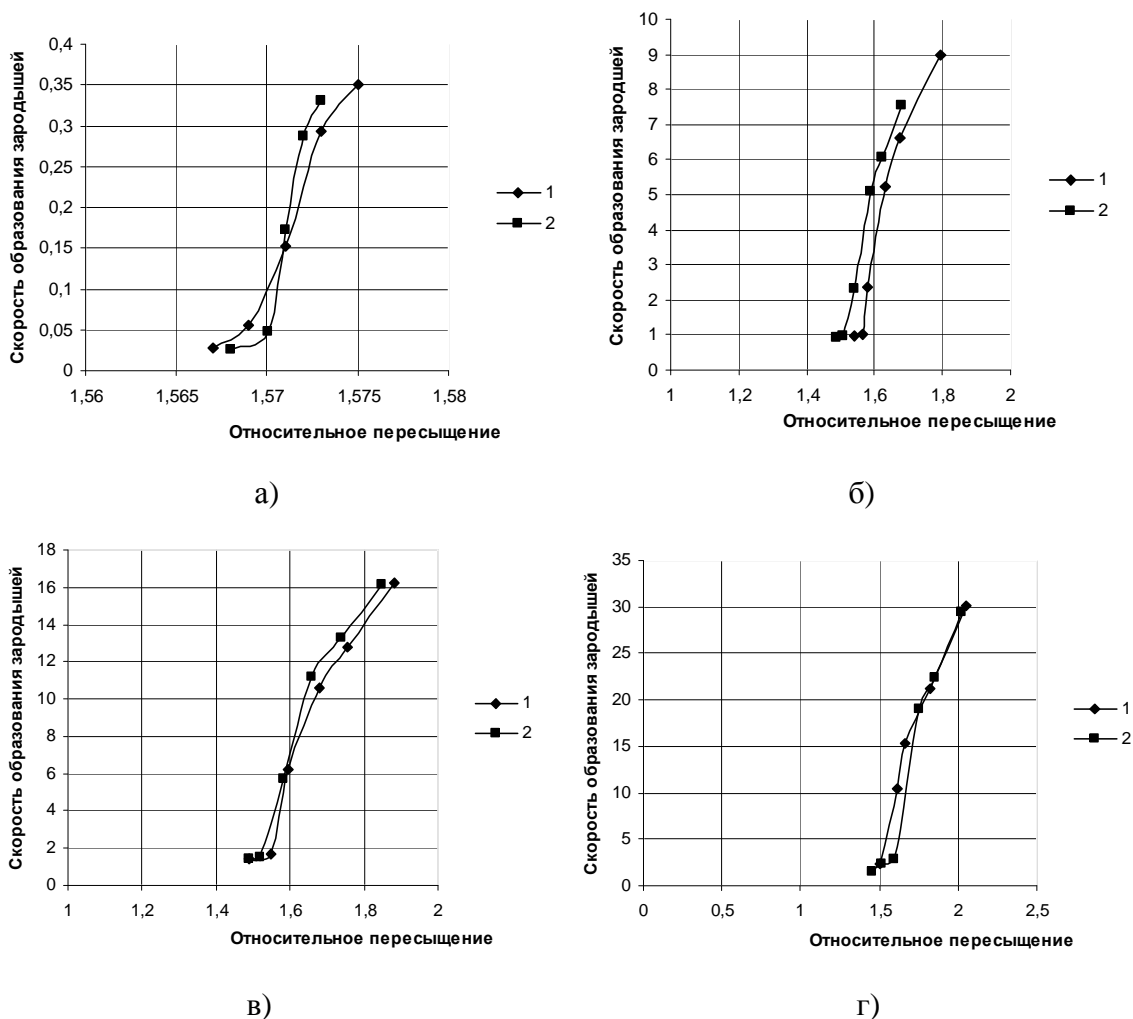
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
Раствор № 4					
30,15	0,307	2,478	0,5808	0,157	2,047
21,12	0,274	2,07	0,4384	0,124	1,827
15,23	0,2495	1,255	0,2724	0,0995	1,663
10,36	0,241	0,8622	0,2348	0,091	1,607
2,41	0,238	0,3619	0,2413	0,088	1,587
1,31	0,1995	0,0818	0,3806	0,0495	1,43

Таблица 2 – Результаты расчетов при осаждении Ni^{2+} насыщенным раствором троны

Скорость образования зародышей ГКН, W $\frac{моль}{м^3 \cdot ч}$	Концентрация пересыщенного раствора, x' , моль/м ³	Ионная сила раствора, μ	Коэффициент активности ионов, γ	Абсолютное пересыщение, $x' - x_0$	Относительное пересыщение, x' / x_0
Раствор № 1					
0,33	0,2359	0,00502	0,737	0,0859	1,573
0,288	0,2358	0,00333	0,7769	0,0858	1,572
0,173	0,2357	0,002135	0,8297	0,0857	1,571
0,047	0,2355	0,0015	0,8411	0,0855	1,57
0,025	0,2352	0,00109	0,8619	0,0852	1,568
Раствор № 2					
7,53	0,252	1,004	0,2454	0,102	1,68
6,05	0,243	0,9455	0,2406	0,093	1,62
5,07	0,238	0,7314	0,2287	0,088	1,587
2,31	0,231	0,4377	0,2331	0,081	1,543
0,95	0,226	0,1702	0,2984	0,076	1,507
0,92	0,224	0,0267	0,5306	0,074	1,492
Раствор № 3					
16,15	0,278	2,003	0,4193	0,128	1,85
13,32	0,261	1,8878	0,3893	0,111	1,74
11,21	0,249	1,4607	0,3025	0,099	1,66
5,71	0,237	0,8739	0,2356	0,087	1,58
1,52	0,228	0,3393	0,2447	0,078	1,52
1,43	0,224	0,0523	0,4389	0,074	1,49
Раствор № 4					
29,37	0,303	3,002	0,8543	0,153	2,02
22,45	0,278	2,83	0,7506	0,128	1,853
19,02	0,263	2,19	0,3097	0,113	1,753
2,82	0,239	1,31	0,2798	0,089	1,593
2,36	0,227	0,5084	0,2289	0,077	1,513

По результатам расчетов были получены графические зависимости скорости образования зародышей гидроксикарбоната никеля (II) от пересыщения раствора рис. 1.



1 – осадитель – насыщенный раствор кальцинированной соды;
 2 – осадитель – насыщенный раствор троны

Рисунок 1 – Скорость образования зародышей гидроксикарбоната никеля (II) от пересыщения раствора (x' / x_0): а) раствор № 1; б) раствор № 2; в) раствор № 3; г) раствор № 4

Анализ графических зависимостей (рис. 1) показал, для раствора № 1 критическое пересыщение для перехода из метастабильной зоны в лабильную составляет 1,57, для растворов № 2 и № 3 – 1,58, для раствора № 4 – 1,6. Обработкой данных графических зависимостей и уравнения

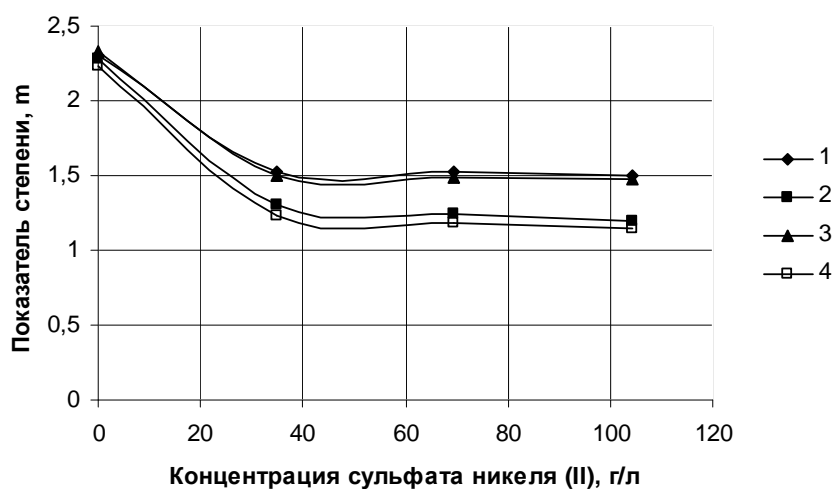
$$\frac{dC}{d\tau} = W = K_1(x' - x_0)^m$$

были определены константа скорости и порядок реакций осаждения ионов никеля (II) (таблица 3).

По полученным значениям констант и показателей степеней в формально-кинетических уравнениях построены графические зависимости изменения этих величин от концентрации ионов никеля (II) в исходном растворе (рис. 2,3).

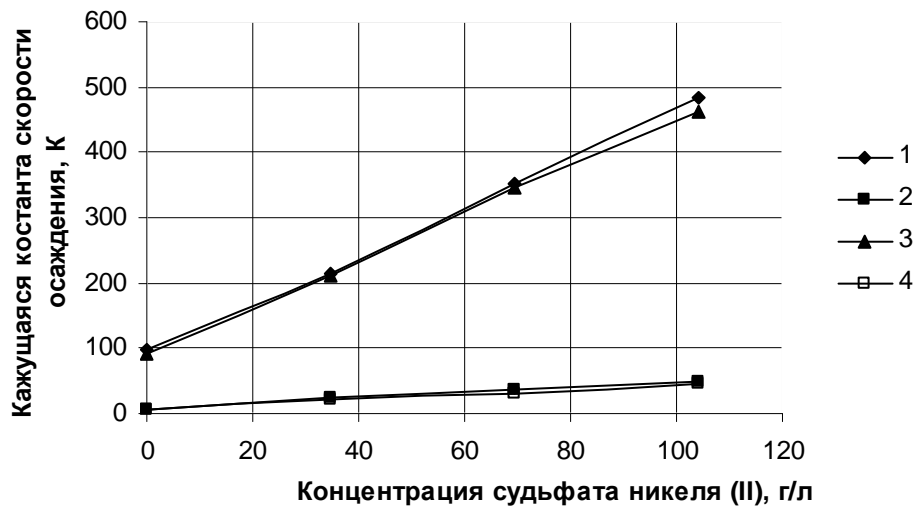
Таблиця 3 – Значення константи швидкості та порядку процесу

Показатель	Зона осаждения	Осадитель-раствор соды	Осадитель-раствор троны
Раствор № 1			
Константа скорости, K	Метастабильная	7,5	6
	Лабильная	98	93
Порядок процесса, m	Метастабильная	2,28	2,23
	Лабильная	2,31	2,3
Раствор № 2			
Константа скорости, K	Метастабильная	25	22
	Лабильная	215	210
Порядок процесса, m	Метастабильная	1,23	1,22
	Лабильная	1,53	1,5
Раствор № 3			
Константа скорости, K	Метастабильная	38	31
	Лабильная	352	345
Порядок процесса, m	Метастабильная	1,25	1,18
	Лабильная	1,52	1,49
Раствор № 4			
Константа скорости, K	Метастабильная	48,5	45
	Лабильная	485	463
Порядок процесса, m	Метастабильная	1,2	1,15
	Лабильная	1,5	1,47



1 – лабільна зона осаждения; 2 – метастабільна зона осаждения (осадитель – насичений розв'язок кальцинованої соди); 3 – лабільна зона осаждения; 4 – метастабільна зона осаждения (осадитель – насичений розв'язок трони)

Рисунок 2 – Залежність зміни показателя степені від зміни концентрації NiSO_4 в сульфатних оброблених розчинах



- 1 – лабільна зона осадження; 2 – метастабільна зона осадження (осадитель – насичений розв’язок кальцинованої соди); 3 – лабільна зона осадження;
4 – метастабільна зона осадження (осадитель – насичений розв’язок трони)

Рисунок 3 – Залежність зміни кажущої константи швидкості осадження від зміни концентрації NiSO_4

Обробкою цих графічних залежностей методом найменших квадратів були отримані формально-кінетичні рівняння, що описують процес утворення зародків при хімічному осадженні іонів нікеля (II) з відпрацьованих сульфатних нікельсодержачих розв’язків при 20 °С:

- осадитель – насичений розв’язок кальцинованої соди
– в метастабільній зоні

$$W = (8 + 0,436 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{1,8891 \cdot C_{Ni}^{-0,0993}} ;$$

– в лабільній зоні

$$W = (96 + 3,702 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{2,0451 \cdot C_{Ni}^{-0,0715}} ;$$

- осадитель – насичений розв’язок трони
– в метастабільній зоні

$$W = (7 + 0,36 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{1,8288 \cdot C_{Ni}^{-0,1049}} ;$$

– в лабільній зоні

$$W = (91 + 3,644 \cdot C_{Ni}) \cdot (x' - x_0)^{2,023 \cdot C_{Ni}^{-0,074}} .$$

Данные уравнения позволяют определить скорость образования зародышей ГКН при химическом осаждении ионов никеля (II) из растворов в зависимости от концентрации сульфата никеля (II) и абсолютного пересыщения раствора и применимы в диапазоне концентраций NiSO_4 0,1÷150 г/л. Применение уравнений позволит оптимизировать процесс реагентного обезвреживания отработанных никельсодержащих растворов с получением ликвидных продуктов.

