

ИТЭ №3, 2013

ЕНЕРГЕТИКА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Анишко О. Б., Бабич Н. И.

Критериально-структурный метод и особенности экспериментального исследования теплообмена для критериального уравнения интенсивности теплоотдачи 3

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Бондарь А. И., Дегтярь С. М., Павленко С. А., Смоляков В. А.

Перспективы использования аккумуляторных батарей в военной гусеничной и колесной технике 7

Ладанюк А. П., Власенко Л. О.

Розробка ефективних систем автоматизації технологічних комплексів з використанням методів сучасної теорії керування 14

Лебедев В. В., Кулініч П. В.

Прозорі світлочутливі полімерні матеріали на основі модифікованих меламіно-формальдегідних олігомерів 20

Рассоха А. Н.

Реологические свойства фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров 25

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Альамі Д. А. М., Булавін В. І., Гуріна Г. І.

Технологія очистки стічних вод лакофарбових виробництв від формальдегіду 33

Зимин Д. Б., Галушка Ю. В.

Сравнение танка «ОПЛОТ» и танков, находящихся на вооружении армии Украины, по частным характеристикам поворотливости 44

Близнюк О. Н., Клещев Н. Ф., Огурцов А. Н.

Оптимизация процесса селективного низкотемпературного восстановления N₂O аммиаком. Модификация оксидной каталитической системы 50

Оксенич Н. В., Долженко И. Ю., Мельник С. А., Комар Ю. Е., Медведев Г. Л.

Способы повышения функционального совершенства легкой БТТ и их реализация в комплексах вооружения 60

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

Азаренко Е. В., Гончаренко Ю. Ю., Гончаренко Д. Г.

Методы неразрушающего контроля состояния опасных объектов и механизмов 69

УДК 621.01

Анипко О.Б., Бабич Н.И.

**КРИТЕРИАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЙ МЕТОД И ОСОБЕННОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛООБМЕНА
ДЛЯ КРИТЕРИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ТЕПЛООТДАЧИ**

В общем алгоритме расчета ТА ключевое место отводится информации об интенсивности теплоотдачи для выбранной формы теплопередающей поверхности. Традиционно интенсивность теплоотдачи при вынужденной конвекции представляют либо в виде критериального уравнения

$$Nu = cRe^n Pr^m Cr^k \epsilon_t, \quad (1)$$

в котором в зависимости от условий протекания процесса константы c , n , m , k получают на основе экспериментальных данных, либо в виде зависимости для коэффициента теплопередачи

$$K = c(\gamma V_L)^n V_w^q, \quad (2)$$

где (γV_L) – массовая скорость одного теплоносителя, V_w – линейная скорость другого теплоносителя, а константы c , n , q также получают на основе обработки экспериментальных данных.

Таким образом, с одной стороны сама форма представления информации ограничивает возможность введения дополнительных параметров, что будет приводить к техническому усложнению методики эксперимента. С другой стороны, как правило, ряд факторов, как например влияние теплофизических свойств теплоносителя, включают в полученную зависимость без проверки достоверности имеющейся информации для условий эксперимента. Кроме того, получение зависимостей (1), (2) осуществляется, как правило, в лабораторных условиях с моделями, имеющими чистую поверхность и использованием чистых теплоносителей, что **apriori** исключает возможность учесть условия эксплуатации поверхности в реальных условиях.

Кроме того, при вариантном проектировании целевые функции могут включать параметры, которые не входят в безразмерные критерии уравнения (1), что вообще исключает возможность прямо использовать это уравнение в задачах принятия решения.

Как видно, выражение (1) включает три безразмерные группы – числа Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля. Основная задача при обработке экспериментальных данных сводится к определению показателей степени этих чисел и постоянной C . Эта задача может быть решена на основе теоретического анализа процесса теплоотдачи, или экспериментально.

Теоретический анализ может быть применен для поверхностей простой формы, поле скорости которых известно. Так, для установившегося турбулентного течения в гладких круглых трубах коэффициент теплоотдачи увеличивается несколько медленнее с ростом числа Рейнольдса, чем по линейному закону. Это приводит к выводу о том, что показатель степени числа Рейнольдса меньше единицы. Анализ структуры потока показывает, что поперечные составляющие скорости, обусловленные турбулентностью,

увеличиваются с повышением скорости не линейно, а менее интенсивно. Поскольку теплоперенос через пограничный слой определяется процессом турбулентного смешения, как и обмен количеством движения, определяющий коэффициент трения, который пропорционален числу Рейнольдса в степени 0,2, можно заключить, что коэффициент теплоотдачи пропорционален числу Рейнольдса в степени 0,8.

Следует особо подчеркнуть, что оценить влияние числа Прандтля гораздо труднее. Это связано с тем, что удельная теплоемкость и теплопроводность теплоносителя, как правило, слабо изменяются с изменением температуры. При этом вязкость, особенно жидкости, изменяется довольно существенно. С изменением вязкости по толщине пограничного слоя меняется и распределение скорости. Поскольку вязкость жидкости уменьшается с ростом температуры, то при нагревании пограничный слой уменьшается, а теплоотдача увеличивается. При охлаждении жидкости наблюдается обратная картина. Поэтому при обработке экспериментальных данных часто показатель степени принимают равным 0,4 или 0,3 (для процессов охлаждения жидкости) и таким образом, задача сводится к отысканию лишь коэффициента C и показателя степени числа Рейнольдса.

Отметим, что для газов вязкость возрастает с увеличением температуры, поэтому изменения толщины пограничного слоя в газах с изменением температуры будут противоположными изменениям в жидкостях. При небольших температурах, поскольку для газов число Прандтля близко к единице, влиянием температуры можно пренебречь. Однако при разности температур в 800 К и более, отличие коэффициента теплоотдачи от расчетного значения, полученного по критериальному уравнению с принятым значением показателя степени числа Прандтля может достигать 30 % и более, что связано с существенным изменением физических свойств по толщине пограничного слоя.

В связи с этим возникает необходимость в разработке метода получения аналитических выражений для интенсивности теплоотдачи, в структуру которых можно включать любое количество параметров, чувствительных к изменению значения функции. Для этого разработан метод, который назван критериально-структурным методом – КСМ.

Основу разработанного метода составляют следующие положения:

1. для заданных условий процесс описывается критериальным уравнением с заданной структурой, учитывающей требуемые параметры;
2. рассматривается установившийся процесс, который является эргодическим, то есть среднестатистическое значение наблюдаемых параметров равно среднему значению по времени.

Рассмотрим систему, в которой происходит процесс теплообмена, состояние которой определяется одним наблюдаемым параметром, тогда структуру критериального уравнения представим в виде:

$$Nu = c Re^n . \quad (3)$$

В результате проведения экспериментов могут быть определены Nu и Re . Однако, в уравнении (3) при известных значениях Nu и Re имеем два неизвестных c и n . Таким образом однократного определения Nu и Re по результатам экспериментов недостаточно. Для определения искомых величин необходима система уравнений вида:

$$\begin{cases} Nu_1 = c Re_1^n; \\ Nu_2 = c Re_2^n. \end{cases} \quad (4)$$

Система (4) может быть решена алгебраическими методами, в результате чего будут получены значения c и n в виде

$$n = \frac{A_{N_1} - A_{N_2}}{A_{R_1} - A_{R_2}}; \quad (5)$$

$$c = \exp(A_{N_1} - nA_{R_1}), \quad (6)$$

где A_{N_i} и A_{R_i} – соответственно логарифмы чисел Nu_i и Re_i .

Если система характеризуется двумя наблюдаемыми параметрами, то интенсивность теплоотдачи может быть описана уравнением

$$Nu = c Re^n Pr^m, \quad (7)$$

для которого может быть применена аналогичная процедура определения численных значений c , n и m .

Число наблюдаемых параметров $N = 2$, а количество искомым констант $K = 3$, для их определения необходима следующая система уравнений

$$\begin{cases} Nu_1 = c Re_1^n Pr_1^m; \\ Nu_2 = c Re_2^n Pr_2^m; \\ Nu_3 = c Re_3^n Pr_3^m. \end{cases} \quad (8)$$

Решения системы (8) могут быть найдены из следующих выражений

$$m = \frac{A_{N_2} - A_{N_3}}{(A_{P_2} - A_{P_3}) + \frac{(A_{P_2} - A_{P_1}) - A_{N_2} + A_{N_1}}{A_{R_1} - A_{R_2}} (A_{R_2} - A_{R_3})}; \quad (9)$$

$$n = \frac{m \cdot (A_{P_2} - A_{P_1}) - A_{N_2} + A_{N_1}}{A_{R_1} - A_{R_2}}; \quad (10)$$

$$c = \exp \left[\frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 A_{N_i} - m \sum_{i=1}^3 A_{P_i} - n \sum_{i=1}^3 A_{R_i} \right) \right]. \quad (11)$$

В общем случае число необходимых уравнений в системе должно быть равно количеству искомым констант, и таким образом, для структуры вида (1) должно выполняться условие $K = N + 1$. Следует отметить, что при введении трех и более наблюдаемых параметров получаемая система уравнений кроме приведенного метода может быть решена путем преобразования к трансцендентному уравнению с последующим разложением коэффициентов этого уравнения в ряд или с применением метода касательных.

Отдельного внимания заслуживает вопрос о значениях величин, получаемых на основе обработки экспериментальных данных Nu , Re , Pr и других безразмерных комплексов, которые могут быть включены в структуру уравнения. Сложность этого во-

проса заключається в тому, що в відповідності з положенням розробленого КСМ ці комплекси пов'язані між собою рівнянням виду

$$Nu = f(Re, Pr, \Gamma_1, \Gamma_2 \dots \Gamma_n), \quad (12)$$

і тому погрешності і помилки в визначенні чисельного значення одного з них будуть приводити до викривлення констант всього рівняння. Оскільки стан системи, яке характеризується параметрами Nu_i , Re_i і Pr_i можна розглядати як реалізацію випадкового процесу, то для мінімізації впливу погрешностей при експериментальному визначенні цих величин слід використовувати методи планування експериментів [2].

При цьому слід враховувати, що якщо запропонований метод застосовується для обробки експериментів, проведених на фізичних моделях або натурних зразках, рівень значимості за критерієм Nu слід задавати рівним 0.05, що відповідає довірчій ймовірності 0.95, а при аналізі чисельних експериментів, враховуючи відсутність погрешностей, за винятком умовленних грубуванням моделі, рівень значимості по Nu слід задавати порядку 0.01, що відповідає довірчій ймовірності 0.99.

Слід відзначити, що розроблений критеріально-структурний метод має достатньо велику широту застосування і може застосовуватися не тільки для виявлення залежностей інтенсивності теплообміну від перерахованих параметрів, а також і для отримання таких залежностей від геометричних параметрів теплообмінної поверхні, відношення характерних температур, і інших вимоганих в альтернативному проектуванні параметрів процесу, практично без обмеження їх кількості.

Література

1. Шлихтинг Г. Теорія пограничного шару. Пер. з нім. Наука, М., 1969. с. 742.
2. Рабинович С.Г. Погрешності вимірювань.– Л., Енергія.– 1978.– 262 с.

Bibliography (transliterated)

1. Shlihting G. Teorija pogranichnogo sloja. Per. s nem. Nauka, M., 1969. p. 742.
2. Rabinovich S.G. Pogreshnosti izmerenij.– L., Jenergija.– 1978.– 262 p.

УДК 621.01

Аніпко О.Б., Бабіч М.І.

КРИТЕРІАЛЬНО-СТРУКТУРНИЙ МЕТОД ТА ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛООБМІНУ ДЛЯ КРИТЕРІАЛЬНОГО РІВНЯННЯ ТЕПЛОВІДДАЧІ

Наведено основні положення критеріально-структурного методу щодо отримання критеріальних рівнянь теплообміну на основі експериментальних досліджень. Визначено вимоги щодо рівня значущості чинників.

Anipko O., Babich N.

**CRITERIA-STRUCTURE METHOD AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION
HEAT TRANSFER ESPECIALLY FOR THE CRITERIA EQUATION
OF THE CONVECTIVE HEAT TRANSFER**

УДК 623.942.2
623.592

Бондарь А.И., Дегтярь С.М., Павленко С.А., Смоляков В.А.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ В ВОЕННОЙ ГУСЕНИЧНОЙ И КОЛЕСНОЙ ТЕХНИКЕ

Введение.

В настоящее время в качестве источника энергии в отечественной военной колесной и гусеничной технике в основном используются аккумуляторные свинцовые стартерные батареи типа 12СТ-85, которые по своему технологическому исполнению относятся к классу обслуживаемых. В то же время появление в отрасли производства аккумуляторных батарей (АКБ) новых технологий производства позволяют значительно повысить ресурс АКБ и расширить возможность их применения.

Цель работы.

Определение перспектив использования АКБ в военной гусеничной и колесной технике.

Основная часть.

Устройство и принцип работы свинцово-кислотной АКБ. Простейший свинцово-кислотный аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин, опущенных в раствор серной кислоты.

Во время заряда в аккумуляторе происходит химическое разложение серной кислоты, на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Последний окисляет поверхность анодной пластины, и она покрывается коричневым слоем диоксида свинца; катодная пластина остается чисто свинцовой. Пластины современных АКБ изготавливаются решетчатыми и заполняются активной массой, состоящей из диоксида свинца для положительных пластин и губчатого (мелко раздробленного) свинца для отрицательных.

Применение пластин с активной массой значительно повышает ёмкость АКБ. Кроме того, для увеличения емкости в аккумуляторе устанавливают не две пластины, а большее их количество (например, пять, семь или девять). Число отрицательных пластин бывает на одну больше, чем положительных. Каждую положительную пластину размещают между двумя отрицательными. Поэтому поверхность пластин используется с обеих сторон. Чтобы не допустить короткого замыкания пластин, между ними помещают пористые изоляционные прокладки-сепараторы. Такие батареи требуют регулярного контроля и поддержания плотности электролита и другого обслуживания.

Ёмкость АКБ записывается в Ампер-часах. Ампер-час (А·ч) — внесистемная единица измерения электрического заряда, применяемая при обслуживании электрических АКБ а также при учёте потребления электроэнергии. Аккумулятор с зарядом в 1 А·ч способен обеспечить силу тока 1 ампер в течение одного часа. Потребление электроэнергии в 1 А·ч означает, что средний ток в цепи потребления составлял 1 ампер в течение 1 часа, а среднее напряжение было фиксированным.

По своему технологическому исполнению АКБ делятся на три основных типа: обслуживаемые, малообслуживаемые и необслуживаемые. Обслуживаемая АКБ является самым дешевым накопителем электроэнергии. Но в то же время она не только тре-

бует ежедневного контроля эксплуатации, но и имеет короткий срок службы, вызванный растрескиванием, разгерметизацией, окислением элементов батареи.

Обслуживаемые АКБ бывают: незаряженные, с электролитом, сухозаряженные.

При маркировке незаряженные АКБ имеют букву "Н". Такие батареи собирают в блок, не подвергая пластины формовке, т.е. заряду в специализированных ваннах. Сохраняться они могут без особого вреда для себя пять-шесть и более лет. Обязательным в таких случаях является плотное завинчивание пробок, должна быть обеспечена герметичность внутреннего объема аккумулятора. Незаряженные АКБ используются очень редко.

Для АКБ с залитым электролитом для продолжения работоспособности аккумулятора рекомендуется провести контрольно-тренировочный цикл: сначала разрядить ток, равным 0,1 емкости, при плотности электролита, соответствующего району эксплуатации, а потом зарядить обычным способом, после чего его можно эксплуатировать.

Сухозаряженные АКБ отличаются от остальных тем, что их пластины перед сборкой заряжают (формируют), потом промывают и сушат горячим воздухом с температурой от 60 до 180 °С при скорости потока воздуха от 2 до 6 м/с.

Сухозаряженные аккумуляторы можно хранить в сухом закрытом помещении при температуре воздуха 5–30 °С с плотно завинченными глухими пробками на протяжении 1–2 лет.

Малообслуживаемая АКБ является оптимальным выбором по стоимости и качеству. Она обладает достаточно высокими эксплуатационными характеристиками, АКБ имеет доступ для заливки электролита и время от времени требует контроля уровня электролита. Герметичная необслуживаемая АКБ является самой дорогой батареей. Она не имеет отверстий для заливки электролита, и требует относительной стабильности напряжения заряда.

По своему функциональному назначению свинцово-кислотные АКБ разделяют на четыре основные группы; стартерные, стационарные, тяговые и портативные.

В нашем случае рассмотрим стартерные АКБ. Стартерные АКБ предназначены для запуска двигателей внутреннего сгорания и энергообеспечения устройств машин.

В своем развитии стартерные свинцово-кислотные АКБ прошли следующие этапы:

Батареи первого поколения – батареи с жидким электролитом открытого или закрытого типа, имеющие емкость от 36 до 5328 А·ч и срок службы от 10 до 20 и более лет. Батареи открытого типа не имеют крышек, и электролит непосредственно соприкасается с открытым воздухом. АКБ закрытого типа имеют специальные пробки, обеспечивающие задержку аэрозоли серной кислоты. Пробки для заливки электролита и добавления воды при эксплуатации вывинчиваются. АКБ закрытого типа могут быть обслуживаемыми и необслуживаемыми.

Необслуживаемые АКБ от производителя поставляются залитыми и заряженными, и в течение срока службы нет необходимости доливки воды, т.к. конструкция пробок таких батарей обеспечивает удержание ее паров в виде конденсата.

Преимущества свинцово-кислотных стартерных батарей:

– дешевизна и простота производства – по стоимости 1 Вт·ч энергии эти батареи являются самыми дешевыми;

– отработанная, надежная и хорошо понятная технология обслуживания;

– допустимы высокие токи разряда.

В то же время свинцово-кислотные АКБ имеют следующие недостатки:

- низкая энергетическая плотность и как следствие большой вес аккумуляторных батарей ограничивает их применение в стационарных и подвижных объектах;
- допустимо лишь ограниченное количество циклов полного разряда;
- кислотный электролит и свинец оказывают вредное воздействие на окружающую среду;
- при неправильном заряде возможен перегрев;
- выдерживают наименьшее число циклов заряд-разряд по сравнению с другими типами аккумуляторов (в среднем 250 циклов);
- не могут храниться в разряженном состоянии, т.к. полный разряд вызывает образование сульфатов и такую потерю емкости, после которой АКБ не восстанавливаются;
- чувствительны к глубоким разрядам т.к. глубокий разряд вызывает дополнительное напряжение, подобное напряжению механического устройства. Фактически, каждый цикл разряда / заряда отнимает у аккумулятора небольшое количество емкости. Эта потеря очень небольшая, если аккумулятор находится в хорошем состоянии, но становится более ощутима, как только емкость понижается ниже 80 % от номинальной;
- выделение водорода;
- при температуре более 30 °С образование сульфата происходит в геометрической прогрессии;
- при низких температурах емкость АКБ снижается;
- ограниченный срок хранения АКБ с электролитом, не влекущий к необратимым процессам, 1,5 года при температуре не выше 0 °С и 9 месяцев при температуре более 20 °С.
- медленный приём заряда (обычное время – от 8 до 16 ч) по сравнению с другими типами аккумуляторов.
- большой саморазряд – до 1–2 % в сутки, ведущий к образованию сульфата, в процессе эксплуатации этот показатель увеличивается;
- потери энергии на теплообразование при зарядке – 15–20 %;
- необходимость проведения в стационарных условиях контрольных зарядно-разрядных циклов не реже чем раз в полгода.
- необходимость проверки и пополнения уровня электролита в связи с его выкипанием в процессе эксплуатации.
- срок службы аккумулятора ограничен до 5 лет при условии максимального соблюдения правил эксплуатации.

Таким образом, свинцово-кислотные АКБ обычно используются, когда нужна большая емкость, требования к весу не критические и стоимость батареи должна сохраниться низкой.

Батареи второго поколения – герметизированные гелевые батареи. В них вместо жидкого электролита используется гель, представляющий собой желе, полученное в результате смешивания раствора серной кислоты с загустителем (обычно это двуокись кремния SiO_2 – силикагель). Гелевый электролит позволяет добиться полной герметичности батареи, так как все газовыделение происходит внутри сильно развитой системы пор в массе геля. Технология производства гелевых батарей получила название GEL.

В процессе сушки гелевая структура пронизывается микротрещинами, которые не дают испарениям электролита улетучиваться: молекулы кислорода и водорода удерживаются внутри геля, реагируют между собой и превращаются в воду, которая впитывается гелем. Почти все испарения, таким образом, возвращаются обратно в аккумулятор и этот процесс называется рекомбинацией газа. Однако все молекулы ре-

комбинировать не удаётся и избыточный газ сбрасывается через предохранительные клапана. Происходит это обычно при больших токах заряда.

Сепаратор в гелевых аккумуляторах тоже необычный – микропористый дюрпластик, за счёт присадок из алюминия он обладает высокой стойкостью в агрессивной среде, уменьшает внутреннее сопротивление в аккумуляторе, обладает высокой температурной стабильностью и механической прочностью; последнее обеспечивает высокую вибростойкость и ударопрочность конструкции.

Наиболее распространены гелевые АКБ торговых марок Sonnenschein, Optima, Stinger, Exide.

Преимущества гелевых АКБ:

- потери энергии на теплообразование при зарядке – 10–16 %;
- в течение всего срока эксплуатации не нуждаются в обслуживании;
- герметичный корпус, позволяющий АКБ устанавливать в наиболее предпочтительном с точки зрения конструкторов месте – вблизи центра тяжести;
- отсутствует выделение водорода;
- саморазряд 1–3 % в месяц;
- не критичны к глубокому разряду (кратковременному), т.к. гелевый электролит находится в «связанном» состоянии, поэтому разряд АКБ не сопровождается его испарением, коррозией решетки и оползанием активной массы положительного электрода;
- выдерживают около 1000 циклов заряда-разряда;
- долгое время могут находиться в разряженном состоянии.

Недостатки гелевых АКБ:

- для предотвращения обильного газовыделения во время подзаряда необходимо использовать зарядные устройства, обеспечивающие нестабильность напряжения заряда не хуже ± 1 %;
- критичны к температуре окружающей среды: температура эксплуатации от минус 40 до плюс 45 °С (температура более 45 °С существенно снижает ресурс АКБ);
- цена в 2–3 раза выше, чем у обычных свинцово-кислотных АКБ.

Батареи третьего поколения. Дальнейшим совершенствованием конструкции гелевых свинцово-кислотных АКБ являются герметизированные батареи с абсорбированным сепаратором электролитом – батареи третьего поколения. Часто их называют батареями, собранными по AGM-технологии. AGM – Absorbed in Glass Mat, т.е. технология, при которой электролит абсорбирован в сепараторах из стекловолокна, размещенных между электродами. Такой сепаратор представляет собой пористую систему, в которой капиллярные силы удерживают электролит. При этом количество электролита дозируется так, чтобы мелкие поры были заполнены, а крупные оставались свободными для свободной циркуляции выделяющихся газов. По своим свойствам AGM батареи подобны гелевым, за исключением того, что газообразование в них существенно меньше, и меньшее влияние на их работу оказывает температура окружающей среды. Наиболее широкое распространение получили следующие торговые марки: Tudor, Marathon, Sprinter, Absolyte, Stark, Hawker, Deka, Xtreme.

Преимущества AGM АКБ:

- потери энергии на теплообразование при зарядке – около 4 %;
- в течение всего срока эксплуатации не нуждаются в обслуживании, не критичны к понижению температуры;
- герметичный корпус, позволяющий АКБ устанавливать в наиболее предпочтительном с точки зрения конструкторов месте – вблизи центра тяжести;

- отсутствует выделение водорода;
- саморазряд 1–3 % в месяц;
- маленькое внутреннее сопротивление, поэтому при заряде АКБ почти не нагреваются;

Так как AGM АКБ являются разновидностью гелевых АКБ, то обладают теми же недостатками, что и гелевые АКБ.

Для примера рассмотрим АКБ типа 12СТ-85 и AGM АКБ XTREME 670901105.

В таблице 1 приведены основные технические характеристики АКБ типа 12СТ85 и АКБ ХТЕМЕ 670901105.

Таблица 1 – Основные технические характеристики АКБ типа 12СТ-85 и XTREME 670901105

Наименование параметра	Наименование АКБ	
	12СТ-85	XTREME 670901105
Номинальное напряжение, В	24	12
Номинальная емкость, А·ч	85	170
Масса с электролитом, кг не более	70	70
Длина, мм не более	586,0	513,0
Ширина, мм не более	243,0	223,0
Высота, мм не более	240,0	223,0
Занимаемый объем, м ³ не более	0,034	0,025
Стоимость, у.е.	430,0	720,0

На рисунках 1 и 2 представлены сравнительные графики "стартерных" режимов разряда и саморазряда АКБ типа 12СТ-85 и АКБ XTREME 670901105.