Литература

1. Грищенко С.Г., Ноговицын А.В., Макагон В.Ф. Проблемы использования техногенных отходов промышленного комплекса Украины // Сб. тезисов докладов: Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов.: Киев, 1998.– с. 3–5.
2. Галецкий Л.А., Бент О.И. и др. Перспективы получения цветных и редких металлов из технических отходов в Украине. – Киев: Знание, 1994. – 30 с.
3. Белецкий В.М. Перспективы использования отходов гальванического производства// Сб. тезисов докладов: Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов.: Киев, 1998.– с. 44–45.
4. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgia, 1975. – 504 с.
5. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико–химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.

Bibliography (transliterated)

1. Grischenko S.G., Nogovitsyin A.V., Makagon V.F. Problemyi ispolzovaniya tehnogennyih othodov promyishlennogo kompleksa Ukrainyi Sb. tezisov dokladov: Novyie, tehnologicheskie i ekonomicheskie aspektyi ispolzovaniya othodov.: Kiev, 1998.– p. 3–5.
2. Galetskiy L.A., Bent O.I. i dr. Perspektivyi polucheniya tsvetnyih i redkih metallov iz tehnycheskih othodov v Ukraine. – Kiev: Znanie, 1994. – 30 p.
3. Beletskiy V.M. Perspektivyi ispolzovaniya othodov galvanicheskogo proizvodstva Sb. tezisov dokladov: Novyie, tehnologicheskie i ekonomicheskie aspektyi ispolzovaniya othodov.: Kiev, 1998.– p. 44–45.
4. Zelikman A.N., Voldman G.M., Belyavskaya L.V. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov. – M.: Metallurgiya, 1975. – 504 p.
5. Pozin M.E., Zinyuk R.Yu. Fiziko–himicheskie osnovyi neorganicheskoy tehnologii. – L.: Himiya, 1985. – 384 p.

УДК 66.065.546.75

Ожередова М.А., Суворін О.В., Доценко А.Д.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ КАТІОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ

Наведені підсумки досліджень хімічного осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів процесів нікелювання в сірчаноокислому електроліті. Визначені чисельні значення констант швидкості і показників ступенів у основному кінетичному рівнянні осадження, які відповідають областям метастабільного і лабільного стану системи. Встановлені залежності концентрації Ni^{2+} та необхідного ступеня пересичення для початку процесу зародкоутворення гідроксікарбонату нікелю (II).

Півень О.М.

ВИВЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ ЕКСТРАКТІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Вступ. Антиоксиданти – це хімічні сполуки біологічного походження, як правило, містять у собі фенольні групи. Встановлено, що антиоксиданти, потрапляючи до організму, підсилюють вироблення у печінці ензимів, що забезпечують деінтоксикацію, але однозначних даних про вплив природних антиоксидантів на організм людини поки отримати не вдалося, зокрема тому, що їжа людини дуже різноманітна і містить десятки різних антиоксидантів, тому механізм антиокиснювальної дії досліджується на клітинному рівні. Поки що наукові дані не дозволяють обґрунтовано говорити про рівні вживання антиоксидантів, але однозначно можна рекомендувати вживати як можна більше їжі, що містить природні антиоксиданти [1–4].

В останній час особливо актуальними є розробки з підбору та впровадженню антиоксидантів природного походження на основі лікарсько-технічної сировини, яка містить складний комплекс речовин у співвідношеннях, дозованих природою. Тому за своєю біохімічною природою такі добавки діють на організм м'якше, ніж інгредієнти синтетичного походження.

Метою даного дослідження було отримання екстрактів з рослинної сировини: та перевірка їхньої антиокиснювальної активності.

На підставі літературного огляду, було вибрано три виду рослинної сировини, що містять у своєму складі антиоксидантні речовини, а саме: кора дубу, зелений чай та листя шавлії містять у своєму складі флавоноїди, фенольні кислоти та катехіни, які являють собою природні антиоксиданти.

Фітохімічний аналіз показав, що листя шавлії містять: сальвіну – 7,68 %; дубильних речовин – 34,5 %; вільних органічних кислот – 2,36 %; водорозчинних полісахаридів – 7,85 %; сирого протеїну – 9,5 %; флавоноїдів – 0,13 %; загального азоту 1,52 %, золи загальної 10,11 %; залишкової вологості – 1,96 %, речовин, що екстрагуються петролейним ефіром (сумарний вміст ефірної олії та смол) – 7,4 %. Кількісний вміст флавоноїдів у шавлії, визначене спектрофотометрично, складає 2,46–2,54 % [5]. За іншими даними [6] листя шавлії містить ефірну олію (до 2,5 %), конденсовані дубильні речовини (4 %), тритерпенові кислоти (урсолова і олеанолова), дитерпени, смолисті (5–6 %) і гіркі речовини, флавоноїди, кумарин ескулетин та інші сполуки. До складу ефірної олії входять цинеол (до 15 %), туйон, пінен, сальвен, борнеол, камфора, сесквітерпен, цедрен та інші терпеноїди.

Кора дуба звичайного містить катехінові таніни (0,4 %), вільну галову та елагову кислоти, галотаніни (10–20%), кверцетин, флобафен, смоли, пектинові речовини (6 %), цукри (левулін та інші), білки, крохмаль та мінеральні речовини. Екстракт кори дубу містить дубильних речовин (2,4 %), галлову і елагову кислоти, флавоноїди, кверцетин, гесперидин, а також рутин і пурпурогаллін. Антиоксидантна активність екстракту кори дубу визначається вмістом дубильних речовин і фенольних сполук [6].

У листі чаю китайського є дубильні речовини до (35 %), до 5 % алкалоїдів (кофеїн, теофілін, теобромін, ксантин, аденін, гіпоксантин, ізатин та інші), флавоноїди, ефірна олія, аскорбінова кислота (до 250 мг%), вітаміни В₁, В₂, К₁, Р, РР, мінеральні солі [6–8].

Експериментальна частина.

1. Вибір модельної системи для дослідження впливу екстрагентів.

Перед тим, як досліджувати антиокиснювальні властивості екстрактів з рослинної сировини необхідно було вивчити вплив екстрагентів на швидкість окиснення модельного вуглеводню, наприклад кумолу.

Оскільки рослинні екстракти вводилися в кумол, що окиснювався, у вигляді олійних, етанольно-гліцеринових, водно-етанольних екстрактів, необхідно було вивчити вплив цих екстрагентів на швидкість окиснення кумолу. Для цього провели серію експериментів з окиснення кумолу у присутності екстрагентів та без них. Концентрація екстрагентів у кумолі складала 1 %. Співвідношення етанол:гліцерин (вода:етанол) в екстрагенті складало 1:1.

Швидкість окиснення кумолу визначали по швидкості поглинання кисню на манометричній установці. У всіх експериментах використовували ініціатор – азодіізобутиронітрил (АІБН) у кількості 2×10^{-3} моль/л. Як розчинник використовували ацетонітрил для забезпечення гомогенності системи. Окиснення кумолу проводили за температури 348 К. Данні по швидкості окиснення кумолу без екстрагентів (експерименти 1–5) та з екстрагентами: соєвою олією (експерименти 6–10), етанольно-гліцериновим (11–15), водно-етанольним (16–20) наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Швидкість окиснення кумолу з додаванням екстрагенту та без нього

№ експерименту	Швидкість окиснення, $W_o \cdot 10^6$, моль/л·с	Відхилення від середнього значення швидкості, $W_{\text{сеп.}} - W_o$	Квадрат відхилення, $(W_{\text{сеп.}} - W_o)^2$
1	0,85	0,01	0,0001
2	0,89	-0,03	0,0009
3	0,83	0,03	0,0009
4	0,90	-0,04	0,0016
5	0,82	0,04	0,0016
6	0,82	0,04	0,0016
7	0,85	0,01	0,0001
8	0,92	-0,06	0,0036
9	0,88	-0,02	0,0004
10	0,84	0,02	0,0004
11	0,90	-0,05	0,0025
12	0,86	-0,01	0,0001
13	0,83	0,02	0,0004
14	0,82	0,03	0,0009
15	0,85	0,00	0
16	0,85	0,00	0
17	0,84	0,01	0,0001
18	0,89	-0,04	0,0016
19	0,84	0,01	0,0001
20	0,83	0,02	0,0004

Оцінка значущості впливу екстрагентів на швидкість окиснення кумолу – задача дисперсійного аналізу. Один з шляхів її розв’язування був наступний: спочатку визначити дисперсії обох серій вимірювань швидкості окиснення кумолу (без екстрагентів та з екстрагентами), потім перевірити однорідність дисперсій за критерієм Фішера F , а далі перейти до оцінки значимості розходжень вибіркового середніх з використанням критерію Ст’юдента t .

За даними таблиці 1 були розраховані середні значення швидкості окиснення W для сукупностей результатів і дисперсії середніх.

Порівняння розрахункового значення критерію Ст’юдента t_p з табличним значенням $t_{таб} = 2,12$ (для кількості $f = 16$ і рівня значущості $\alpha = 0,05$) показало, що:

$$t_{p1} = 0,5 < t_{таб} = 2,12; t_{p2} = 0,5 < t_{таб} = 2,12; t_{p3} = 0,5 < t_{таб} = 2,12.$$

Отже, розходження середніх значень чотирьох груп вимірювань статистично не значиме. Таким чином, показано, що добавка екстрагентів до кумолу, що окиснюється, у кількості 1 % не впливає на швидкість окиснення кумолу в описаних умовах.

2. Аналіз антиокиснювальної активності отриманих інгібіторів окиснення

Найбільш розповсюджений для аналізу ефективності інгібіторів окиснення є метод перевірки їхньої антиокиснювальної активності на модельній системі.

Під антиокиснювальною активністю розуміють сумарний ефект гальмування, обумовлений сукупністю елементарних реакцій ініціювання, продовження і обриву ланцюгів. При окисненні субстратів у присутності інгібіторів сумарна швидкість ініціювання і продовження ланцюгів ΣW_p значно нижча за сумарну швидкість обриву ланцюгів ΣW_r , тому спостерігається період індукції більший ніж при окисненні вихідного субстрату. Підбір інгібіторів для гальмування окиснювальної деструкції ліпідів здійснюють найчастіше по величині їхньої антиокиснювальної активності у модельних субстратах [9].

Необхідною властивістю антиоксидантів є їхня здатність інгібувати ланцюгові вільно-радикальні реакції. У відповідності до теорії ланцюгових радикальних процесів за участю інгібіторів тільки у обриві ланцюгів їхня ефективність оцінюється константою швидкості реакції обриву ланцюгів k_7 і стехіометричним коефіцієнтом інгібування (f) k_7 визначається з рівняння :

$$\frac{k_2 \cdot [RH]}{k_7} = \frac{W_0 \cdot f \cdot [InH]}{W_i},$$

де f – коефіцієнт інгібування – кількість вільних радикалів, що „гинуть” на одній молекулі інгібітору; k_2 – константа швидкості продовження ланцюгів; k_7 – константа швидкості реакції обриву ланцюгів; $[RH]$ – концентрація вуглеводню; $[InH]$ – концентрація інгібітору; W_0 – швидкість окиснення; W_i – швидкість ініціювання.