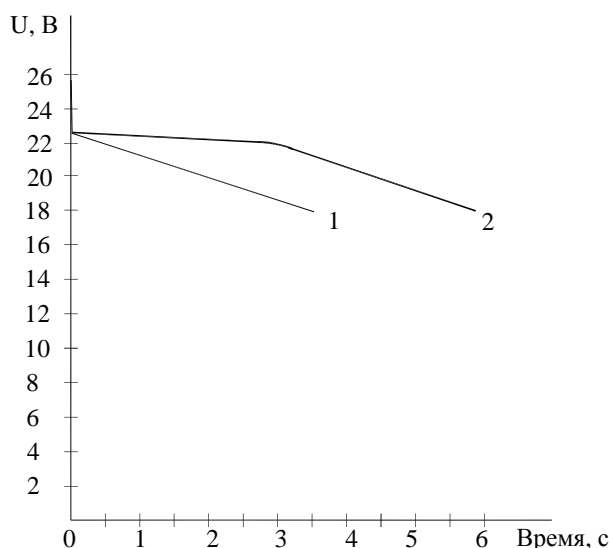


Рисунок 1 – Графики "стартерных" режимов разряда АКБ типов 12СТ-85 и XTREME 670901105

1 – "стартерный" режим разряда одной АКБ типа 12СТ-85 током 400 А при температуре (25±2) °С; 2 – "стартерный" режим разряда током 500 А при температуре (25±2) °С двух АКБ типа XTREME 670901105, соединенных последовательно

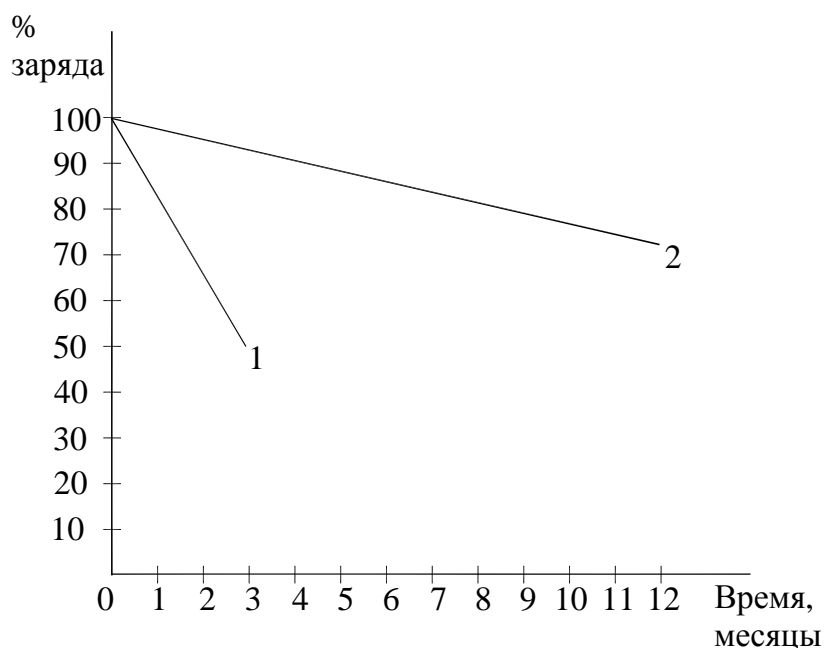


Рисунок 2 – Графики саморазряда АКБ типов 12СТ-85 и XTREME 670901105

1 – саморазряд одной АКБ типа 12СТ-85 при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$; 2 – саморазряд АКБ типа XTREME 670901105 при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$

Из рисунков 1, 2 и данных таблицы 1 видно, что АКБ XTREME 670901105, изготовленные по AGM-технологии обладают значительными преимуществами по характеристикам "стартерного" режима работы и саморазряда при общем сохранении на одинаковом уровне массо-габаритных характеристик.

Выводы

Таким образом, учитывая развитие технологии производства аккумуляторных батарей, особенности эксплуатации военной техники, а также массо-габаритные характеристики АКБ XTREME 670901105, которые меньше соответствующих характеристик АКБ 12СТ-85, целесообразно рекомендовать гелевые или AGM АКБ к установке на перспективные и уже имеющиеся изделия бронетанковой техники. При этом для обеспечения необходимой нестабильности напряжения заряда $\pm 1\%$ в соответствии с требованием ГОСТ В 21999-86 необходима установка в изделие генератора напряжения мощностью более 5,0 кВт и соответствующего регулятора напряжения. Вопрос превышения стоимости гелевых и AGM АКБ по сравнению со стоимостью АКБ типа 12СТ-85 может быть компенсирован отсутствием затрат эксплуатирующей организации на эксплуатационные материалы, персонал, обеспечивающий обслуживание АКБ типа 12СТ85, а также длительным сроком службы гелевых или AGM АКБ по сравнению с обычными кислотно-свинцовыми АКБ.

Литература

1. Дасоян М.А. и др. Стартерные аккумуляторные батареи: Устройство, эксплуатация и ремонт.– М.: Транспорт, 1991.– 205 с.
2. Деордиев С.С. Аккумуляторы и уход за ними. К.: Техника, 1985. 136 с.

3. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
4. Электротехнический справочник. В 3-х т. Т.2. Электротехнические изделия и устройства/под общ. ред. профессоров МЭИ (гл. ред. И.Н. Орлов) и др. изд. 6 испр. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1986. 712 с.
5. ГОСТ 26881-86. Аккумуляторы свинцовые стационарные. Общие технические условия.
6. Батареи аккумуляторные свинцовые стартерные 12СТ-85 Технические условия ТУ У 20040378.011-98.
7. ГОСТ В21999-86. Системы электроснабжения военных гусеничных машин. Нормы качества электрической энергии и методы контроля.

Bibliography (transliterated)

1. Dasojan M.A. i dr. Starternye akkumuljatornye batarei: Ustrojstvo, jekspluatacija i remont.– М.: Transport, 1991.– 205 p.
2. Deordiev S.S. Akkumuljatory i uhod za nimi. К.: Tehnika, 1985. 136 p.
3. Bagockij V.S., Skundin A.M. Himicheskie istochniki toka. М.: Jenergoizdat, 1981. 360 p.
4. Jelektrotehnicheskij spravocnik. V 3-h t. T.2. Jelektrotehnicheskie izdelija i ustrojstva/pod obshh. red. professorov MJeI (gl. red. I.N. Orlov) i dr. izd. 6 ispr. i dop. М.: Jenergoatomizdat, 1986. 712 p.
5. GOST 26881-86. Akkumuljatory svincovyje stacionarnye. Obshhie tehniche-skie uslovija.
6. Batarei akkumuljatornye svincovyje starternye 12ST-85 Tehnicheskie uslovija TU U 20040378.011-98.
7. GOST V21999-86. Sistemy jelektrosnabzhenija voennyh gusenichnyh mashin. Normy kachestva jelektricheskoy jenerгии i metody kontrolja.

УДК 623.942.2
623.592

Бондар О.І., Дегтяр С.М., Павленко С.А., Смоляков В.А.

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ АКУМУЛЯТОРНИХ БАТАРЕЙ
У ВІЙСЬКОВІЙ ГУСЕНИЧНІЙ І КОЛІСНІЙ ТЕХНІЦІ**

У статті розглянуто свинцево-кислотні, гелеві та AGM-батареї як найбільш придатні типи АКБ для використання їх у якості стартерних у військовій гусеничній та колісній техніці, їх переваги та недоліки. Для перспективних розробок запропоновано використання гелевих АКБ або AGM АКБ.

Bondar A.I., Degtyar S.M., Pavlenko S.A., Smolyakov V.A.

**MEASUREMENT OF THE CHARGE OF THE LIQUID BY MEANS
OF THE ULTRASONIC FLOWMETER**

In article are considered SLA, GEL and AGM-batteries to the most comprehensible types batteries for their use in quality starter in the military caterpillar and wheel technics, their merits and demerits. For perspective workings out use GEL batteries or AGM-batteries is recommended.

Ладанюк А.П., Власенко Л.О.

РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНИХ СИСТЕМ АВТОМАТИЗАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ СУЧАСНОЇ ТЕОРІЇ КЕРУВАННЯ

Вступ. Сучасний етап розвитку автоматизації характеризується великою кількістю інформації, яку необхідно приймати до уваги при виробленні керувальних впливів, з однієї сторони, а також вимогами до зменшення часу на прийняття рішень – з іншої. Ці тенденції суперечать одна одній, що зумовлює стрімкий розвиток різноманітних методів сучасної теорії керування.

Згідно з останніми тенденціями системи автоматизації (СА) складних технологічних комплексів (ТК) розвиваються в трьох напрямках, зумовлених вимогами, пов'язаними зі нестаціонарністю, адаптивністю та інтелектуальністю. Особлива увага приділяється інтелектуальним СА (ІСА), при розробці яких використовуються різноманітні методики: нечітка логіка, когнітивні карти, нейронні мережі, генетичні алгоритми тощо. Перевагою даних методів є універсальність, що дозволяє застосовувати їх для об'єктів в різних галузях промисловості.

При автоматизації технологічних комплексів харчової промисловості виникає ряд специфічних задач, пов'язаних із: наявністю великої кількості підсистем (відділень), зв'язаних між собою складними структурними і функціональними зв'язками; необхідністю проведення адаптації та координації через доволі часті характерні для харчової промисловості зміни умов роботи, властивості сировини, рецептури, асортименту; необхідність розв'язання задач оптимізації з урахуванням різних критеріїв оптимальності і обмеженості автономності підсистем; ієрархічної структури, яка характеризується складністю узгодження глобальної цілі для системи в цілому і локальних підцілей для підсистем та ін. Ці питання досліджувались та опубліковані в роботах [1–3].

Постановка задачі дослідження. Розглядається один з сучасних методів системного аналізу – сценарно-цільовий підхід для різних ТК харчової промисловості, особливістю яких в першу чергу є тип виробництва: неперервний, періодичний, дискретний, неперервно-періодичний, неперервно-дискретний, циклічний. Характер виробництва накладає ряд особливостей і специфічних вимог до СА. Зокрема для неперервних ТК важливим є мінімізація часу на вироблення керувальної дії, а для періодичних ТК – відсутність простою обладнання.

Сценарно-цільовий підхід на основі діагностичних даних за рахунок специфічного математичного апарату дозволяє врахувати особливості розвитку ситуацій, що виникають, і завдяки застосуванню прогностичних методів передбачити наслідки від можливих варіантів рішень, для всіх означених типів виробництв.

Методика дослідження. Методика полягає в тому, що проводиться системний аналіз обраного ТК і за рахунок розробки множини сценаріїв можливих варіантів подій,

обирається оптимальний, що підвищує ефективність функціонування ТК.

Для всіх видів періодичних, дискретних і циклічних виробництв використання сценарно-цільового підходу не викликає жодних ускладнень, що ж стосується неперервних виробництв, то основна проблема виникає при реалізації імітаційного моделювання, що пов'язано із чітким зазначенням часу початку і закінчення операцій базового і табличного графіків і обов'язковим неухильним дотриманням розроблених графіків їх проведення.

Для розробки сучасної СА обов'язковим є оперативне оцінювання стану ТК і можливість прогнозування розвитку ситуацій та їх наслідків.

I. Проведення діагностичних заходів

Керування ТК в реальному масштабі часу неможливе без оперативної оптимізації, оскільки виникає необхідність змінювати не лише матеріальні і енергетичні потоки, що відбуваються в системі, а й режими роботи підсистем, тому діагностування стану ТК є звичним і обов'язковим заходом. Найпростішим і найпоширенішим способом збору інформації для задач оперативного управління ТК – є дані, що надходять з датчиків, результати аналізів, що проводяться в лабораторіях на виробництві, результати специфічних розрахунків для визначення значень технологічних змінних, а також значення, які отримані комбінованими методами. Проблеми, що можуть виникати при цьому способі діагностування – дискретність, з якою проводиться оновлення інформації (від 0,1 с (час опитування датчиків мікропроцесорним контролером СА) до декількох годин (час, що затрачується в лабораторії на проведення хімічних реакції)) та узгодження отриманих даних для визначення оперативного стану ТК. Також не останню роль в швидкості і точності діагностування відіграє спосіб введення значень технологічних змінних, характер зміни технологічних змінних, характер їх впливу на технологічний режим в цілому, характер впливу на техніко-економічні показники.

Задачі управління ТК мають велику розмірність, що зумовлено великою розмірністю координат стану, вихідних, вхідних змінних і керувальних дій. Математичні моделі в координатах стану приводяться до вигляду:

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu + Gw \\ y = Cx + Du + Hw + v \end{cases} \quad (1)$$

де x , u , y , w – вектори координат стану, управління, вихідних змінних та збурень відповідно; A , B , G , C , D та H – функціональні матриці стану об'єкта, керування, збурення, виходу за станом, виходу за керуванням, виходу за збуренням відповідно. Ці математичні моделі дають можливість оцінити такі властивості об'єкта, як спостережність та керуваність.

Зручно для визначення стану об'єкта скористатись методами статистичної діагностики, що засновані на аналізі часових рядів. Статистичний контроль при керуванні технологічним процесом застосовується для своєчасного введення коригуючих дій. Оперативність діагностичних заходів в цьому випадку забезпечують контрольні карти, які окрім сигналу про зміни в процесі, оцінки величини зміни регульованої змінної та

частоти подібних випадків, є основою для введення коригуючих впливів з урахуванням обмежень, що вводяться на час прийняття рішень.

Для аналізу і моніторингу налагодженого процесу окремих незалежних змінних вибірок з нормальним законом розподілу застосовують контрольні карти Шухарта [4]. Особливістю карт Шухарта є побудова на одному листі контрольної карти для середнього \bar{X} , призначена для керування за кількісною ознакою, і карта стандартних відхилень R , і їх одночасний аналіз. Викиди контрольованих змінних за контрольні межі, що знаходяться на відстані 3σ від центральної лінії (σ – дисперсія, для даного типу карти оцінюється середнім арифметичним ковзних розмахів) і певні варіанти порядку розташування точок відносно центральної лінії на \bar{X} -карті в поєднанні з аналізом R -карти свідчать про появу або відсутність невідповідних відхилень і необхідність введення сигналу корекції.

Для аналізу взаємозв'язаних змінних використовують карти Хотеллінга. При аналізі розраховується статистика T^2 (2), що являє собою просто геометричне місце точок еліпсоїда довірчої області для двох випадкових змінних X і Y з нормальним розподілом і виражається через об'єм вибірки n , вибіркові середні і вибіркові дисперсії $s_i(\omega)$:

$$T^2 = \frac{ns_X^2(\omega)s_Y^2(\omega)}{s_X^2(\omega)s_Y^2(\omega) - s_{XY}^2(\omega)} \left[\frac{(X_i - \bar{X})^2}{s_X^2(\omega)} + \frac{(Y_i - \bar{Y})^2}{s_Y^2(\omega)} - \frac{2s_{XY}(\omega)(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{s_X^2(\omega)s_Y^2(\omega)} \right]. \quad (2)$$

Всі значення T^2 , що перевищують розраховані – свідчать про порушення контрольних умов. На рис 1. як приклад представлено карти Хотеллінга для температур ретурної пари і сокостружкової суміші в I корпусі випарної установки (ВУ) цукрового заводу. Аналізуючи їх, видно викиди для вибірок № 6, 23, 132, 139. Із наведеної карти складно зробити висновок яка із аналізуємих складових процесу дала збій, крім того, до недоліків належить і той факт, що при появі відхилення лише однієї змінної, загальне значення T^2 може і не вийти за контрольну межу карти.

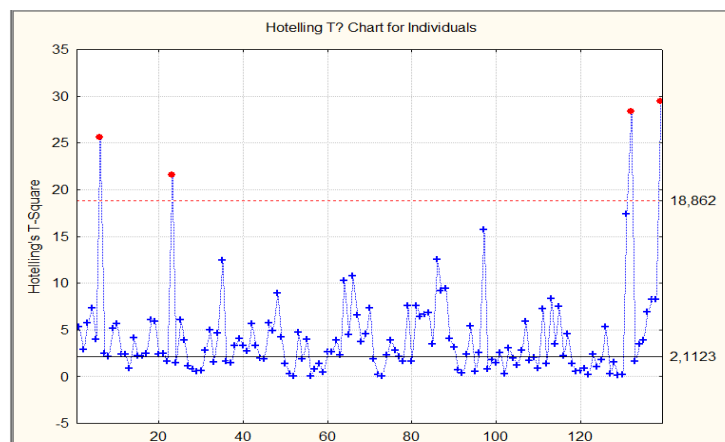


Рисунок 1 – Карти Хотеллінга для температур ретурної пари і кипіння суміші в I корпусі ВУ

При аналізі карт Хотеллінга обов'язковим є аналіз ризиків першого роду α -ризиків, так званих «ризиків помилкової тривоги», що свідчать про ймовірності визнати процес розлагодженим, в той час коли все в нормі, і ризиків другого роду – β -ризиків, так званих «ризиків пропуску сигналу», що відповідають ймовірності прийняття рішення про правильно працюючий процес, коли він таким не являється.

Координати стану об'єкта, отримані як результат діагностичних заходів, є підставою для проведення системного аналізу ТК на основі сценарно-цільового підходу.

II. Аналіз ТК і розробка можливих сценаріїв роботи ТК

Для підвищення ефективності функціонування ТК і побудови ієрархічної структури системи керування ним: виділяються із загального числа підсистем такі, для яких існують підзадачі оптимального керування з необхідними ресурсами; підсистеми для яких необхідно проводити оперативну координацію; прагуються час і трудомісткість діагностування стану підсистем ТК і розв'язку задач оптимізації і координації.

В першу чергу при аналізі ТК виділяють цілі, які повинні бути досягнуті в результаті виконання виділених операцій. Всі цілі направлені на підвищення ефективності роботи ТК, чітке дотримання технологічного регламенту і заданих значень регулюємих технологічних змінних, зменшення втрат під час виробництва, в тому числі проміжних, зменшення простою обладнання і поломок, зменшення часу на прийняття рішень, збільшення кількості готової продукції. Операціями є певна послідовність дій, направлена на досягнення цілей і отримання об'єктів. На основі операцій і цілей будується цільовий сценарій, як візуальне уявлення про послідовність виконання операцій, а також прослідкувати ієрархію цілей. Після цього переходять до побудови прографів – процесно-ресурсно-об'єктних графів. Фактично розробка базового і табличного прографів – є розробкою сценаріїв роботи ТК, а таблиці, що описують множини станів ресурсів і об'єктів – описом множини можливих варіантів розвитку ситуацій, які можуть виникнути при роботі системи.

Другим кроком є побудова базового прографа, що складається окрім операцій і цілей, ще й з ресурсів, об'єктів, подій і часових переходів. Він описується набором:

$$B = \langle F, T, O, R, P, S, \Theta, \gamma, \delta, \varepsilon, \pi \rangle, \quad (3)$$

де F, T, O, R, P, S – множина операцій, переходів, об'єктів, ресурсів, місць (позицій) зберігання об'єктів, подій відповідно; Θ – час; γ, δ – функція інцидентів «операції – позиції», «операції – ресурси» відповідно; ε – функція розміщення об'єктів за позиціями; π – функція часових міток позицій.

На базовому прографі не вказуються атрибути позицій, тому він дає лише загальне уявлення про структуру і поведінку системи. Приклад базового прографу показано в [5].

Для дослідження динаміки роботи ТК, виконавча частина якої описана прографом, проводиться деталізації базового прографа шляхом заміщення вершин, що відповідають об'єктам і ресурсам таблицями, а також введенням правил виконання операцій. При заповненні таблиць в рядки записується набір ознак, а в стовпчики – екземпляри.

Операції, що проводяться в табличному прографі поділяються на фактичні і прогнознi. При виконанні фактичної операції задають умову запуску, час виконання, умову закінчення, алгоритм корекції заповнення вхідних і вихідних таблиць. Виконанні прогнозної операції забезпечує динамічну оцінку параметрів системи на прогнозному інтервалі (чітко заданому) з обов'язковим часовим початком відліку. Приклади прогнозних і фактичних операцій табличного прографу показано в [6].

III. Прогнозування і прийняття рішень

Важливим етапом при розробці СА – є визначення виробничої ситуації, що може виникнути і прийняття рішення для досягнення найкращого результату або оптимального набору рішень. В цьому випадку доцільно використовувати ситуаційний аналіз, за допомогою якого можна проаналізувати всі альтернативні рішення для досягнення поставлених цілей. Даний метод зводиться до побудови діаграми ситуацій. На діаграмі ситуацій, яка має вид дерева, вершини відображають ситуації S_i , які виникають в системі і характеризують її стан; до них підводяться цілі C_i , які необхідно досягти, для того щоб виправити можливі негативні наслідки ситуації, яка виникла, або виправити негативні сторони цієї ж ситуації; дугами позначаються альтернативні рішення A_i по досягненню цілей.

Для вибору оптимального рішення – проводиться аналіз всіх можливих варіантів розвитку ситуацій в два етапи. На першому етапі виключаються всі шляхи, що призводять до негативних ситуацій S_i^- , а на другому етапі для всіх ситуацій, що призводять до позитивних наслідків S_i^+ розраховують індекс досяжності цілей. Ситуація, якій відповідає його найбільше значення – є найкращою і саме такий ланцюг рішень і ситуацій слід застосовувати [4].

Висновки. Використання запропонованої методики дозволить за допомогою проведення статистичного аналізу, карт Шухарта і Хотеллінга виявляти на ранніх стадіях появу технологічних відхилень при роботі ТК і вводити необхідні коригуючі впливи. Основою для корекції є базові прографи, що в явному вигляді показують взаємозв'язок між цілями, операціями, ресурсами, об'єктами, подіями і клерувальними діями СА, що використовуються для синтезу та аналізу функціонування процесу автоматизації. Прогностичні операції табличних прографів дозволяють оцінити динаміку зміни технологічних і техніко-економічних показників на інтервалі прогнозування із зазначеним горизонтом прогнозування і підвищити ефективність функціонування ТК. Ситуаційний аналіз дозволяє швидко та ефективно визначити оптимальний варіант розвитку ситуації і відповідно обрати найкраще коригуючі діяння.

Література

1. Desel Jorg. What Is a Petri Net? Informal Answers for the Informed ReaderHartmut Ehrig et al. (Eds.): Unifying Petri Nets / Desel Jorg, Juhas Gabriel // LNCS 2128. – 2001. – pp. 1–25.

2. Kiingas P. Petri Net Reachability Checking Is Polynomial with Optimal Abstraction Hierarchies. / P. Kiingas // Proceedings of the 6th International Symposium on Abstraction, Reformulation and Approximation, (Airth Castle, Scotland, UK, July 26-29, 2005) – SARA, 2005.
3. Functional safety of programmable systems devices & components: Requirements from global & national standards / Matthias R. Hienze Vice President Engineering TÜV of North America, Oct – 2001.
4. Бойко Р.О. Оцінка стану складного об'єкта на основі аналізу часових рядів / Р.О. Бойко, Л.О. Власенко // Наукові праці НУХТ. – 2012. – №42. – С. 6–10
5. Власенко Л.О. Підвищення ефективності функціонування технологічного комплексу цукрового заводу за рахунок використання методів діагностики та прогнозування / Л.О. Власенко, А.П. Ладанюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – №2/3 (44). – С. 57–62.
6. Ладанюк А.П. Проблеми системного сценарно-цільового управління технологічним комплексом цукрового заводу / А.П. Ладанюк, Л.О. Власенко, Р.О. Бойко // Загальнодержавний підвідомчий збірник. Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин, вип. 41, Ч.1 – Кіровоград: КНТУ, 2011. С. 188–194.

Bibliography (transliterated)

1. Desel Jorg. What Is a Petri Net? Informal Answers for the Informed Reader Hartmut Ehrig et al. (Eds.): Unifying Petri Nets Desel Jorg, Juhas Gabriel LNCS 2128. – 2001. – pp. 1–25.
2. Kiingas P. Petri Net Reachability Checking Is Polynomial with Optimal Abstraction Hierarchies. P. Kiingas Proceedings of the 6th International Symposium on Abstraction, Reformulation and Approximation, (Airth Castle, Scotland, UK, July 26-29, 2005) – SARA, 2005.
3. Functional safety of programmable systems devices & components: Requirements from global & national standards Matthias R. Hienze Vice President Engineering TÜV of North America, Oct – 2001.
4. Bojko R.O. Ocinka stanu skladnogo ob'ekta na osnovi analizu chasovih rjadiv R.O. Bojko, L.O. Vlasenko Naukovi praci NUHT. – 2012. – #42. – p. 6–10
5. Vlasenko L.O. Pidvishhennja efektyvnosti funkcionuvannja tehnologichnogo kompleksu cukrovogo zavodu za rahunok vikoristannja metodiv diagnostiki ta prognozuvannja L.O. Vlasenko, A.P. Ladanjuk Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij. – 2010. – #2/3 (44). – p. 57–62.
6. Ladanjuk A.P. Problemi sistemnogo scenarno-cil'ovogo upravlinnja tehnologichnim kompleksom cukrovogo zavodu A.P. Ladanjuk, L.O. Vlasenko, R.O. Bojko Zagal'noderzhavnij pidvidomchij zbirnik. Konstrujuvannja, virobnictvo ta ekspluatacija sil'skogospodars'kih mashin, vip. 41, Ch.1 – Kirovograd: KNTU, 2011. p. 188–194.

УДК 681.518.5: 303.732.4

Ладанюк А.П., Власенко Л.О.

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АВТОМАТИЗАЦИИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ
СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ УПРАВЛЕНИЯ**

В статье рассмотрено использование сценарно-целевого подхода для анализа состояния технологического комплекса (ТК), вариантов его дальнейшего поведения при ситуациях, возникающих во время работы ТК. Представленные сценарии уточняются и раскрываются в прографах, которые являются основой для имитационного моделирования. Применение полученных результатов позволит повысить качество управления подсистемами ТК.

Ladanyuk A.P., Vlasenko L.O.