Відомо, що k_7 практично не залежить від природи субстрату, тому використовують вуглеводні, кінетика і механізм окиснення яких достатньо добре вивчені. З метою перевірки можливості використання розроблених екстрактів як інгібіторів вільно-радикальних реакцій було вирішено вивчити вплив цих екстрактів на модельну реакцію окиснення кумолу.

2.1. Вплив рослинних екстрактів на ланцюгову вільно-радикальну реакцію окиснення.

Вплив екстрактів з рослинної сировини на швидкість окиснення кумолу перевіряли додаючи 1 % екстрактів до кумолу, що окиснювався. Експерименти проводили на манометричній установці. Умови окиснення були такі ж як і у попередньому експерименті. Данні про швидкість окиснення кумолу у присутності різних екстрактів наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Швидкість окиснення кумолу з добавкою екстракту та без нього

Найменування екстракту	Швидкість окиснення, $W_o \cdot 10^6$, моль/л·с	Відношення швидкостей
Без екстракту	0,85	1
Жиророзчинний (олійний):		
Кора дубу	0,82	1,04
Шавлій	0,38	2,24
Зелений чай	0,8	1,06
Комплексний	0,39	2,18
Етанольно-гліцериновий:		
Кора дубу	0,62	1,4
Шавлій	0,43	1,98
Зелений чай	0,55	1,55
Комплексний	0,45	1,9
Водно-етанольний:		
Кора дубу	0,32	2,66
Шавлій	0,35	2,43
Зелений чай	0,36	2,36
Комплексний	0,35	2,4

Як видно з таблиці 2, швидкість окиснення кумолу у присутності усіх рослинних екстрактів (за винятком олійного екстракту кори дубу та чаю) менша за швидкість окиснення чистого кумолу. Тобто ці екстракти гальмують окиснення кумолу і, таким чином, є інгібіторами ланцюгових вільно-радикальних реакцій.

2.2. Визначення ефективних констант швидкості реакції між інгібітором і пероксидним радикалом.

Для порівняння антиоксидантної активності інгібіторів, що містяться в рослинних екстрактах, з синтетичними інгібіторами і інгібіторами природного походження становило інтерес визначення величини константи швидкості взаємодії пероксидного радикалу з інгібітором (k_7).

Манометрична установка, що була в нашому розпорядженні, дозволяла скористатися методом, основаним на вивченні кінетики поглинання кисню у процесі інгібованого окиснення модельного вуглеводню. Теоретична основа методу дозволяє визначити величину k_2/k_7 , як тангенс кута прямої у яку трансформується крива поглинання кисню у координатах:

$$\frac{\Delta[O_2]}{[RH]} \rightarrow -\ln\left(1 - \frac{t}{\tau}\right);$$

$$\frac{k_2}{k_7} = \frac{tg\Delta V}{[RH] \cdot v},$$

де ΔV – об’єм 1мм³ кисню за нормальних умов ($4,09 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³), $[RH]$ – концентрація вуглеводню, v – об’єм проби.

Величину k_2/k_7 для інгібіторів, що досліджувалися визначали по тангенсам кутів нахилу прямих, побудованих у наведених вище координатах, та при наступних умовах: поглинання кисню розчином кумолу здійснювалось при 75 °С у присутності ініціатору АІБН ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) і екстрактів з рослинної сировини (1 %).

Значення констант швидкості обриву ланцюгів для інгібіторів, що досліджувалися наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Константи швидкості взаємодії пероксидного радикалу з інгібітором

№ зразка	Назва екстракту	$k_2/k_7 \cdot 10^5$	$k_7 \cdot 10^{-5}$, л/моль·с
1	<u>Жиророзчинні (олійні):</u> Шавлії	1,0	3,0
2	Зеленого чаю	1,3	2,7
3	Кори дубу	-	-
4	Комплексний	1,1	3,0
5	<u>Етанольно-гліцеринові:</u> Шавлії	2,3	1,4
6	Зеленого чаю	1,1	2,9
7	Кори дубу	0,9	3,8
8	Комплексний	3,6	0,9
9	<u>Водно - етанольні:</u> Шавлії	1,2	2,6
10	Зеленого чаю	0,84	3,9
11	Кори дубу	0,74	4,5
12	Комплексний	0,81	4,0

Отримані значення константи k_7 свідчать про те, що практично всі з досліджуваних екстрактів (за винятком «олійного екстракту кори дуба») є досить активними інгібіторами окиснення. Найбільш активними є водно-етанольний екстракт кори дубу, зеленого чаю та водно-етанольний комплексний. Найменш активним є етанольно-гліцериновий екстракт шавлії.

На основі проведених лабораторних досліджень запропоновано технологічну схему отримання рослинних антиоксидантів, яка наведена на рис. 1.

Здрібнена рослинна сировина завантажується у дозаторну ємність 1, де зважується і надходить до екстрактору 2, туди ж надходить екстрагент з ємностей 3–5, який дозується насосом 6. Екстрактор 2 має водяну сорочку для підтримки температури процесу екстракції 55 °С, та лопатеву бовтницю для рівномірного перемішування. Процес екстракції триває 80 хвилин. Отримана суспензія подається шнековим насосом 7 на фільтрування (позиція 8). Відфільтровані екстракти надходять до ємностей 9–11, звідки відцентровим насосом перекачується до змішувальної ємності 13. Готовий екстракт надходить на виробництво для подальшого використання.

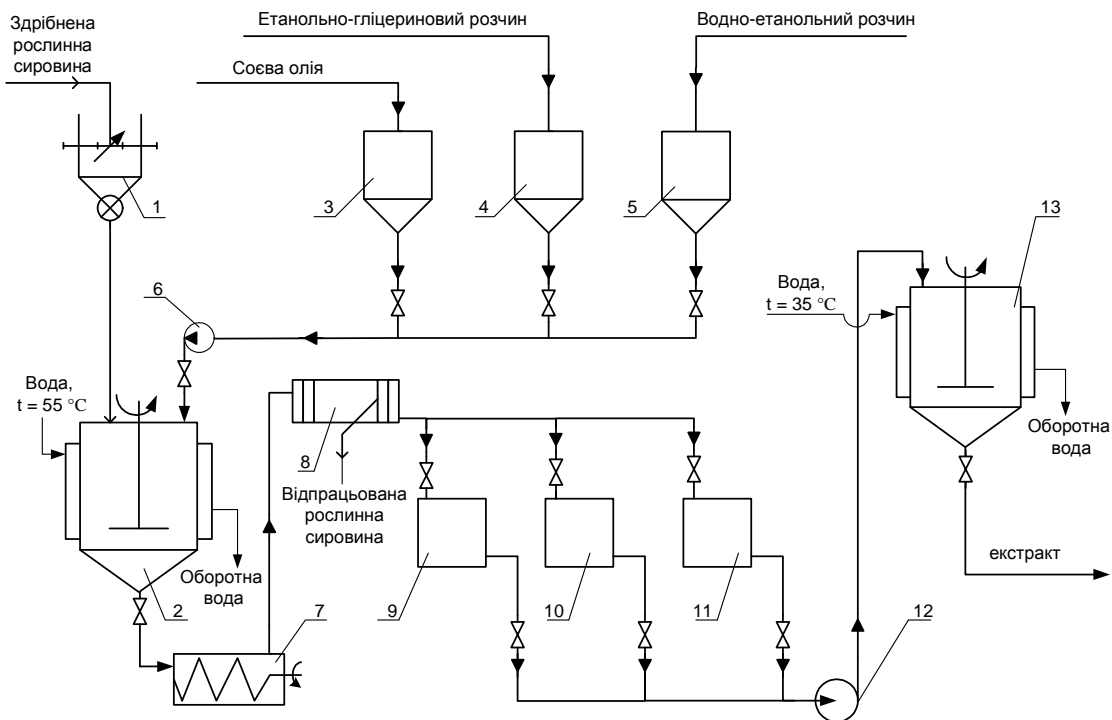


Рисунок 1 – Технологічна схема отримання екстрактів з рослинної сировини:
 1 – ємність дозаторна; 2 – екстрактор; 3–5 – ємності для екстрагентів;
 6 – насос-дозатор; 7 – насос шнековий; 8 – фільтр; 9–11 – ємності для екстрактів;
 12 – насос відцентровий; 13 – ємність змішувальна

Висновки. Наведені екстракти із рослинної сировини (кори дубу, листя шавлії і зеленого чаю) можуть бути використані як антиоксиданти для сповільнення процесу окиснення, наприклад, жировмістивних продуктів.

Рекомендовано наступні технологічні заходи щодо застосування розроблених антиоксидантів з рослинної сировини для стабілізації харчових рослинних жирів:

- пропонується додавати розроблені антиоксиданти на стадії перекачування жиру з витратної ємності шляхом вприскування в потік за допомогою об'ємного витратоміру, або додавати безпосередньо у ємність-змішувач для жиру.

- дослідження з визначення раціональної концентрації показали, що додавання до кондитерського жиру жиророзчинних (олійних) антиоксидантів більш ніж 1 % (об.) не доцільно.

Література

1. Ефимов А.Д. Повышение устойчивости фритюрных жиров к окислительным процессам с помощью терпенов и терпеноидов //Масла и жиры.– 2005.– №1(47).– С.8–9.
2. Bera D., Lahiri D., Nag A. Novel Natural Antioxidant for Stabilization of Edible Oil: The Ajowan (Carum copticum) Extract Case //JAOCS.– 2004.– V.81, №2.– P.169–172.
3. Ruger C. W., Klinker E.J., Hammond E.G. Abilities of Some Antioxidants to Stabilize Soybean Oil in Industrial Use Conditions //JAOCS. – 2002. – V.79, №7.– P. 733–736.
4. Clahorst S. Abilities of Antioxidants // The World of Food Ingredients. – 2002. – №3. – P. 40–41.

5. Тарасов В.Е., Эрицьян Е.Н. Дополнительный источник БАВ (флавоноидов) в косметике при комплексной переработке шалфея лекарственного // Масла и жиры. - М., 2003. – № 2 (24).– С. 10–11.
6. Лікарські рослини: енциклопедичний довідник // За ред. А.М.Гродзінського. – К.: Головна ред. УРЕ ім. М.П.Бажана, 1989. – С. 544.
7. Ya-Lun Su, Jin-Ze Xu, Chi Ho Ng. Antioxidant Activity of Tea Theaflavins and Methylated Catechins in Canola Oil // JAOCS.– 2004.– V.81, №3.– P. 269–274.
8. Sahari M.A., Atalii D., Hamed M. Characteristics of Tea Seed Oil in Comparison with Sunflower and Olive Oils and Its Effect as a Natural Antioxidant //JAOCS. – 2004. – V.81, №7.– P. 585–588.
9. Ушкалова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов. – М.: ВО «Агро-промиздат», 1988. – 152 с.

Bibliography (transliterated)

1. Efimov A.D. Povyishenie ustoychivosti frityurnyih zhirov k okislitelnyim protsessam s pomoschyu terpenov i terpenoidov Masla i zhiryi.– 2005.– #1(47).– p.8–9.
2. Bera D., Lahiri D., Nag A. Novel Natural Antioxidant for Stabilization of Edible Oil: The Ajowan (Carum copticum) Extract Case JAOCS.– 2004.– V.81, #2.– P.169–172.
3. Ruger C. W., Klinker E.J., Hammond E.G. Abilities of Some Antioxidants to Stabilize Soybean Oil in Industrial Use Conditions JAOCS. – 2002. – V.79, #7.– P. 733–736.
4. Clahorst S. Abilities of Antioxidants The World of Food Ingredients. – 2002. – #3. – P. 40–41.
5. Tarasov V.E., Eritsyian E.N. Dopolnitelnyiy istochnik BAV (flavonoidov) v kosmetike pri kompleksnoy pererabotke shalfeya lekarstvennogo Masla i zhiryi. - М., 2003. – # 2 (24).– p. 10–11.
6. Likarski roslini: entsiklopedichniy dovidnik // Za red. A.M.GrodzInskogo. –К.: Golovna red. URE im. M.P.Bazhana, 1989. – p. 544.
7. Ya-Lun Su, Jin-Ze Xu, Chi Ho Ng. Antioxidant Activity of Tea Theaflavins and Methylated Catechins in Canola Oil JAOCS.– 2004.– V.81, #3.– P. 269–274.
8. Sahari M.A., Atalii D., Hamed M. Characteristics of Tea Seed Oil in Comparison with Sunflower and Olive Oils and Its Effect as a Natural Antioxidant JAOCS. – 2004. – V.81, #7.– P. 585–588.
9. Ushkalova V.N. Stabilnost lipidov pischevyih produktov. – М.: VO «Агро-промиздат», 1988. – 152 p.