**DEVELOPMENT OF EFFECTIVE SYSTEMS FOR TECHNOLOGICAL
COMPLEXES AUTOMATION WITH USING METHODS OF MODERN CONTROL
THEORY**

The usage of scenario-oriented approach for processing facility (PF) analysis, variants of its future behavior during PF operation are shown in the article. Provided scenarios are clarified and described in Prografs which are the basis for simulation. Applying of gotten results would improve control quality of the PF subsystems.

Лебедев В.В., Кулініч П.В.

ПРОЗОРИ СВІТЛОЧУТЛИВІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ МЕЛАМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Вступ. В даний час полімерні матеріали знаходять широке розповсюдження практично в усіх сферах сучасної науки та промисловості. Одним з найбільш важливих напрямів використання полімерів та різних композицій на їх основі є отримання прозорих матеріалів з люмінесцентними властивостями. Ці матеріали знайшли широке використання як у повсякденному житті людини, так і у високотехнологічних сферах промисловості. З них виготовляють світлочутливі вітрини та знаки, детектори різних типів енергії, світлопроводи деталі апаратів та механізмів, тощо. Досить важливе значення світлочутливі полімери знайшли в галузі енергозбереження та геологічних досліджень з метою пошуку високоефективних джерел енергії.

Широкого застосування як світлочутливі матеріали знайшли такі полімери як полі метилметакрилат та його кополімери, полістирол та їхні кополімери. Відомі також світлочутливі матеріали на основі вінілкарбазола, поліорганосилоксанів, епоксидів, вінілдіфеніла, вінілнафталіна, однак вони не знайшли застосування через їх погану розчинність, малу прозорість та низький світловий вихід.

Вживання полімерів як основи для отримання подібних матеріалів визначається їх здібністю до перетворення енергії електронного збудження в світлову, що обумовлюється наявністю в елементарній ланці полімеру кон'югованої π -електронної системи і прозорістю до світла власної люмінесценції.

На сьогоднішній день ведеться багато досліджень, які направлені на пошук нових прозорих полімерних основ для отримання світлочутливих матеріалів. Перспективним напрямком виглядає створення цих матеріалів на основі саме поліконденсаційних полімерів, при отриманні яких значно легше регулювати молекулярну масу, просторову будову, склад. Крім того, в порівнянні з полімеризаційними, поліконденсаційні полімери мають вищу термічну стійкість та довший термін експлуатації. В ряді робіт було показано, що досить перспективними матеріалами для отримання світлочутливих полімерів є меламіно-формальдегідні (МФ) олігомери та полімери на їх основі при їх модифікації сполуками різної природи [1-3]. Саме ці матеріали характеризуються інтенсивною люмінесценцією з квантовим виходом біля 3–5 % в поєднанні з високою прозорістю.

Мета даної роботи – синтез прозорих світлочутливих меламіно-формальдегідних (МФ) олігомерів, модифікованих ароматичними сполуками та дослідження їх оптичних характеристик. Як модифікатори були досліджені біфункціональний фенол – дифенілолпропан і монофункціональний ароматичний амід – толуолсульфамід. Модифікацію МФ олігомерів здійснювали шляхом спільної конденсації меламіну, формальдегіду і вищевказаних модифікаторів.

Обговорення результатів. З даних таблиці 1, в якій представлені результати дослідження модифікованих МФ олігомерів на момент завершення стадії поліконденсації, видно, що із збільшенням вмісту модифікаторів спостерігається підвищення в'язкості і молекулярної маси МФ олігомерів.

Максимальне підвищення молекулярної маси характерно для МФ олігомерів, модифікованих дифенілолпропаном, а мінімальне – толуолсульфамідом. При цьому у випадку толуолсульфаміду підвищення молекулярної маси спостерігається лише до

вмісту 1 % мас., при подальшому збільшенні його вмісту молекулярна маса знижується, що, на нашу думку, пов'язане з надлишком модифікатора по відношенню до олігомера. Для всіх модифікованих МФ олігомерів, за винятком модифікації толуолсульфамідом, було характерним зменшення вмісту метилольних груп і вільного формальдегіду. Варто відзначити, що при модифікації толуолсульфамідом також спостерігається зниження вмісту метилольних груп, причому його значення мінімально в порівнянні з іншими МФ олігомерами, в той час, як вміст вільного формальдегіду залишається незмінним за будь-яким вмісті модифікатора.

Таблиця 1 – Залежність фізико-хімічних характеристик МФ олігомерів від природи і вмісту модифікатора*

МФ олігомер	χ , %	z , %	Мм, г / моль	η , с	WT	SC, %	[ЕВ], [моль/кг]	[МВ], [моль/кг]	T, %
МФ олігомер (вихідний)	1,9	16,0	1300	15,62	2	77,1	0,488	0,115	89,0
МФ олігомер +0,5мас.%ДФП	1,5	15,0	1450	18,5	1,7	60	0,418	0,145	89,0
МФ олігомер + 1 мас. % ДФП	1,3	14,2	1690	21,56	1,0	45,6	0,36	0,21	88,0
МФ олігомер + 2 мас. % ДФП	1,2	13,5	2550	24,56	0,7	42	0,322	0,27	88,0
МФ олігомер + 0,5 мас. % ТСА	1,9	12,4	1600	27,1	0,8	69	0,517	0,23	91,0
МФ олігомер + 1 мас. % ТСА	1,9	10,1	2100	30,2	0,6	64	0,496	0,27	91,0
МФ олігомер + 2 мас. % ТСА	1,9	8,9	1650	22,3	1,5	72	0,483	0,305	91,0

* ДФП – дифенілолпропан, ТСА – толуолсульфамід, χ – вміст вільного формальдегіду, z – вміст метилольних груп, Мм – молекулярна маса, η – показник заломлення, η – в'язкість, WT – водне число (число помутніння), SC – вміст сухих речовин, [ЕВ] – концентрація диметиленетерних містків, [МВ] – концентрація метиленових містків, T – коефіцієнт світлопропускання.

Такі закономірності в зміні вищевказаних характеристик МФ олігомерів, на нашу думку, пов'язані з різною природою досліджуваних модифікаторів: толуолсульфамід, який є монофункціональною сполукою, з хімічної точки зору виконує роль блокіратора метилольних груп та процесу їх зшивання, в той час як дифенілолпропан, що представляє собою біфункціональну сполуку, виступає кореагентом процесу зшивання метилольних сполук.

При вивченні впливу досліджуваних модифікаторів на вміст місткових груп і їх співвідношення в МФ олігомерів, можна відзначити, що при модифікації спостерігається зменшення співвідношення диметиленетерних до метиленових місткових груп. Спостерігається також збільшення загального вмісту місткових груп у МФ олігомерів при модифікації толуолсульфамідом, в той час як при модифікації дифенілолпропаном характерно зворотна тенденція.

При узагальненні результатів дослідження стадії поліконденсації модифікованих МФ олігомерів, також було відзначено, що з точки зору оптичних характеристик, найкращий результат показали МФ олігомери модифіковані толуолсульфамідом, при модифікації якого практично не відбувається забарвлення і не знижується коефіцієнт світлопропускання, який становить 91 %.

У таблиці 2 наведені результати дослідження стадії зневоднення модифікованих МФ олігомерів, в яких визначали величину молекулярної маси, ступеня зшивання, вміст вільного формальдегіду і коефіцієнт світлопропускання. При порівняльному аналізі основних характеристик модифікованих МФ олігомерів бачимо, що на момент закінчення стадії зневоднення при модифікації дифенілопропаном спостерігається значне підвищення молекулярної маси і ступеня зшивання, тоді як при модифікації толуолсульфамідом зміна даних показників було менш інтенсивно. Останнє обумовлене протилежній роллю модифікаторів: перший – кореагент зшивання, а толуолсульфамід – блокує цей процес.

Таблиця 2 – Основні характеристики модифікованих МФ олігомерів після стадії зневоднення

Показник	Вихідний МФ олігомер						
		ДФП			ТСА		
		0,5	1	2	0,5	1	2
χ , %	1,9	1,5	1,0	0,9	1,9	1,4	1,0
γ , %	12,5	16,5	18,5	24	9	6	4
Мм, грамм/моль	1300	2670	3630	4600	2000	1900	1850
T, %	87,5	81,0	78,0	75,0	91,0	90,0	89,0

У МФ олігомерів, модифікованих дифенілопропаном, спостерігалось легке забарвлення в жовтий колір, внаслідок чого їх коефіцієнти світлопропускання знижувались до значень 75–81 %. Оптичні характеристики МФ олігомерів, модифікованих толуолсульфамідом практично не змінювалися і коливалися в діапазоні 89–91 %.

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення основних закономірностей стадії затвердження модифікованих МФ олігомерів.

На момент закінчення стадії затвердження ступінь зшивання МФ полімерів при вмісті модифікатора в 0,5 % мас. становила: толуолсульфамід – 68 %, дифенілопропан – 75,5 %. Останнє підтверджує наше припущення про протилежні ролі з точки зору процесу зшивання досліджуваних модифікаторів.

При збільшенні вмісту модифікаторів до 1,0 мас.% на момент закінчення стадії затвердження ступінь зшивання МФ полімерів становила: толуолсульфамід – 65 %, дифенілопропан – 77,3 %. При вмісті модифікаторів 2,0 мас.% на момент закінчення стадії затвердження ступінь зшивання МФ полімерів становила: толуолсульфамід – 59 %, дифенілопропан – 82 %.

На рис. 1 представлені ІЧ-спектри вихідного і модифікованих МФ полімерів з 1 % вмістом ароматичних сполук.

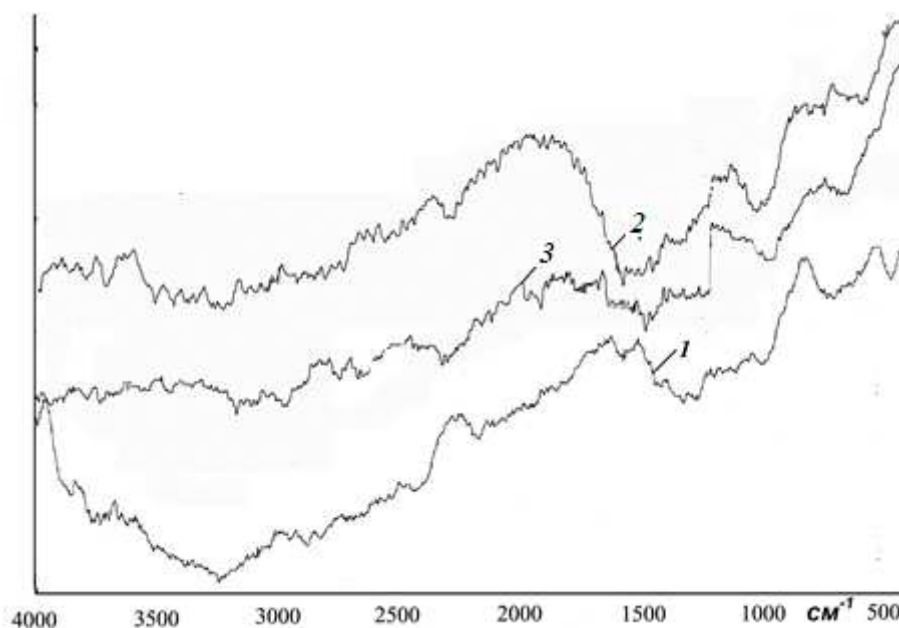


Рисунок 1 – ІЧ-спектри: вихідного (1) та МФ полімерів, модифікованих 1% мас.: дифенілолпропаном – 2; толуолсульфамідом – 3

Серед найбільш характерних змін, які спостерігаються в ІЧ-спектрах модифікованих МФ полімерів, можна відзначити зменшення інтенсивності смуги поглинання при $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, яка відповідає НО-групам води, метилольних сполук і застосовуваних модифікаторів. На нашу думку це пов'язано з тим, що досліджувані модифікатори вступають у взаємодію з МФ олігомером саме по гідроксильним групам. В ІЧ-спектрах модифікованих МФ полімерів спостерігається також збільшення числа і інтенсивності смуг поглинання в області $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, які рівною мірою відповідають тріазиновим і бензольним кільцям.

У таблиці 3 наведені основні фізичні показники модифікованих МФ полімерів, з яких видно, що з підвищенням вмісту модифікаторів знижується густина і водопоглинання зразків.

Таблиця 3 – Залежність фізичних характеристик МФ полімерів від природи і змісту модифікатора *

МФ полімер	ρ , кг/м ³	W, %	σ_v , МПа	a, кДж/м ²	γ , %	T, %
МФ полімер (вихідний)	1,402	4	50	4,68	73	89
МФ полімер + 0,5 мас. % ДФП	1,415	4,015	70	7,0	75,5	84
МФ полімер + 1 мас. % ДФП	1,4263	3,85	85	7,7	77,3	77
МФ полімер + 2 мас. % ДФП	1,4395	3,5	100	11	82	72
МФ полімер + 0,5 мас. % ТСА	1,3800	3,0	21,2	6,1	68	91
МФ полімер + 1 мас. % ТСА	1,3750	2,7	18,7	5,5	65	90
МФ полімер + 2 мас. % ТСА	1,3700	2,2	15,5	5,9	59	89

* ρ – густина; W – водопоглинання; σ_v – руйнівне навантаження при вигині; a – ударна в'язкість; γ – ступінь зшивання, T – коефіцієнт світлопропускання.