УДК 665.3 : 66.094.3 - 926 - 217

Пивень Е.Н.

**ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ
ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Данная статья посвящена анализу эффективности ингибиторов окисления методом проверки их антиокислительной активности на модельной системе, а именно, изучено влияние 12 экстрактов из растительного сырья на скорость окисления кумола и определены эффективные константы скорости реакции между ингибитором и пероксидным радикалом (скорость обрыва цепей). Полученные значения константы k_7 свидетельствуют о том, что практически все из исследуемых экстрактов (за исключением «масляного экстракта коры дуба») являются довольно активными ингибиторами окисления и могут быть использованы в качестве антиоксидантов для торможения процесса окисления, например, жиросодержащих продуктов.

На основе проведенных лабораторных исследований предложена технологическая схема получения растительных антиоксидантов.

Суворин А.В.

**ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ
ОКСИДОВ АЗОТА МОДЕЛЬНЫМИ ВОДНЫМИ СУСПЕНЗИЯМИ Ni-NiO-CaO**

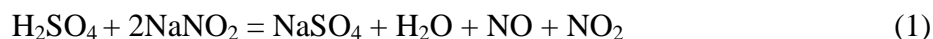
*Технологический институт Восточноукраинского национального университета
им. В. Даля, (г. Северодонецк)*

Водный раствор нитрата никеля является одним из основных видов традиционного катализаторного сырья. Процесс хемосорбции NO и NO_2 низких концентраций, которые являются отходом многих, в том числе катализаторных производств, водной суспензией отработанных алюмоникелевых катализаторов и экстракции из них нитрата никеля, положен в основу ресурсосберегающей технологии совместной утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов [1].

Особенностью некоторых катализаторов первичного и вторичного риформинга природного метана является наличие продуктов химического превращения алюмокальцевого цемента, в том числе оксида кальция [2, 3], образовавшихся в процессе эксплуатации катализатора. Например, катализатор 54-4 (ICI) содержит как носитель алюминат кальция; катализатор C14-2RR, G-90B (Sud Chemie) содержит $\approx 0,1$ % массовый CaO; катализатор ГИАП-16 (Россия) содержит ≈ 10 % масс. CaO).

Целью данной работы является выявление особенностей хемосорбции NO_x и экстракции Ni^{2+} и Ca^{2+} в суспензиях металлического никеля, оксида никеля и оксида кальция.

Исследования проводили на установке, изображенной на рис. 1. Оксиды азота NO и NO_2 получали периодически приливая в емкость 1 концентрированную серную кислоту из емкости 2 и непрерывно электромеханическим дозатором 3 – насыщенный раствор $NaNO_2$ из емкости 4. Образовавшиеся по реакции:



оксиды азота смешивались с подсасываемым в эту же емкость воздухом, поступали в доокислительную емкость 5, а затем, пройдя осушитель 6 и про точную пробоотборную колбу 7, поступали в хемосорбер-экстрактор 8, в который предварительно загружена исследуемая суспензия. Аппарат снабжен самовсасывающей полый вращающейся мешалкой. Вал мешалки размещен коаксиально с гидрозатвором, препятствующим смешению входящего в суспензию и выходящего из нее газовых потоков. Статор, размещенный в области лопастей мешалки, препятствовал закручиванию суспензии, интенсифицировал диспергирование и перемешивание с суспензией пузырьков газа, выходящего из полых лопастей мешалки. Из хемосорбера-экстрактора газ последовательно поступал в каплеотбойник 9, осушитель 10, пробоотборную колбу 11, санитарные колонки 12 с раствором H_2O_2 и выбрасывались в атмосферу. Транспортирование газа через установку осуществлялось вакуумным насосом, снабженным регулирующим расход воздуха байпасом. Расход газовой фазы контролировался реометром 13.

Объемную долю NO_x определяли [4] путем отбора газа в тарированные колбы, с последующей хемосорбцией предварительно нейтрализованным 3%-ным раствором H_2O_2 и оттитровкой раствором едкого натра. Периодически отбираемые из хемосорбе-

ра-екстрактора пробы раствора анализировались на содержание $Ni(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ по методикам, предусмотренным в ТУ У 6-04687873.035-97. Содержание NH_4NO_3 определяли способом отгонки аммиака и титрованием избытка кислоты в хемосорбенте аммиака [5].

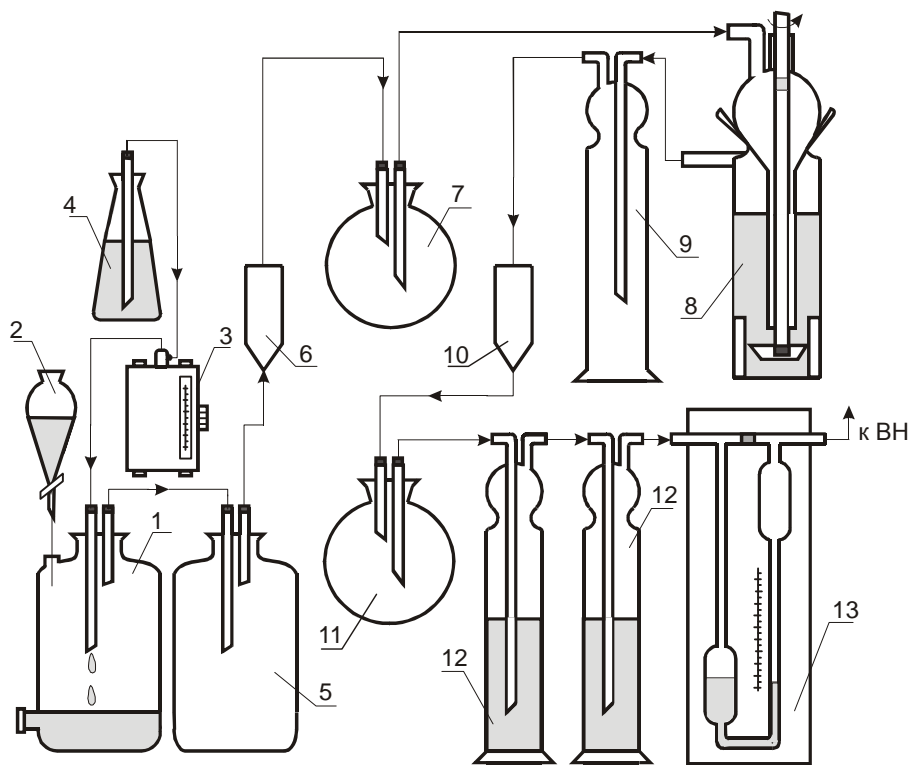


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Состав модельных суспензий, представляющих собой искусственные механические смеси веществ, приведен в таблице 1. Для приготовления суспензий использовали деминерализованную воду с электропроводностью $\approx 3 \text{ mSm/sm}$, порошкообразные оксид никеля по ТУ-6-09-4125-80, СаО по ГОСТ 8677-76 и металлический никель марки ПНК-ОТЗ по ГОСТ 9722-79 со средними размерами частиц на уровне 5 мкм. Массовое соотношение между компонентами твердой фазы суспензии близко к массовому соотношению этих компонентов в свежем катализаторе ГИАП-16. СаО, а не другие соединения кальция, в частности $CaCO_3$, обнаруженные в катализаторе [2,3], выбрали в связи с тем, что суспензии отработанного, например, трехкомпонентного катализатора ГИАП-16 имеют значение рН в пределах $11,5 \div 12,3$, т.е. такое же, как водная суспензия СаО (суспензия $CaCO_3$ имеет значение $10,7$ [5]).

Таблица 1 – Состав модельных суспензий

№, п/п	Компонент, г			
	H ₂ O	Ni	CaO	NiO
1	160,0	11,4	-	-
2	160,0	-	5,4	-
3	160,0	-	-	14,6
4	160,0	11,4	5,4	-
5	160,0	-	5,4	14,6

На рис. 2 представлені результати вимірювань рН і визначень концентрацій Ni^{2+} і CaO в течение 8 годин проведення хемосорбції-екстракції в умовах об'ємної вихідної концентрації оксидів азоту 0,9 % об. і ступені їх окисленості на рівні 70 %. Об'ємний витрат газу становив, в середньому, 0,2 м³/ч, температура - 293 К. З графіків, відповідним кривим 1 і 2, випливає, що розчинення металічного нікелю починається практично з моменту подачі в суспензію оксидів азоту, т.е. при рН≈6, являючись нижнім межею рН, починаючи з якого в відповідності з діаграмою Пурбе [6] можливо утворення осаду $Ni(OH)_2$. Можливість утворення $Ni(NO_3)_2$ при такій низькій кислотності ($\frac{10^{-6} \text{ моль}}{1000 \text{ г } H_2O}$) ставить під сумнів

механізм його утворення, традиційно включаючий попереднє утворення HNO_3 в розчині і наступне взаємодія HNO_3 з металічним нікелем. Більш бажаним вважається механізм безпосереднього взаємодія NO_x і кисню з металічним нікелем:



З термодинамічної точки зору ймовірність цих реакцій з отриманням твердого $Ni(NO_3)_2$ дуже висока. Енергія Гіббса при стандартних умовах становить відповідно -420 і -492 кДж/моль $Ni(NO_3)_2$ [7]. Для розчину $Ni(NO_3)_2$ активністю рівної 1, отриманого за тими ж реакціями, енергія Гіббса становить відповідно -232 і -313 кДж/моль. Поправка на нестехіометричне співвідношення реагуючих речовин і невелику об'ємну частку NO_x (1% об.) за рахунок присутності в газу інерту - N_2 , як це випливає з даних [8], не перевищує 20 кДж/моль, т.е. і в цих умовах реакції 2 і 3, з утворенням $Ni(NO_3)_2$ в розчині, теоретично необоротні.

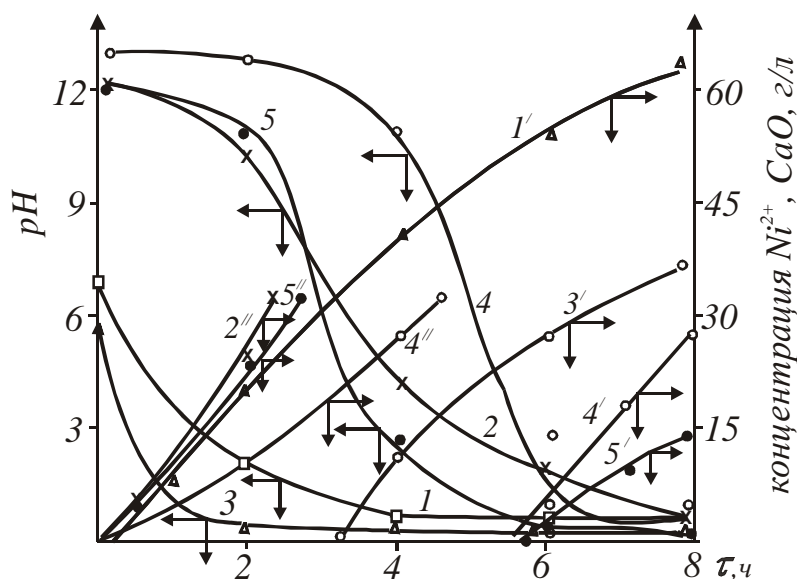


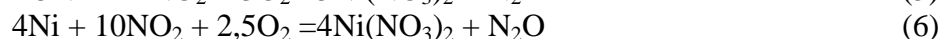
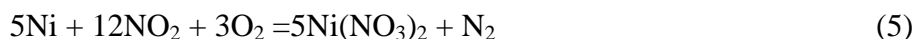
Рисунок 2 – Динаміка зміни рН і концентрації нітратів Ni і Ca в розчині при обробці суспензій оксидами азоту: 1÷5 – рН; 1', 3', 4', 5' – концентрація Ni^{2+} ; 2'', 4'', 5'' – концентрація Ca^{2+} , в суспензіях, відповідних номерам 1÷5 таблиці 1

Однако, параллельно с рассмотренными реакциями, как показывает ход кривой 1, имеет место образование и накопление HNO_3 в суспензии до $\text{pH} = 1$. В условиях такой кислотности никель растворяется по реакции [9]:

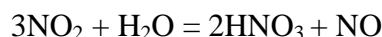


достигая концентрации 65 г/л за 8 часов хемосорбции-экстракции.

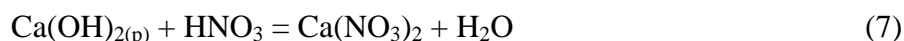
Динамика изменения концентрации NH_4NO_3 и мольного соотношения $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$, представленная на рис. 3 показывает, что в суспензии №1 концентрация NH_4NO_3 монотонно возрастает от 0 до 20,8 г/л по мере возрастания концентрации нитрата никеля в растворе (рис. 2). Мольное соотношение $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = (0,261 \div 0,244)$, отвечающее реакции (4), сохраняется в течение $\approx 5,5$ часов проведения процесса (т.е. до $\text{pH} \approx 1$) и снижается в дальнейшем до 0,231. Это подтверждает результаты, полученные в работе [7] о том, что при $\text{pH} = 1 \div 2$ металлический никель растворяется в азотной кислоте по реакции (4). При $\text{pH} < 1$ увеличивается доля реакций, сопровождающихся образованием газообразных N_2 или N_2O , например:



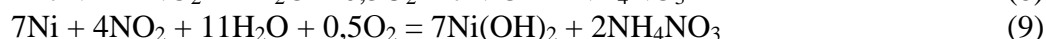
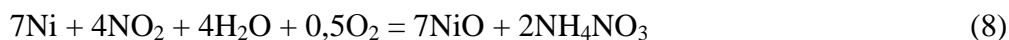
В присутствии CaO (суспензия №4) никель начал растворяться только после снижения pH от исходного 12,1 до ≈ 3 . Растворению никеля предшествовало образование нитрата кальция (кривая 4'), Механизм процесса хемосорбции NO_2 растворами сильных оснований, как показано в работе [9], включает стадию образования HNO_3 :



и последующую быструю реакцию нейтрализации:



Такой механизм процесса можно распространить без оговорок на хемосорбцию-экстракцию в суспензии №2, содержащей только CaO , точнее $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после взаимодействия с водой. Что касается суспензии №4, то совместное присутствие в ней металлического никеля и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к существенно более медленному уменьшению pH во времени при прочих равных условиях. Это явление можно объяснить, допустив, что в щелочной среде, обусловленной наличием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оксиды азота расходуются на образование нерастворимого соединения никеля, например его оксида или гидроксида, а также нитрата аммония:



Последние две реакции требуют затрат части поступающих оксидов азота, но не приводят к нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В пользу возможности осуществления реакций (8) и (9) свидетельствует тот факт, что в суспензии №4 (рис. 3) NH_4NO_3 образуется в количестве 0,6 г/л уже через 2 часа проведения процесса хемосорбции-экстракции, тогда как $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ появляется в растворе только через $\approx 5,5$ часов по достижении $\text{pH} \approx 4$ и ниже,

в том числе из ранее образовавшегося оксида или гидроксида никеля. Параллельно с этим NO_x участвует и в нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но уже с меньшей скоростью, чем в суспензиях №2 и №5.

Суспензия №3 оксида никеля химически наименее активна. Заметное содержание $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в ней обнаруживается только по достижении $\text{pH} \approx 1$. Для нее характерно быстрое накопление кислоты. Это свидетельствует о том, что NiO наиболее инертный компонент как по отношению к NO_x , так и по отношению к HNO_3 .

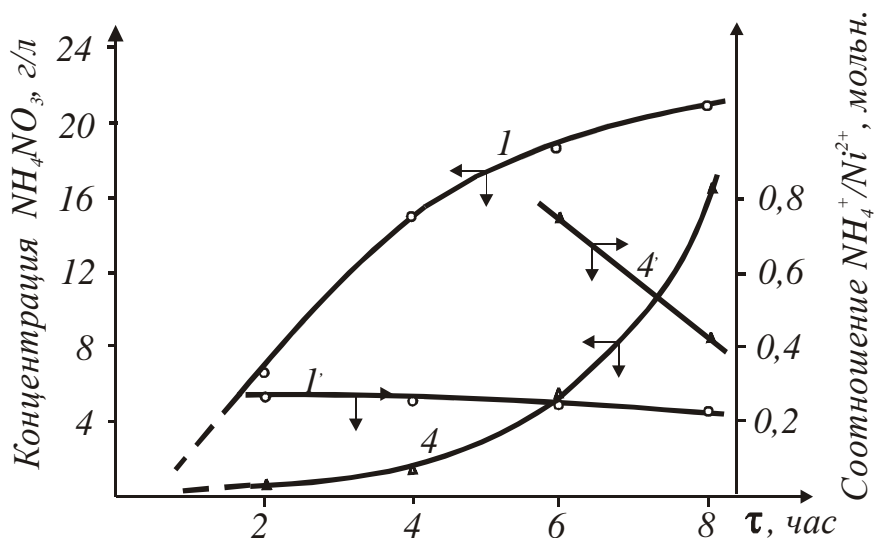


Рисунок 3 – Динамика изменения концентрации NH_4NO_3 и мольного соотношения $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ в суспензиях №1 и №4

В суспензиях №5 и №2 скорости растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и скорости снижения pH на протяжении 2,5÷3 часов (пока не прореагирует полностью $\text{Ca}(\text{OH})_2$) близки. В дальнейшем скорость снижения pH в суспензии №5 становится близкой к скорости снижения pH в суспензии №3. В суспензиях №3 и №5 оксид никеля начинает растворяться по достижении $\text{pH} \approx 1$ и с близкими скоростями (оценены по наклону кривых 3' и 5' на рис. 2). Это свидетельствует об одинаковых механизмах растворения оксидных фаз, как в смеси, так и индивидуальных.

Быстрое накопление HNO_3 в суспензии 3 приводит соответственно к быстрому и значительному уменьшению степени превращения (в данном случае – хемосорбции) NO_x . Об этом свидетельствует кривая 3 на рис. 4.

В суспензии гидроксида кальция степень хемосорбции NO_x в течение первых двух часов процесса растет, а затем по мере нейтрализации резко уменьшается. При наличии в суспензии металлического никеля степень превращения также вначале растет, но в отличие от предыдущего случая по истечении двух часов в суспензии никеля медленно уменьшается до 65÷69 % (суспензии №1 и №4) к 8 часам проведения процесса. Последнее явление можно объяснить частичным расходом NO_x на реакции (8) или (9) и, как следствие, более высоким конечным pH суспензий.

Восходящие участки кривых 2, 4 и 5 (рис. 4) могут быть объяснены увеличением коэффициента массопередачи при уменьшении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по аналогии с таким же эффектом, обнаруженным [10] в случае применения раствора NaOH в качестве хемосорбента NO_x . В суспензии металлического никеля повышение степени хемосорбции может быть объяснено химическим подтравливанием частичек Ni и увеличе-

нием за счет этого площади их поверхности, доступной для реакционной жидкой и газовой фазам. В этой суспензии имеет место образование не только NH_4NO_3 , но и газообразных продуктов восстановления.

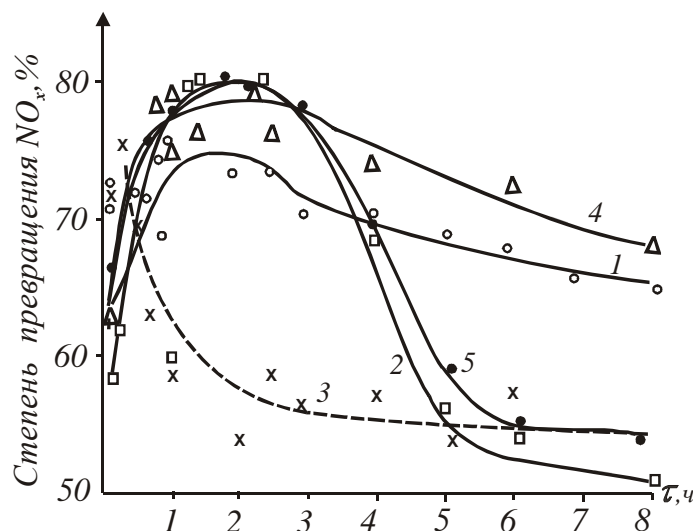


Рисунок 4 – Изменение степени превращения оксидов азота в суспензиях № 1÷5

Из выше изложенного следует, что наличие металлического никеля в суспензии с одной стороны способствует повышению эффективности, как хемосорбции NO_x , так и экстракции никеля в раствор, но с другой стороны приводит к частичной потере оксидов азота, связанной с образованием на продукты ее восстановления – NH_4NO_3 и газов. При совместном присутствии Ni и CaO или NiO и CaO прежде экстрагируется кальций, а затем никель. При этом создаются благоприятные условия для хемосорбции оксидов азота благодаря иному механизму превращения NO_x и длительному сохранению высокого pH суспензии. Процесс в суспензии NiO занимает промежуточное положение в отношении эффективности растворения металла и наихудшее в отношении хемосорбции NO_2 . Полученные данные полезны для объяснения явлений, происходящих в реальных системах, включающих отработанный катализатор, воду и газообразные оксиды азота и для организации промышленного совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса, положенного в основу получения катализаторного сырья из отработанных катализаторов и их реактивации.

Литература

1. V.A. Suvorin, Ja.J. Diakonov Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type // International work meeting and symposium on regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture. – Vratza: Chimco, –1989. – p. v-1–4.

2. Суворін В.О. Характеристика спрацьованих каталізаторів парової конверсії метану. ГІАП-16 //Хімічна промисловість України, 1998. №4. с. 45–47.

3. Суворин А.В., Савенков А.С. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов. // Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» г. Омск, 6-9 сентября 2004 г., с. 288–290.
4. Позин М.Е. и др. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1968. –330 с.
5. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. Крашенинников С.А., Кузнецова А.Г., Салтыкова В.П. и др. М.: «Высшая школа», 1968. –240 с.
6. Справочник химика, Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М-Л.: «Химия», 1964, 1000 с.
7. Суворин А.В. Ресурсосберегающая технология никель-хромового катализатора гидрирования. Диссертация канд.техн.наук 05.17.01: Харьков, 1997. 191 с.
8. Суворин А.В., Захаров И.И., Доценко А.Д. Влияние нестандартных условий на термодинамическую вероятность совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса. // Интегровані технології та енергозбереження. № 4, 2006 р, с. 19–25.
9. Кузнецов И.Е., Луняка К.В. Кинетика абсорбции окислов азота водными щелочными растворами //Химия и хим.технология.. XVI №7, 1973. с. 1069–1074.
10. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.:Химия, 1966., 768 с.