Варто відзначити, що при модифікації толуолсульфамідом спостерігається підвищення коефіцієнта світлопропускання, який досягає максимального значення ($T = 90\%$) при вмісті 1% мас. При цьому об'ємна довжина загасання світла зразків МФ полімерів, модифікованих 1% мас. толуолсульфамідом становить $25\text{--}30\text{ см}$.

Для МФ полімерів, модифікованих дифенілолпропаном, було характерним слабе пожовтіння із збільшенням вмісту модифікатора, що призводило до падіння коефіцієнта світлопропускання зразків на їх основі до $72\text{--}84\%$.

Висновки. Таким чином, проведені дослідження фізико-хімічних закономірностей процесу отримання формальдегідних полімерів з підвищеними спектрально-люмінесцентними характеристиками. Досліджено фізико-хімічні закономірності процесу отримання МФ полімерів, модифікованих ароматичними сполуками: дифенілолпропаном і толуолсульфамідом. Показано, що модифікація меламіно-формальдегідних полімерів толуолсульфамідом при його вмісті 1% мас. дозволяє отримати прозорий полімерний матеріал з коефіцієнтом світлопропускання 90% і $VAL\ 20\text{--}25\text{ см}$.

Література

1. Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д. Прозорі меламіноальдегідні полімери для виготовлення пластмасових сцинтиляторів. Дослідження процесу // Хімічна промисловість України.– Київ:ВАТ«Укрхімпроект».–2006.– №4. с. 5–7.

2. Лебедев В.В., Авраменко В.Л. Меламіноформальдегідні смоли. Дослідження впливу гідроксилвмісних модифікаторів // Хімічна промисловість України.– Київ:ВАТ«Укрхімпроект».– 2007.– №2.– с. 48–51.

3. Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Суrow Ю.Н. Исследование меламинаформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники методами ИК- и УФ-спектроскопии // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна.– Харків.– 2007.– №770.– Вип. 15(38).– с. 225–231.

Bibliography (transliterated)

1. Avramenko V.L., Lebedev V.V., Senchishin V.G., Tic'ka V.D. Prozori melami-noal'degidni polimeri dlja vigotovlennja plastmasovih scintiljatoriv. Doslidzhennja procesu Himichna promislovist' Ukraïni.– Kiïv:VAT«Ukrhimproekt».–2006.– #4. p. 5–7.

2. Lebedev V.V., Avramenko V.L. Melaminoformal'degidni smoli. Doslidzhennja vplivu gidroksilvmisnih modifikatoriv Himichna promislovist' Ukraïni.– Kiïv:VAT«Ukrhimproekt».– 2007.– #2.– p. 48–51.

3. Lebedev V.V., Avramenko V.L., Surov Ju.N. Issledovanie melaminoformal'degidnyh polimerov dlja scintilljacionnoj tehniki metodami IK- i UF-spektroskopii Visnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu im. V.N. Karazina.–Harkiv.– 2007.– #770.– Vip. 15(38).– p. 225–231.

УДК 678.652: 543.2

Лебедев В.В., Кулинич П.В.

**ПРОЗРАЧНЫЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ**

В данной работе проведены исследования по синтезу модифицированных меламино-формальдегидных олигомеров высокой прозрачности и светочувствительными свойствами. Показано, что модификация толуолсульфамидом позволяет получить полимеры с коэффициентом светопропускания порядка 90 % и BAL 20–25 см.

Lebedev V.V., Kulinich P.V.

**TRANSPARENT LIGHT-SENSITIVE POLYMER MATERIALS BASED
ON MODIFIED MELAMINE-FORMALDEHYDE OLIGOMERS**

In this paper we studied the synthesis of modified melamine-formaldehyde oligomers of high transparency and light-sensitive properties. It is shown that the modification of toluol-sulfamide allows polymers with light transmission of 90 % and BAL 20–25 cm.

УДК 678.5.

Рассоха А.Н.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

С целью снижения загрязнения окружающей среды в технологии получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) и защитных покрытий на их основе находят широкое применения системы без органических растворителей и с высоким содержанием нелетучих компонентов, находящихся в жидком состоянии. Этим определяется актуальность изучения реологических свойств и структуры жидких реакционно-способных олигомеров (РСО). Проблема регулирования реологических свойств таких материалов приобретает особое значение. Оптимальные реологические свойства могут быть обусловлены правильным выбором компонентов системы, рациональным сочетанием ингредиентов, обеспечивающих удовлетворительные технологические параметры (текучесть, жизнеспособность) с сохранением комплекса эксплуатационных свойств (защитные характеристики, стабильность адгезионно-прочностных показателей во времени и др.). Использование фурфуролацетонного мономера ФАМ, обладающего низкой вязкостью, в качестве активного разбавителя эпоксидных систем обеспечивает целенаправленное регулирование реологических свойств системы при сохранении стабильности фурано-эпоксидной композиции, что позволяет наносить ее на защищаемую поверхность современными техническими средствами.

Представляло интерес исследовать влияние природы фурано-эпоксидных реакционно-способных олигомеров на комплекс их реологических свойств.

Объектом исследования выбраны фурано-эпоксидные реакционно-способные олигомеры, содержащие фурфуролацетонный мономер ФАМ, эпоксидиановые олигомеры марок ЭД-20, ЭД-16 и др., а также другие эпоксидные олигомеры.

Реологические исследования проводили на ротационном реовискозиметре «Рео-тест-2» в широком диапазоне скоростей сдвига.

При структурировании таких систем активный разбавитель принимает участие в химическом процессе реакций отверждения РСО и остается в составе защитного покрытия.

Проведен термодинамический анализ процесса совмещения фуранового и эпоксидного компонента РСО и доказано образование термодинамически устойчивых однородных систем.

Реологический аспект анализа процесса совмещения ингредиентов фурано-эпоксидных реакционно-способных олигомеров типа ФАЭД основан на использовании полуэмпирического уравнения непрерывности фаз фуранового и эпоксидного компонентов:

$$\frac{\eta_1 \cdot \varphi_2}{\eta_2 \cdot \varphi_1} = 1$$

где η_1 и η_2 – вязкость мономера ФАМ и эпоксидного олигомера (ЭО) соответственно; φ_1 и φ_2 – объемное содержание ФАМ и ЭО.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные о соотношении ингредиентов ФАЭД, при котором наблюдается образование непрерывной регулярной структуры (при невысоких скоростях сдвига).

Таблица 1 – Параметры, характеризующие непрерывность фаз

ЭО	Содержание (об. %) фаз при температуре (°C)				
	25	40	50	60	70
ЭД-16	$\frac{0,01}{99,99}$	$\frac{0,16}{99,84}$	$\frac{0,54}{99,46}$	$\frac{1,12}{98,88}$	$\frac{2,05}{97,95}$
ЭД-20	$\frac{0,47}{99,53}$	$\frac{2,84}{97,16}$	$\frac{4,80}{95,20}$	$\frac{8,95}{91,05}$	$\frac{14,54}{85,46}$
ЭД-22	$\frac{1,18}{98,82}$	$\frac{5,16}{94,84}$	$\frac{12,34}{87,66}$	$\frac{15,90}{84,10}$	$\frac{20,50}{79,50}$
УП-63	$\frac{0,47}{99,53}$	–	$\frac{0,72}{99,28}$	–	–

Примечание: числитель – содержание ФАМ, знаменатель – ЭО

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в ФАЭД в широком диапазоне соотношений наблюдается состояние, когда обе фазы являются непрерывными – состояние двойной фазовой непрерывности (ДФН). Структура системы с ДФН образуется в пределах определенного интервала концентраций ФАМ и ЭО инверсии фаз. Концентрацию обращения (инверсии) фаз φ_{21} (табл. 2) рассматривается как центр области обращения фаз и в случае смешения ингредиентов при невысоких скоростях сдвига ее можно оценить из соотношения:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cong \frac{\eta_1}{\eta_2} \cong \lambda \text{ или } \varphi_{21} = \frac{1}{1 - \lambda}$$

Таблица 2 – Концентрация обращения фаз для фурано-эпоксидных РСО

РСО	φ_{21} (об. %) при температуре (°C)				
	25	40	50	60	70
ФАМ + ЭД-16	1,0001	1,0022	1,0051	1,0112	1,0226
ФАМ + ЭД-20	1,0052	1,0301	1,0531	1,1090	1,2039
ФАМ + ЭД-22	1,0121	1,0575	1,1638	1,231	1,3475
ФАМ + УП-63	1,0047	–	1,0073	–	–

Структуру данной системы, в которой обе фазы непрерывны, можно представить в виде двух трехмерных флуктуационных сеток. При этом компонент, занимающий больший объем (эпоксидный олигомер) играет роль непрерывной фазы, а компонент с меньшей вязкостью (мономер ФАМ) стремится «захватить» более вязкий ингредиент системы, так как это приводит к снижению скорости диссипации энергии. Стабильность флуктуационных сеток определяется вязкостью системы. Вследствие высокой вязкости реакционной системы (например, смесь ЭД-16 и ФАМ при 25 °C) броуновское движение структурных единиц системы (молекул, ассоциатов, кластеров) затруднено и структура определяется преимущественно интенсивностью смешения. С увеличением температуры (особенно для ФАМ и ЭО, сильно различающихся по энергиям активации вязкого течения) стабильность флуктуационной сетки во времени существенно снижается.

Аналогичная тенденция наблюдается и в случае использования в качестве фуранового компонента системы – фурфуролацетонового мономера ФА (табл. 3).

Таблица 3 – Параметры инверсии фаз для систем ФА + ЭО (25 °С)

Параметр	ФА+ЭД-22	ФА+ЭД-20	ФА+ЭД-22	ФА+УП-63
φ_2 , об. %	97,92	99,17	99,98	99,17
φ_{21} , об. %	1,0212	1,0084	1,0002	1,0008

Были изучены реологические свойства фурано-эпоксидных олигомеров на основе мономера ФАМ и эпоксидиановых олигомеров ЭД-16 ЭД-20, ЭД-22 в широком концентрационном диапазоне: мольное соотношение ФАМ: ЭО в изученном диапазоне изменяется от 0,019 до 0,552. На рис. 1 представлены графики зависимостей динамической вязкости исследованных систем (ФАМ + ЭД-16; ФАМ + ЭД-20; ФАМ + ЭД-22; ФАМ + УП-63) от содержания эпоксидного олигомера, а на рис. 2. зависимость вязкости ФАМ + ЭД-20 от концентрации ЭО в логарифмических координатах.

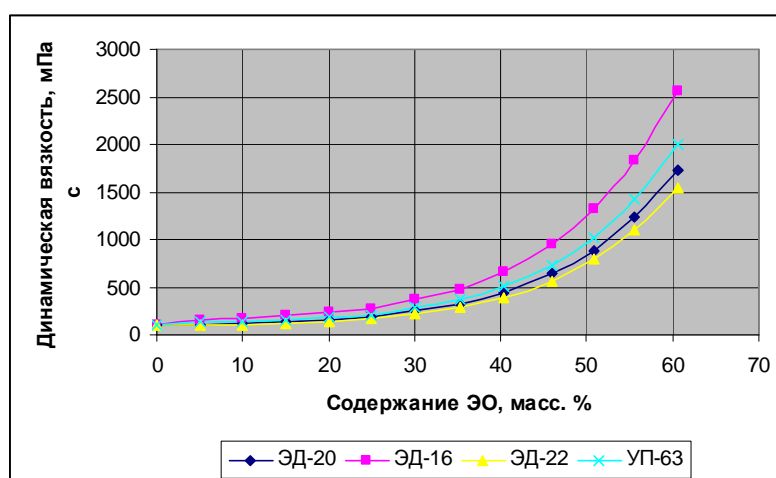


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости РСО от содержания ЭО

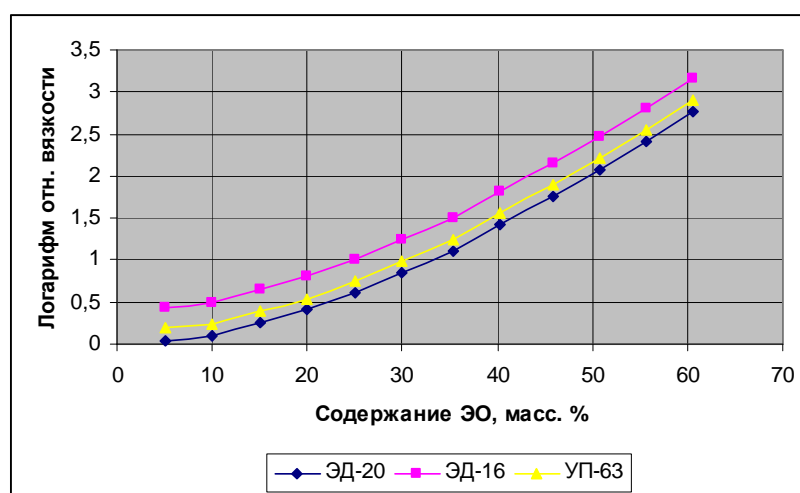


Рисунок 2 – Зависимость относительной вязкости системы от концентрации ЭО в полулогарифмических координатах

Как видно из рис. 1, увеличение содержание ЭО в фурано-эпоксидных РСО приводит к существенному повышению вязкости системы. Причем концентрационная за-

висимость вязкости системы в полулогарифмических координатах с достаточной степенью точности аппроксимируется двумя пересекающимися прямыми, точка пересечения которых соответствует критической концентрации образования ассоциатов $C_{кр}$, формирующих в свою очередь трехмерную флуктуационную сетку с временными контактами. Для рассматриваемых систем $C_{кр}$ составляет: ФАМ + ЭД-20 – 35 масс. %; ФАМ + ЭД-16 – 22 масс. %; ФАМ + УП-63 – 33 масс. % ЭО.

Эпоксидиановые олигомеры за счет концевых оксирановых групп и гидроксильных групп, входящих в повторяющееся звено и концевые фрагменты, склонны к различным межмолекулярным взаимодействиям, что приводит к образованию ассоциативных комплексов. Введение в ЭО активного разбавителя (ФАМ), способного вступать в межмолекулярные взаимодействия с образованием комплексов с водородной связью, приводит к разрушению ассоциативных структур молекул ЭО с образованием совместных структур, для которых характерны значительно более низкие уровни вязкости. Причем при $C_{кр}$ (для систем ФАМ + ЭД-20; ФАМ + ЭД-16; ФАМ + УП-63), вероятно, полностью разрушаются ассоциаты, состоящие из молекул ЭО, и образуются новые ассоциаты из молекул ЭО и фуранового компонента. Критическая концентрация образования трехмерной флуктуационной сетки соответствует мольному соотношению, например, для системы ФАМ : ЭД-20 = 0,66.

Скорость изменения вязкости системы ($d\eta_{омн}/dc$, 1/ %) с увеличением концентрации ЭД-20 возрастает монотонно (рис. 3), без сингулярных точек и экстремумов, что также свидетельствует о плавном процессе перестройки структуры системы с ростом содержания ЭО (c , масс. %).

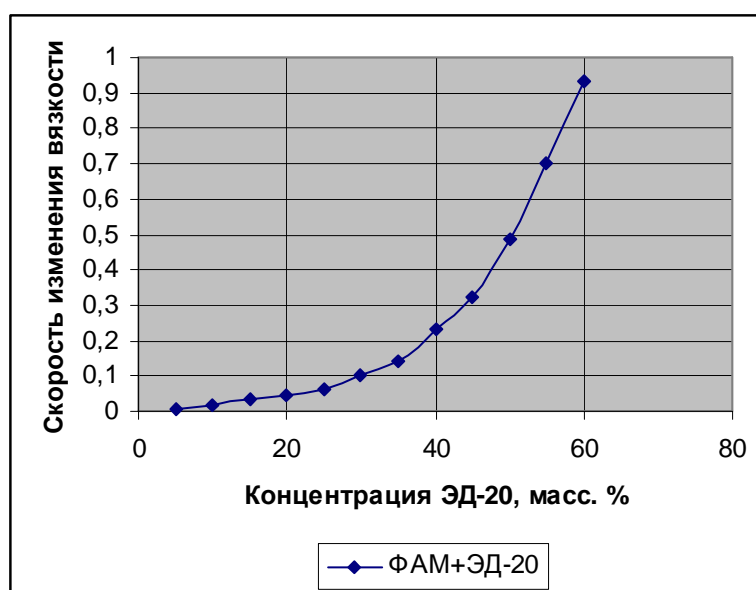


Рисунок 3 – Скорость изменения вязкости в диапазоне концентраций ЭО

Значительный интерес в структурной организации ФАЭД представляет ассоциативное поведение надмолекулярных образований (ассоциатов, кластеров). Надмолекулярные образования оказывают существенное влияние на параметры технологического процесса формирования покрытий и качество этих защитных систем.

Наличие структурообразующих элементов (ассоциатов, кластеров) в ФАЭД по данным реологических исследований может быть доказано косвенным образом в ре-

зультате аналізу експеримента, позволяющего доказать существование и оценить относительное число частиц (молекул) в структурообразующем элементе.

Форма кривых аналогична кривым изменения относительной вязкости растворов разветвленных полимеров и экспериментальные данные хорошо аппроксимируются с помощью соотношения, типичного для полимерных систем: $\ln \eta_{\text{омн}i} = k \cdot \varphi_i \cdot N_i \cdot M$, где k , – константа; φ_i – текущая концентрация ЭО; N_i – количество молекул «мономера» в ассоциате, M – средняя молекулярная масса «мономера», составляющего ассоциат. Под «мономером» следует понимать структурообразующий элемент, состоящий из фурфурилиденацетонов (МФА, ДИФА) и эпоксидного олигомера, взятых в массовом соотношении соответствующего ФАЭД. При $\varphi \rightarrow \varphi_o \approx 0$ $\ln \eta_{\text{омн},o} \approx \varphi_o$, что позволяет оценить относительное количество молекул «мономера» в ассоциате N по отношению к количеству частиц N_o при малых значениях концентраций φ_o по соотношению:

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{\ln \eta_{\text{омн}i}}{\varphi_i}.$$

Изменение относительного числа частиц N_i/N_o в ассоциате в зависимости от концентрации ЭО для системы на основе ФАМ + ЭД-20 представлено на рис. 4.

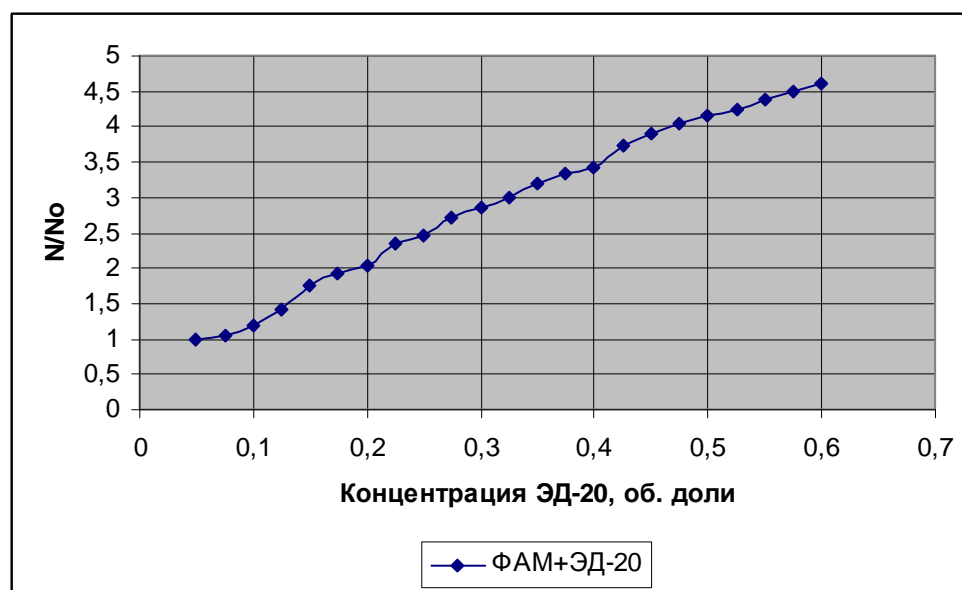


Рисунок 4 – Изменение относительного числа «молекул» в ассоциате от концентрации ЭД-20

Анализ зависимости (рис. 4) показал, что во всем исследованном диапазоне концентраций ЭД-20 в ФАЭД скорость роста агрегатов практически одинакова. Происходит образование большого числа мелких кластеров (с числом «молекул» 2–4), которые внутри системы сохраняют свою индивидуальность, однако кластеризации кластеров не происходит.

Вторые производные зависимости $f(N/N_o) = \varphi_i$ на различных участках зависимости практически равны нулю (рис. 5). Поэтому не представляется возможным утверждать о преобладающей структуре образующихся кластеров (линейный или сферический) – вероятность существования кластеров линейной и сферической формы одинакова.

С увеличением температуры относительное число частиц в ассоциате (кластере) уменьшается (рис. 6), что может быть объяснено диссоциацией комплекса с ростом температуры.

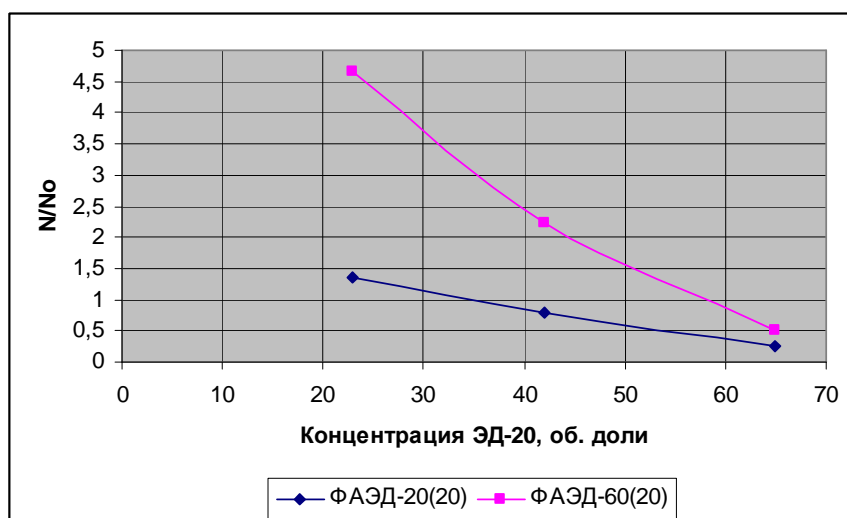


Рисунок 5 – Зависимость относительного числа «молекул» в ассоциате от температуры

На рис. 6 представлены вязкостно-температурные зависимости в координатах $\ln(N/N_0) - 1/T$. Экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются прямой линией, что позволяет, используя соотношение Аррениуса, определить энергию активации процесса агрегации – разрушения кластеров в системе. Для ФАЭД-20(20) в исследованном температурном диапазоне (20–70 °С) она составляет 21,4 кДж/моль, а для ФАЭД-60(20) – 87,9 кДж/моль. Это соответствует энергии дисперсионного взаимодействия надмолекулярных образований – ассоциатов (кластеров). То есть в исследованном интервале температур агрегация «молекул» в кластеры носит непрерывный характер. При этой температуре кластеры разрушаются без видимых элементов дискретности.

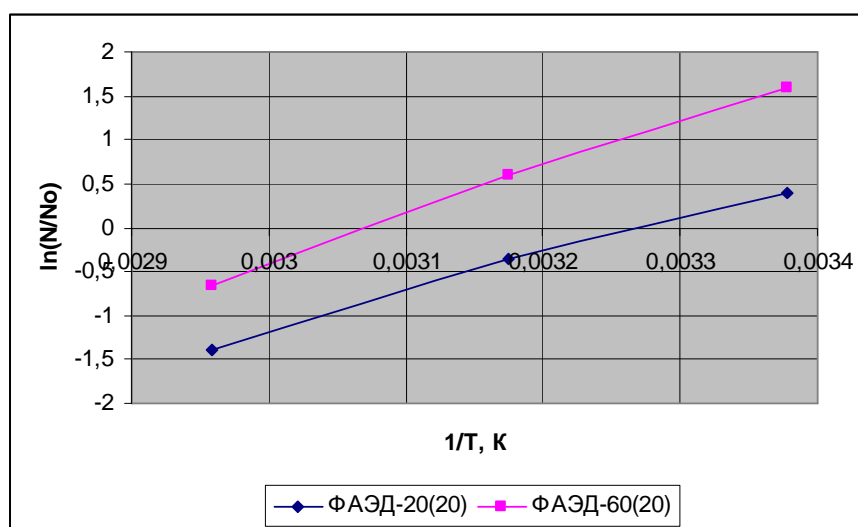


Рисунок 6 – Зависимость относительного числа «молекул» в ассоциате от температуры в аррениусовских координатах

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что агрегация молекул ингредиентов смеси (МФА, ДИФА, ЭО) в надмолекулярные образования происходит в диффузионной области и носит непрерывный (монотонный) характер.