Bibliography (transliterated)

1. V.A. Suvorin, Ja.J. Diakonov Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type International work meeting and symposium on regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture. – Vratza: Chimco, –1989. – p. v-1–4.
2. Suvorin V.O. Harakteristika spratsovanih katalizatoriv parovoyi konversiyi metanu. GIAP-16 Himichna promislovist Ukrayini, 1998. #4. p. 45–47.
3. Suvorin A.V., Savenkov A.S. Harakteristika otrabotannyih nikel-soderzhaschih katalizatorov. Tezisyi dokladov IV Rossiyskoy konferentsii «Problemyi dezaktivatsii katalizatorov» g. Omsk, 6-9 sentyabrya 2004 g., p. 288–290.
4. Pozin M.E. i dr. Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po tehnologii neorganicheskikh veschestv. L.: Himiya, 1968. –330 p.
5. Tehnicheskiy analiz i kontrol v proizvodstve neorganicheskikh veschestv. Krasheninnikov S.A., Kuznetsova A.G., Saltyikova V.P. i dr. M.: «Vysshaya shkola», 1968. –240 p.
6. Spravochnik himika, T.3: Himicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva ras-tvorov. Elektrodnyie protsessyi. M-L.: «Himiya», 1964, 1000 p.
7. Suvorin A.V. Resursosberegayuschaya tehnologiya nikel-hromovogo katalizato-ra gidrirovaniya. Dissertatsiya kand.tehn.nauk 05.17.01: Harkov, 1997. 191 p.
8. Suvorin A.V., Zaharov I.I., Dotsenko A.D. Vliyanie nestandartnyih usloviy na termodinamicheskuyu veroyatnost sovmeshchennogo hemosorbtsionno-ekstraktsionnogo protsesssa. Integrovani tehnologiyi ta energozberezheniya. # 4, 2006 r, p. 19–25.
9. Kuznetsov I.E., Lunyaka K.V. Kinetika absorptsii okislov azota vodnyimi shelochnyimi rastvorami Himiya i him.tehnologiya.. XVI #7, 1973. p. 1069–1074.

10. Ramm V.M. Absorbtsiya gazov. M.:Himiya, 1966., 768 p.

УДК 546.74+661.874

Суворін О.В.

**ЕКСТРАКЦІЯ НІКЕЛЮ І КАЛЬЦІЮ ПРИ ХЕМОСОРБЦІИ
ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ
МОДЕЛЬНИМИ ВОДНИМИ СУСПЕНЗІЯМИ Ni-NiO-CaO**

Представлені результати експериментальних досліджень процесу взаємодії низькоконцентрованої суміші оксидів нітрогену і повітря з модельними водними суспензіями металевого нікелю, його оксиду і оксиду кальцію. Обґрунтований механізм суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу.

УДК 621.315.592

Целищев А.Б., Лория М.Г.

ТЕРМОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При анализе известных методов обезвреживания различного рода химических отходов, том числе и пестицидов, можно сделать вывод, что остается достаточно большой круг нерешенных вопросов. К их числу следует отнести, например, сокращение энергоёмкости процесса обезвреживания, исключение возможности образования диоксинов в процессе переработки, очистка газообразных продуктов разложения от вредных веществ, например, хлора, создание мобильных установок и др.[1]

Задача исследования – разработка энергосберегающей технологии обезвреживания пестицидных препаратов, исключающей образование токсичных продуктов.

В основу термофотокаталитического способа положен ряд физико-химических превращений, которые инициируются действием ультрафиолетового излучения в присутствии металлов переменной валентности.

Реакция термофотокаталитического преобразования не протекает путем одновременного взаимодействия всех частиц исходного вещества с прямым переходом их в продукты реакции, а состоит из нескольких элементарных стадий. Реакция является последовательной, так как частица, образующаяся в первой стадии, будет являться исходной для второй стадии. Образующийся в результате последовательных стадий цикл создает циклический маршрут и играет фундаментальную роль в каталитических реакциях. На первой стадии частицы продукта взаимодействуют с твердым сплавом, под действием температуры испаряются, и на второй стадии подвергаются УФ-излучению.

Свойства этой сложной химической реакции можно рассмотреть в виде:

$$\sum_{n=1}^N X_{S_n} X_n = 0, (S = 1, 2, \dots, S), \quad (1)$$

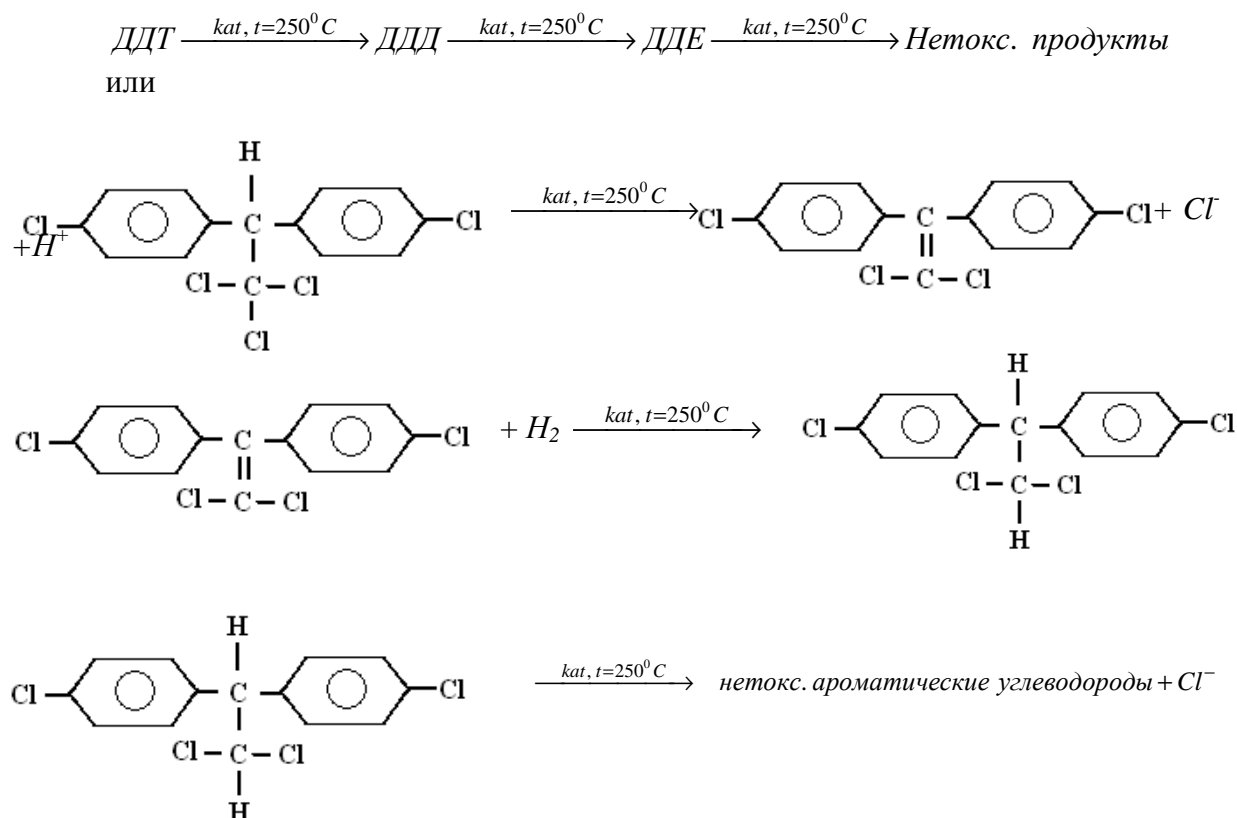
$S = 2$ – номер стадии; n – номер компонента реакции; N – общее число компонентов.

Для каждой стадии введено понятие скорости стадии, как числа элементарных актов в единице объема в единицу времени, протекающих по стехиометрическому уравнению стадии. Непосредственно из экспериментальных данных измеряются не скорости отдельных стадий, а скорости реакций по определенному компоненту.

Исходный порошок в увлажненном состоянии помещается в реактор из нержавеющей стали на поверхность расплава интерметаллического соединения (теплоносителя). Данный теплоноситель, кроме каталитического действия, характеризуется уникальными теплопроводными свойствами: максимальный коэффициент температуропроводности при минимальной температуре. Введение в аппарат дополнительной массы теплоносителя позволяет создать внутри аппарата теплоаккумулирующий слой, эффективность теплоотдачи с поверхности которого значительно выше, чем у конструкционного материала аппарата реактора. Это значительно повышает КПД подвода тепла от источника тепла к реагирующим массам, что позволяет снизить температурный порог процесса разложения пестицидных препаратов с 600 °С до 200–300 °С. Наличие

конвективных течений в теплоносителе вызывает перемещение слоев обрабатываемого продукта к поверхности теплоносителя, то есть к поверхности эффективного теплообмена.

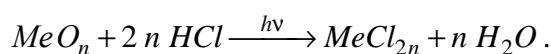
Исследование предложенного способа проводилось на примере пестицидного препарата ДДТ. Процесс протекает одновременно двумя путями. По первому пути пестицидный препарат на поверхности теплоносителя, который обладает свойствами катализаторами, подвергается термokatалитическому разложению, механизм которого авторами представляется следующим образом:



Газообразный продукт реакции содержит хлор, который под действием ультрафиолетового облучения на резонансной линии хлора (порядка 375 нм) образует хлороводород, вступая в реакцию с водяным паром или водородом (получается в результате разложения).

По второму пути возгоняемый пестицидный препарат и продукты, образовавшиеся в результате термokatалитического разложения, при температуре порядка 250 °С подвергаются действию ультрафиолетового излучения в присутствии водяного пара или без него.

Присутствие в реакторе воды способствует образованию соляной кислоты, которая взаимодействует с оксидами металлов (наполнителем дуста или же оксидами, образовавшимися из металлов теплоносителя) по следующей реакции:



Возможность протекания такого рода реакций позволяет исключить появление хлора и его соединений в газообразных продуктах реакции, что полностью подтвер-

ждається аналізом газообразних продуктів розкладання. Образовані при цьому хлориди металів в наповнителі (наприклад, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$) являються катализаторами подальшого процесу розкладання хлорсодержащих ароматических углеводородов. Это підтверджується наявністю іона Cl^- в твердому залишку.

Таким чином, можна говорити про те, що дане технологічне рішення об'єднує в собі і термічний і каталітичний методи розкладання пестицидів, і віднести його до якого-небудь одного способу дуже складно.

На основі експериментальних даних розкладання пестицидного препарату ДДТ при різних температурах ($T_1 = 200^\circ C$, $T_2 = 250^\circ C$ і $T_3 = 300^\circ C$) в реакторі неперервного дії були отримані наступні результати, представлені в вигляді графіків.

Основними параметрами хімічної реакції являються порядок реакції, константи швидкості реакції і енергія активації.

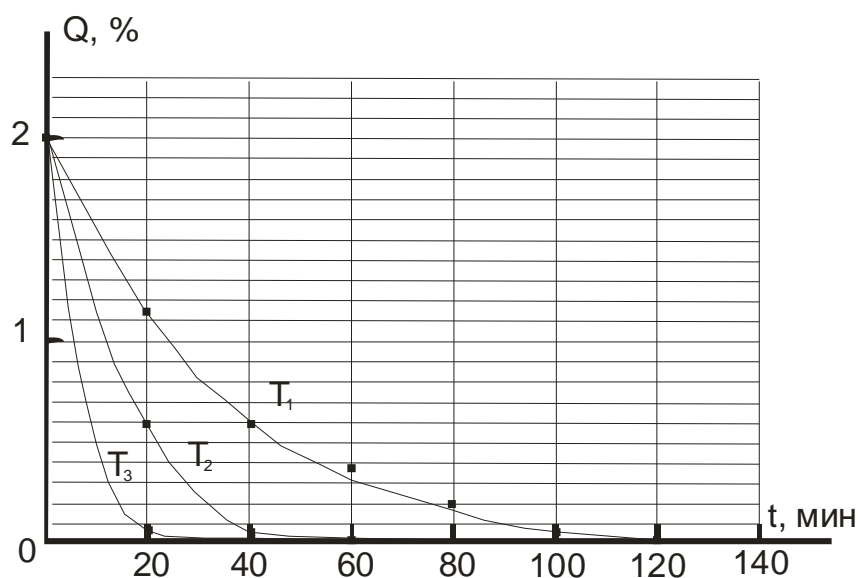


Рисунок 1 – Експериментальні дані розкладання ДДТ

Припустимо, що реакція першого порядку.[2,3]

Тоді константа швидкості реакції повинна визначатися за рівнянням:

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2)$$

де k – константа швидкості реакції; t – час реакції, (мин); Q_1 і Q_2 – початкова концентрація ДДТ і концентрація препарату через час t після початку реакції (мг/г).

Якщо дане припущення вірно, то для процесу, що проходить при температурі $T_1 = 200^\circ C$ повинно виконуватися умову:

$$\frac{2.3}{t_1} \lg \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{2.3}{t_2} \lg \frac{Q_1}{Q_3}, \quad (3)$$

где t_1 и t_2 – временные интервалы реакции; Q_1 – начальная концентрация ДДТ, (мг/г); Q_2 и Q_3 – и концентрация ДДТ (мг/г) через время t_1 и t_2 соответственно.

В результате расчетов получаем:

$$\frac{2.3}{20} \lg \frac{20}{8.6} = 0.04215 \neq \frac{2.3}{40} \lg \frac{20}{14} = 0.00669. \quad (4)$$

Из этого следует, что реакция разложения ДДТ имеет как минимум второй порядок, то есть протекает не в одну стадию.

По графику рис. 1 определим период полураспада:

- для процесса при температуре $T_1=200^{\circ}C$ он составил $\tau = 26$ мин;
- для процесса при температуре $T_2=250^{\circ}C$ он составил $\tau = 14,5$ мин;
- для процесса при температуре $T_3=300^{\circ}C$ он составил $\tau = 10$ мин;.

По формуле:

$$k = -\frac{\frac{a}{2}}{\tau_{1/2} a \left(a - \frac{a}{2} \right)} = -\frac{1}{\tau_{1/2} a} \quad (5)$$

определим константу скорости реакции при различных температурах.

$$k^{200^{\circ}C} = -\frac{1}{26 * 20} = -\frac{1}{520} \frac{мг}{г \cdot мин};$$

$$k^{250^{\circ}C} = -\frac{1}{14,5 * 20} = -\frac{1}{290} \frac{мг}{г \cdot мин};$$

$$k^{300^{\circ}C} = -\frac{1}{10 * 20} = -\frac{1}{200} \frac{мг}{г \cdot мин}.$$

Энергию активации определим из формулы:

$$2,31 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6)$$

$$E = \frac{2,3 R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (7)$$

По кривим при T_1 и T_2 енергія активації раўняецца $E_1=24020,22$ Дж/моль. По кривым при T_2 и T_3 – $E_2=18515,24$ Дж/моль. По кривым T_1 и T_3 – $E_3=21530,87$ Дж/моль. Сярэдняе значэнне энергіі активацыі працэса разлажэння ДДТ складае $E_{cp} = 21000$ Дж/моль. Разброс значэнняў энергіі активацыі не перавышае 15%, што адпавядае погрэшнасці вызначэння ДДТ хромаграфічным методам.

Аналізуючы атрыманое значэнне энергіі активацыі, можна зрабіць выснова, што рэакцыя пратэкае толькі на паверхні інтэрметалічнага злучэння, а скорасць рэакцыі вызначаецца ў асноўным скорасцю дыфузіі.

Прапанаваная тэхналогія з'яўляецца энергасберагаючай і мае простае апаратурнае афармленне. У параўнанні з тэрмічнымі метадамі, зніжэнне тэмпературы да 250°C дазваляе значна зменшыць энергасатраты на перапрацоўку адзінцы прэпарата. Акрамя таго, зніжэнне тэмпературы працэса да $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ выключае ўтварэнне дыаксінаў, што адбываецца пры тэрмічным метаде абезврежвання. Газообразныя прадукты разлажэння не змяшчаюць хлор і хлорсодержащие прадукты, таму не патрабуецца дадатковае абсталяванне для іх утылізацыі. Тэхналагічная схема можа быць сманціравана на аўтамабільнай платформе, таму даданая тэхналогія дазволіць ствараць высокаэфектыўныя мабільныя ўстаноўкі па перапрацоўцы хлорсодержащих пестицидных прэпаратаў, напрыклад, ДДТ.

Літаратура

1. Сучасні экалагічна чысты тэхналогіі знезаражэння непрыдатных пестицидів. Монографія /Під ред. д.т.н., проф. Петрука В.Г. – Вінніца: „УНІВЕРСУМ – Вінніца”, 2003. – 254 с.
2. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. М.: Высш. шк. 1966.– 520 с.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Химическая кинетика. М.: Высш. шк., 1984.–463 с.

Bibliography (transliterated)

1. Suchasni ekologichno chisti tehnologiyi znezarazhennya nepridatnih pestitsidiv. Monografiya Pid red. d.t.n., prof. Petruka V.G. – Vinnitsya: „UNIVERSUM – Vinnitsya”, 2003. – 254 p.
2. Beskov S.D. Tehnohimicheskie raschetyi. M.: Vyissh. shk. 1966.– 520 p.
3. Emanuel N.M., Knorre D.G. Himicheskaya kinetika. M.: Vyissh. shk., 1984.–463 p.

УДК 621.315.592

Целіщев О.Б., Лорія М.Г.

ТЕРМОФОТОКАТАЛИТИЧНИЙ СПОСІБ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК, ЩО ВМІСТЯТЬ ХЛОР

В статті визначаються основні параметри хімічних реакцій, на підставі експериментальних даних, необхідних для моделювання процесу термофотокаталітичного перетворення. А також аналізується процес деструкції пестицидного препарату ДДТ термофотокаталітичним методом.

Украинец Е.А.

**КЛАССИФИКАЦИЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ
БОЕВОЙ И ТРАНСПОРТНОЙ АВИАЦИИ
С УЧЕТОМ РАДИОЛОКАЦИОННОЙ ЗАМЕТНОСТИ
ДЛЯ КОНЦЕПТУАЛЬНЫХ ПРОРАБОТОК ЛЕТНО-ТЕХНИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК НА РАННИХ СТАДИЯХ ПРОЕКТИРОВАНИЯ**

До настоящего времени разработаны классификационные признаки летательных аппаратов (ЛА) военного назначения в соответствии с назначением, характером действия, применяемыми двигателями, по техническому способу выполнения полета. Эти классификационные признаки отражают основные летно-тактические (скорость полета, диапазон высот боевого применения, дальность полета), маневренные характеристики ЛА, их вооружение и бомбовую нагрузку. В то же время, массовое поступление высокоточного оружия (ВТО) в Вооруженные Силы, применение технологии уменьшения радиолокационной, тепловой, визуальной и акустической заметности ЛА (технологии «Stealth») изменило характер боевых действий, тактику применения средств воздушного нападения (СВН). Существующие классификации не в полной мере отражают это изменение, не характеризуют ЛА по уровню заметности. Так, основной формой боевого применения обычных (не малозаметных) стратегических бомбардировщиков и самолетов тактической авиации являются действия группами самолетов. Ударные группы 1-го и 2-го эшелонов осуществляют полет, как правило, на предельно малых и малых высотах до рубежа обнаружения низколетящих целей средствами противовоздушной обороны. В этом случае, по высоте полета наиболее опасными для ПВО считаются воздушные цели, летящие на предельно малых высотах с использованием маскирующих свойств рельефа местности [1]. В основу тактики малозаметных самолетов (МЛА) положено достижение скрытности и внезапности нанесения ударов по наиболее важным объектам. При этом МЛА самостоятельно или по внешнему целеуказанию выявляют, идентифицируют и уничтожают малоразмерные подвижные и неподвижные цели [2]. В целом, тактика действий экипажей МЛА может носить более разнообразный характер, чем тактика экипажей обычных ЛА, а по высоте полета наиболее опасными для ПВО считаются воздушные цели, летящие на больших, средних и предельно малых высотах.

Целью статьи является совершенствование классификации летательных аппаратов боевой и транспортной авиации путем введения классификационных признаков заметности.

К летательным аппаратам военного назначения относятся:

- стратегические бомбардировщики;
- истребители-бомбардировщики;
- тактические истребители;
- штурмовики;
- самолеты специального назначения;
- самолеты и вертолеты палубной и армейской авиации [2].

Аналогичная классификация приведена в [3]: в соответствии с боевыми задачами и характером действий военная авиация делится по родам на бомбардировочную (ракетноносную), истребительно-бомбардировочную, истребительную, штурмовую, разведывательную, противолодочную, военно-транспортную и специальную.

Несколько иначе классифицируются средства воздушного нападения (СВН), являющиеся целями для зенитно-ракетных комплексов. СВН могут быть разделены на следующие основные типы:

- стратегические бомбардировщики;
- тактические истребители-бомбардировщики; штурмовики и истребители (палубная авиация);
- вертолеты;
- крылатые ракеты «воздух - земля», «земля - земля» и «корабль - земля»;
- дистанционно-пилотируемые летательные аппараты [1].

Существующие классификации могут быть расширены путем введения классификационных признаков уровня заметности:

1 уровень заметности – при проектировании летательного аппарата задача снижения заметности является приоритетной. Мероприятия по снижению радиолокационной, тепловой, визуальной и акустической заметности носят системный характер. Требование снижения заметности имеет решающее значение при выборе аэродинамической схемы ЛА, конструкционных материалов, состава бортового оборудования.

2 уровень заметности – при проектировании летательного аппарата приоритет отдается задаче достижения высоких летно-тактических характеристик, величин полезной нагрузки. В последствии, для уменьшения заметности проводится модернизация, включающая маскировку противорадиолокационными покрытиями отдельных участков конструкции, замену традиционных конструкционных материалов элементов крыла, оперения, воздухозаборников на композитные материалы, установку экранно-выходных устройств двигателей, применение маскировочной окраски. Глубина модернизации по снижению уровня заметности такова, что целевое назначение и тактика применения таких ЛА не претерпевает существенных изменений.

3 уровень заметности – при проектировании летательного аппарата приоритетна задача достижения высоких летно-тактических характеристик, величин полезной нагрузки, низких эксплуатационных затрат.

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, отечественные и зарубежные самолеты военно-транспортной авиации соответствуют 3 уровню заметности, поскольку эти самолеты по своему назначению не применяются над территорией противника с подавленной системой противовоздушной обороны. Кроме того, мероприятия по снижению радиолокационной, тепловой, визуальной и акустической заметности приводят к ухудшению летно-технических характеристик, что недопустимо для самолетов военно-транспортного назначения. Однако в классе легких транспортных самолетов актуально создание самолетов 1 и 2 уровня заметности для скрытой доставки спецподразделений на объекты в тылу противника.

Не характерен 1 уровень заметности для современных средних бомбардировщиков, истребителей ПВО и стратегических самолетов-разведчиков. Средние и тяжелые бомбардировщики В-1В, В-52Н, FB-111 могут применяться во взаимодействии с малозаметными бомбардировщиками В-2А, которые, в свою очередь, способны длительное время находиться над территорией противника и эффективно подавлять систему ПВО на заданных направлениях. Следовательно, создание малозаметных самолетов такого класса при наличии стратегического бомбардировщика 1 уровня заметности следует считать нецелесообразным. Для истребителей ПВО в соответствии с решаемыми боевыми задачам достижение малой заметности не является приоритетным, поскольку они действуют, как правило, над своей территорией во взаимодействии с наземными и воздушными средствами наведения.

Таблиця 1 – Классификация летательных аппаратов боевой и транспортной авиации

Назначение	Тип летательного аппарата	Уровень заметности	Летательный аппарат	
Стратегическая авиация	Тяжелые бомбардировщики	1	B-2A	
		2	B-1B	
		3	Ту-95, B-52H	
	Средние бомбардировщики	1		
		2	FB-111	
		3	Ту-22М3, Су-24	
	Стратегические самолеты-разведчики	1		
		2	SR-71, U-2	
		3	Ту-22 MP	
Тактическая авиация	Многоцелевые истребители	1	F-22A	
		2	F-15C, F-16C	
		3	МиГ-29, Су-27, F-15A	
	Истребители-бомбардировщики	1	F-117A	
		2	Су-35, F/A-18E/F	
		3	Су-17, F/A-18A	
	Истребители ПВО	1		
		2	МиГ-31БМ	
		3	МиГ-25П, F-4E	
	Штурмовики	1	A-12	
		2	A-10A	
		3	Су-25	
	Военно-транспортная авиация	Тяжелые транспортные самолеты	1	
			2	
			3	Ан-124, С-17
Средние транспортные самолеты		1		
		2		
		3	Ил-76, С-130	
Легкие транспортные самолеты		1		
		2		
		3	Ан-26, Ан-2	

Современные пилотируемые стратегические самолеты-разведчики проектировались с учетом требований снижения радиолокационной заметности. Так, для существенного снижения вероятности уничтожения самолета SR-71 перспективными средствами советской ПВО, выдвигалось требование сочетания большой сверхзвуковой ско-

рости и высоты полета с особенной радиоотражающей конструкцией и широким применением радиопоглощающих материалов [4]. Комплексное решение поставленной задачи по снижению радиолокационной и тепловой заметности достигнуто не было. Самолет, летящий со скоростью более 3000 км/ч, демаскировала система скачков уплотнения, кроме того, ионизированный след за двигателями, увеличивающий радиолокационную заметность, потребовал введения специальных присадок к топливу, что снизило остроту проблемы, однако не решило ее полностью. Следует отметить, что создание беспилотных самолетов-разведчиков 1 уровня заметности, в том числе, стратегических, способных дополнить космические средства разведки, является актуальной задачей ближайшего будущего.

Для самолетов, которые предназначены для подавления сил и средств ПВО противника, поражения хорошо защищенных целей, уничтожения наиболее важных воздушных целей (воздушных командных пунктов, самолетов дальнего радиолокационного обнаружения и управления, воздушных элементов разведывательно-ударных комплексов), приоритетным является достижение 1 и 2 уровня заметности [5]. Это является косвенным подтверждением правомерности введения классификационных признаков заметности самолетов.

В соответствии с приведенными классификационными признаками при прочих равных условиях, наиболее опасными следует считать СВН 1 уровня заметности, поскольку МЛА будут назначаться для уничтожения наиболее важных целей: малоразмерных подвижных (РЛС, ЗРК), стационарных, в том числе, командных пунктов, пунктов управления, узлов связи, складов боеприпасов, малоподвижных ЗРК на позициях [1].

Разработанные классификационные признаки могут быть использованы в первом приближении для оценки уровня радиолокационной заметности (осредненного по азимуту значения эффективной поверхности рассеяния) на начальных стадиях концептуальной проработки ЛА:

$$\sigma = \frac{ZS_{кр}^{-1,5} \gamma_v \sigma_{эт}}{8K_c}, \quad (1)$$

где Z – показатель радиолокационной заметности [6]; $\sigma_{эт} = 3,14$ – ЭПР эталона; γ_v – относительный объем металлических конструкций в объеме, определенном размерами H, D, L ($\gamma_v = 1$ для цельнометаллического эталона, $\gamma_v = 0,02$ – для самолетов-истребителей, для бомбардировщиков, отличающихся меньшей плотностью компоновки и самолетов с внутренним размещением вооружения γ_v имеет меньшие значения).

K_c – показатель уровня мероприятий по снижению радиолокационной заметности самолета. K_c характеризует полноту выполнения принципов конструирования самолета с предельно малыми квазиоптическими эффективными площадями, принимает такие значения:

$K_c = 1$ – при проектировании ЛА приоритетной считается задача обеспечения высоких летно-тактических характеристик (3 уровень заметности);

$K_c = 2$ – при проектировании ЛА приоритетной считается задача обеспечения высоких летно-тактических характеристик, проведена модернизация незначительной глубины для снижения радиолокационной заметности (2 уровень заметности);

$K_c = 20$ – задача уменьшения радиолокационной заметности является приоритетной при создании ЛА (1 уровень заметности).

В таблице 2 представлены результаты оценки ЭПР в сравнении со значениями, приведенными в работе [7]. Следует отметить, что, не смотря на противоречивые значения ЭПР, приводимые в различных источниках, полученные результаты могут служить для предварительной оценки принимаемых конструктивно-компоновочных решений на радиолокационную заметность самолета.

Таблица 2 – Оценка ЭПР самолетов тактической авиации

	L	D	H	Skp	Km	Z	Kc	σ	σ [7]
F-117A	13,21	20,09	3,78	105,9	1,1886	0,920514	20	0,295	0,3
X-32	10,98	13,6	4	55	1,7876	1,464392	20	0,235	0,3
X-35	10	15,5	4,01	50,2	2,0369	1,747513	20	0,244	0,3
F-22A	13,56	18,92	5,01	78	2,0862	1,86585	20	0,505	0,7
EF-2000	10,5	14,5	4	50	2,0	1,722512	2	2,392	1
F-15C	13,05	19,05	5,63	56,6	3,1930	3,286921	2	5,496	4
F-16C	9,45	15,03	5,09	27,87	4,4709	4,913638	2	2,839	3,7
МиГ-21-93	7,15	14,9	4,71	22,95	4,5253	4,563932	2	1,972	2
Mirage 2000	9	15,33	4,55	41	2,70	2,391224	1	4,930	6
F-15A	13,05	19,05	5,63	56,6	3,1930	3,286921	1	10,993	10
F-16A	9,45	15,03	5,09	27,87	4,4709	4,913638	1	5,678	6
Mirage F.1	9,32	15,2	4,5	25	4,4136	5,099904	1	5,002	3
Tornado	13,91	16,72	5,92	26,6	6,8169	10,03605	1	10,814	10

Таким образом, разработанные классификационные признаки учитывают характер изменения боевых действий ЛА военного назначения в связи с массовым поступлением на вооружение ВТО и применением технологии уменьшения радиолокационной, тепловой, визуальной и акустической заметности. Разработанные классификационные признаки используются при оценке уровня радиолокационной заметности на начальных стадиях концептуальной проработки ЛА.

Литература

1. Єрмошин М.О., Федай В.М. Аеродинамічні цілі зенітних ракетних військ. – ХВУ, 2003. – 284 с.
2. Пособие по изучению правил стрельбы на зенитных ракетных комплексах войск Противовоздушной обороны Сухопутных войск. – Часть 6. – М.: Военное издательство, 1988. – 120 с.
3. Информационный программный продукт «Справочник военной авиации». [Электронный ресурс]: – Волгоград: Студия «Корак», 2001. – Режим доступа: <http://www.korax.narod.ru>.

4. Краснов А., Сафронов О. Малоаметные самолеты в боевых действиях авиации США. <http://www.airwar.ru/other/article/stelth.html>.
5. Совенко А. «Черные птицы» стратосферы // Авиация и время. – 2007. № 4(94). – С. 4–20, 35–37.
6. Анипко О.Б., Украинец Е.А. Показатель радиолокационной заметности для оценки влияния принимаемых конструктивно-компоновочных решений на радиолокационную заметность самолета // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. Сб. науч. трудов Нац. аэрокосмич. ун-та им. Н.Е. Жуковского “ХАИ”. – Харьков: НАКУ “ХАИ”. – 2008. – №1(52). – С. 7–14.
7. Лагарьков А.Н., Погосян М.А. Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий // Вестник Российской Академии наук. – 2003. – Т.79, № 9. – С. 779–787.

Bibliography (transliterated)

1. Ermoshin M.O., Feday V.M. Aerodinamichni tsili zenitnih raketnih viysk. – HVU, 2003. – 284 p.
2. Posobie po izucheniyu pravil strelbyi na zenitnyih raketnyih kompleksah voysk Protivovozdushnoy oboronyi Suhoputnyih voysk. – Chast 6. – M.: Voennoe izdatelstvo, 1988. – 120 p.
3. Informatsionnyiy programmnyiy produkt «Spravochnik voennoy aviatsii». [Elektronnyiy resurs]: – Volgograd: Studiya «Korax», 2001. – Rezhim dostupa: <http://www.korax.narod.ru>.
4. Krasnov A., Safronov O. Malozametnyie samolety v boevyih deystviyah aviatsii SShA. <http://www.airwar.ru/other/article/stelth.html>.
5. Sovenko A. «Chernyie ptitsyi» stratosferyi Aviatsiya i vremya. – 2007. # 4(94). – p. 4–20, 35–37.
6. Anipko O.B., Ukrainets E.A. Pokazatel radiolokatsionnoy zametnosti dlya otsenki vliyaniya prinimaemyih konstruktivno-komponovochnyih resheniy na radioloka-tsiionnuyu zametnost samoleta Voprosyi proektirovaniya i proizvodstva konstruktsiy letatelnyih apparatov. Sb. nauch. trudov Nats. aerokosmich. un-ta im. N.E. Zhukovskogo “HAI”. – Harkov: NAKU “HAI”. – 2008. – #1(52). – p. 7–14.
7. Lagarkov A.N., Pogosyan M.A. Fundamentalnyie i prikladnyie problemyi stels-tehnologii Vestnik Rossiyskoy Akademii nauk. – 2003. – T.79, # 9. – p. 779–787.

УДК 629.7.002; 623.624.9

Українець Є.О.

**КЛАСИФІКАЦІЯ ЛЕТАЛЬНИХ АПАРАТІВ БОЙОВОЇ ТА ТРАНСПОРТНОЇ
АВІАЦІЇ З УРАХУВАННЯМ РАДІОЛОКАЦІЙНОЇ ПОМІТНОСТІ
ДЛЯ КОНЦЕПТУАЛЬНИХ ПРОРОБОК**

**ЛЬОТНО-ТЕХНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ПРОЕКТУВАННЯ**

Розроблено класифікаційні ознаки для врахування характеру зміни бойових дій літальних апаратів військового призначення в зв'язку з масовим надходженням на озброєння високоточної зброї та використанням технології зменшення радіолокаційної, теплової, візуальною та акустичної помітності. Класифікаційні ознаки використовуються при оцінці рівня радіолокаційної помітності на початкових стадіях концептуальної проробки літальних апаратів.

АНОТАЦІЙНИЙ ЗМІСТ

Danilov Y.B., Kolomiets V.N., Kharchenko M.A., Ladchenko S.A.

MATHEMATICAL AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE MODEL OF THE SPRAY-TYPE HEAT EXCHANGER MADE OF FLUOROPLASTIC TUBES

Shown in this work is a principle possibility of creating effective spray-type high-power heat exchangers that are made of fluoroplastic tubes and designated for cooling of highly aggressive products in different branches of industry including production of sulphuric acid.

Mathematical and experimental models of spray-type heat exchangers are researched, principles of creation of industrial block-modular construction are developed.

Butenko A.N., Andreev G.K., Rusinov A.I.

ABOUT MECHANISM OF CONVERSION METHANOL TO FORMALDEHYDE ON Ag-CATALYZATOR

In the presented work is shown that the mechanism parallel flow of oxidizing reactions and simple methanol dehydration (β) is possible only at mole relation (β) oxygen: methanol $0 < \beta < 0,5$. At boundary conditions when $\beta = 0,5$, it is possible only oxidizing dehydration of methanol, and at $\beta = 0$ – only simple dehydration. These conclusions are confirmed by microscopic level schemes of methanol-to-formaldehyde transformation.

Piven O.M.

STUDYING ANTIOXIDANT ACTIVITY OF EXTRACTS FROM VEGETATIVE RAW MATERIAL AND DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGICAL SCHEME FOR THEIR RECOVERY

Given clause is devoted to the analysis of efficiency inhibitor oxidations by a method of check of their antioxidizing activity on modelling system, namely, influence of 12 extracts from vegetative raw material for speed of oxidation кумола and определенны effective constants of speed of reaction between inhibitor and peroxide radical (speed of breakage of circuits) is studied. The received values of a constant k_7 testify that practically all from investigated extracts (except for «an oil extract of a bark of an oak») are active enough inhibitors oxidations and can be used as antioxidants for braking process of oxidation, for example, fat-containing products.

On the basis of the lead laboratory researches the technological scheme of reception of vegetative antioxidants is offered.

Ulyev L.M.

COMPARISON OF ANALYTICAL SOLUTION FOR LIQUID LAMINAR FLOW IN COAXIAL CONIC CHANNEL PROBLEM WITH THE EXPERIMENTAL DATA

The empirical corroboration for the analytical solution of liquid laminar flow in the coaxial conic channel which was received in monograph [1] was obtained in this paper for big range of number Reynolds changes. It is shown that with the help of analytical solution we can make more detailed analyze for laminar flow of liquid in the coaxial conic channel.