Склонность к ассоциации ингредиентов ФАЭД с образованием кластеров в значительной мере определяется соотношением компонентов и температурой системы. Структурно-механическая прочность системы обуславливает степень упорядочения «молекул» ФАЭД в ассоциатах и ассоциатов между собой, влияя тем самым на вязкость РСО.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить механизм формирования пространственной сетки из структурных элементов ФАЭД. По-видимому, ассоциаты сегрегированны в мицеллярную фазу. С увеличением содержания ЭО в ФАЭД возрастает количество мицеллярных узлов пространственной сетки в единице объема: чем больше концентрация ЭО, тем больше образуется таких узлов и тем выше вязкость ФАЭД. Таким образом, прочность пространственной сетки в значительной мере зависит от числа мицеллярных узлов в единице объема, которое определяется как составом ФАЭД (соотношением ФАМ и ЭО), так и концентрацией ЭО.

Кроме этого, полученные экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются в координатах уравнения Муни ($1/\ln \eta_{\text{они}} - 1/\varphi$) серией пересекающихся прямых линий, что свидетельствует об эффектах кластеризации в фурано-эпоксидных РСО.

Данный факт подтверждается и анализом экспериментальных данных в рамках подхода Муни. Например, для системы ФАМ+ЭД-20, диапазон исследованных концентраций можно разбить на 5 интервалов, в которых экспериментальные точки в координатах уравнения Муни с достаточной степенью точности описываются прямой линией с определенным углом наклона к оси $1/\varphi$. При этом коэффициент Эйнштейна K_{max} , характеризующий форму образующихся структурных элементов, отличается от 2,5 (сферические частицы) и характеризует значительную анизодиметрию кластеров из «молекул» РСО (табл. 4). Максимальная объемная доля кластеров φ_{max} при плотной упаковке структурных элементов существенно зависит от концентрации ЭО: в интервале концентраций ЭД-20 10–15 масс. % наблюдается рыхлая упаковка кластеров ($\varphi_{\text{max}} = 0,213$), а с ростом концентрации ЭО (25 масс. % и выше) плотность упаковки кластеров в системе существенно увеличивается и достигает практически максимального значения упаковки в интервале содержания ЭО 42–60 масс. %.

Таблица 4 – Параметры уравнения Муни для системы ФАМ + ЭД-20

Интервал	Концентрация ЭО, масс. %	K^{-1}	K_{max}	φ_{max} , об.доли
1	5–10	1,128	0,886	0,549
2	10–15	1,884	0,531	0,213
3	15–25	0,826	1,210	0,486
4	25–42	0,597	1,674	0,778
5	42–60	0,418	2,393	0,812

Таким образом, проведенный комплекс исследований реологических свойств фурано-эпоксидных олигомеров позволяет с достаточной степенью точности и достоверности формировать защитные антикоррозионные покрытия оптимальной структуры с высоким уровнем прочностных, технологических и эксплуатационных свойств.

УДК 678.5.

Рассоха О.М.

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ
РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ**

У статті детально розглянуті питання впливу складу фурано-епоксидних олигомерів на їх реологічні властивості. Зроблені висновки щодо структури і властивостей таких систем і можливості формування на їх основі захисних антикорозійних покриттів.

Rassokha A.N.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FURAN-EPOXY REACTIVE OLIGOMERS

In this paper, the influence of furan-epoxy oligomers composition on their rheological properties is considered. The conclusions about the structure and properties of these systems and the forming corrosion protection coatings capabilities on the basis of these systems are described.

УДК 628.34

Альамі Д.А.М., Булавін В.І., Гуріна Г.І.

ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ЛАКОФАРБОВИХ ВИРОБНИЦТВ ВІД ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Вступ. Очищення й утилізація стічних вод є актуальною екологічною проблемою для ряду промислових виробництв як у природоохоронному, так і в техніко-економічних і технологічних аспектах. Застосовувані в даний час методи очищення води часто не забезпечують повноцінне очищення та не задовольняють сучасним екологічним вимогам. На лакофарбових виробництвах формальдегідвмісні стічні води (ФСВ) утворюються головним чином як відхід при виробництві продуктів конденсації фенолу, сечовини або меламіну з формальдегідом.

Фенолоформальдегідні смоли являють собою продукти поліконденсації фенолу з формальдегідом. Сечовино-формальдегідні смоли, модифіковані бутиловим спиртом, використовують для одержання сечовино-алкідних лакофарбових матеріалів. Меламіно-формальдегідні смоли, модифіковані спиртами є основою меламіно-алкідних лаків. Сечовино- і меламіно-формальдегідні лакофарбові матеріали одержують при реакції сечовино- або меламіно-формальдегідних смол з бутиловим спиртом.

ФСВ лакофарбових виробництв являють собою складні багатокомпонентні утворення, забруднені органічними й неорганічними речовинами, які можуть перебувати в розчиненому, колоїдному та грубодисперсному стані й можуть містити масову концентрацію формальдегіду 50–3000 мг/дм³. У табл. 1 наведено дані про кількість стічних вод та кількість формальдегіду, що містяться в них при виробництві лакофарбових матеріалів.

Таблиця 1 – Вміст формальдегіду у стічних водах виробництва лакофарбових матеріалів

Назва продукту	Кількість стічної води на 1 т продукції, м ³	Кількість формальдегіду у стічній воді на 1 т продукту, кг
Смола 241	0,75	57,5
Смола 101К	9	25
Смола К-212-01	0,7	24
Резольна смола	1	8,7

Гранично допустима концентрація (ГДК) формальдегіду у водоймищах рибогосподарського призначення становить 0,25 мг/дм³ [1], тому перед скиданням у каналізацію ФСВ мають бути глибоко очищені.

Для глибокої очистки води від формальдегіду найчастіше застосовують біохімічне окиснення. Цей процес потребує будівництва значних за розмірами та вартістю споруд, тому затрати окупаються тільки за умови обробки значних кількостей води. Для глибокої очистки незначних кількостей стічної води від формальдегіду наразі застосовують доволі нерентабельні методи, засновані на додаванні сильних окисників у систему (пероксид водню, перманганат калію та ін.) або окиснення киснем за умов

підвищеної температури та тиску (значні експлуатаційні затрати). Застосування реагентних методів має такі вади, як значні затрати на транспортування, зберігання та дозування реагентів, не враховуючи зазвичай високу вартість.

У даній роботі авторами запропоновано удосконалену технологію знешкодження ФСВ, засновану на каталітичному окисненні формальдегіду киснем повітря за м'яких умов, що досягається шляхом активації процесу додаванням пероксиду водню.

Огляд існуючих методів знешкодження ФСВ. До традиційних методів очищення стічних вод (СВ) відносять біологічні, хімічні й фізико-хімічні. Біологічній обробці піддають розведені СВ із концентраціями формальдегіду 800–1500 мг/дм³ [2]. Але цей процес непридатний при високих концентраціях формальдегіду, які є токсичними для переробних мікроорганізмів та потребує будівництва значних за розмірами та вартістю споруд. Серед фізико-хімічних і хімічних методів найбільше практичне застосування одержали термічні (спалювання), окисні й сорбційні методи, а також методи конденсації формальдегіду з лужним реагентом. Некаталітичне спалювання застосовне тільки у випадку висококонцентрованих СВ (від 15 % формальдегіду) [3]. При використанні в окисних методах екологічно небезпечних окиснювачів виникає питання про відділення відновленої форми окиснювача від СВ. Застосування багатьох окиснювачів також лімітоване високою вартістю й можливістю утвору вторинних токсичних продуктів взаємодії. Сорбційні методи вільні від вищевказаних недоліків, але ефективні лише у вузькому концентраційному діапазоні (300–400 мг/дм³ формальдегіду) та вимагають регенерації чи утилізації використаного адсорбенту [3, 4].

Більш досконалішими є методи, засновані на каталітичному мокрому окисненні (КМО) [5]. Загальна технологічна схема очистки стічних вод методом КМО виглядає наступним чином [6]. Стічну воду змішують із повітрям, що нагнітають компресором та насосом подають у теплообмінник. У теплообміннику суміш нагрівається за рахунок тепла очищеної води, що відходить. Далі вона поступає у піч для нагрівання до необхідної температури, а далі у реактор, у якому власне й перебігає екзотермічний процес окиснення. Воду та продукти окиснення (пар, газ, зола) із реактора подають у сепаратор, де проходить процес відділення газів від рідини. Газоподібні продукти направляють на утилізацію тепла, а воду та золу – у теплообмінник, у якому вони віддають своє тепло суміші стічної води із повітрям. При достатньо високій концентрації органічних речовин у стічній воді, внаслідок виділення значної кількості теплоти необхідність підігріву води у теплообміннику та печі відпадає, окрім початкового прогріву для пуску. Таким чином, збільшення концентрації органічних домішок у воді підвищує економічну ефективність процесу КМО. Метод каталітичного мокрого окиснення киснем не потребує значних реагентних затрат, але виникають експлуатаційні затрати, пов'язані із використанням апаратури для високого тиску та значні витрати електроенергії на нагрівання води. Тому найбільш економічно привабливим шляхом є зменшення експлуатаційних затрат процесу каталітичного мокрого окиснення киснем. Ця мета може бути досягнута шляхом заміни стисненого кисню повітрям, пониженням тиску та температури процесу, що передбачає застосування ефективного каталізатору.

Удосконалені процеси окиснення (УПО) перебігають при умовах, близьких до нормальних й включають утвор гідроксильних радикалів [7]. Гідроксильні радикали – потужні неселективні окисники, що окиснюють формальдегід до CO₂ і H₂O. У якості окиснювачів в УПО застосовують озон, пероксид водню й кисень, дію яких нерідко по-

єднують із ультрафіолетовим опроміненням, додаванням каталізатора або проведенням у надкритичних умовах. У деяких методах (фотоліз, електрохімічне окиснення, ультразвукові технології) окиснювач утворюється в результаті фізичного впливу на розчин. Значними перевагами методів УПО в порівнянні із традиційними є повне руйнування формальдегіду до нешкідливих CO_2 і H_2O з низькими енергетичними витратами й високим ступенем перетворення [8]. При цьому використовується екологічно безпечні окиснювачі, що не утворюють побічних продуктів і не потребують наступного виділення з розчину, так як можуть бути легко зруйновані.

На сьогоднішній день для очищення стічних вод від формальдегіду досить широко застосовується альдольна конденсація формальдегіду в присутності вапняного молока при температурі 80–95 °С [9]. Кінцевим продуктом конденсації є суміш цукрів. Однак очищення стічних вод від формальдегіду альдольною конденсацією не дозволяє повністю вилучити з води формальдегід і супутні йому сполуки (метанол, мурашину кислоту, смоли і т.д.). Ступінь очищення при використанні даного методу становить близько 80 % для стічних вод середньої концентрації, очищена вода має рН = 9,0–11,0 і ХСК у діапазоні 2000–10000 мг O_2 /дм³. Такі високі показники не дозволяють використовувати оброблену воду в системах оборотного водопостачання чи навіть скидати її у каналізацію без додаткового очищення.

Теоретичне та експериментальне обґрунтування технології. Вибір окисника для очистки стічних вод визначається економічними показниками і залежить від їх кількості, складу та бажаного ступеня очистки. Перевагу віддають реакціям, що не призводять до виникнення небажаних вторинних продуктів. При цьому окисник повинен бути таким, що виключає перехід формальдегіду (ФА) в інші важкоокиснювані форми (уротропін, метанол, низькомолекулярні цукри), оскільки при переході формальдегіду в ці форми, хімічне споживання кисню (ХСК) СВ не змінюється й вода не може вважатися очищеною. Використання перманганату калію, біхромату калію, чи нітрату натрію не є доцільним, так як з'являється необхідність вилучати надлишок окисників та продукти їх відновлення, що теж є небезпечними.

Для прогнозу практичної доцільності використання різних окисників формальдегіду було зіставлено питомі норми витрати по кожному окиснювачу без врахування інших забруднюючих речовин, що можуть міститися у СВ (таблиця 2).

Таблиця 2 – Норми витрати реагентів при окисненні 1 кг формальдегіду, кг/кг

Окисник	Витрати окисника, кг/кг
Cl_2	4,7
NaClO	5,0
CaClO_2	7,4
O_2	1,1
O_3	1,1
H_2O_2	2,3

Аналіз даних таблиці показує, що для окиснення формальдегіду найбільш доцільно використовувати реакції з киснем та озоном, оскільки вони характеризуються

найменшими витратами. Якщо в якості окисників використовувати кисень повітря яке нагнічують компресором, чи озон який можна безпосередньо отримати у озонаторі, то зникає також потреба у закупівлі реагентів. Слід відзначити, що пероксид водню теж характеризується порівняно невеликими питомими витратами.

Каталітичне окиснення забруднювачів киснем повітря протікає по вільнорадикальному ланцюговому механізму [10]. Як правило, у кінетиці вільнорадикальних процесів велике значення має індукційний період – проміжок часу, необхідний для генерації мінімальної початкової кількості вільних радикалів для запуску процесу. Протягом індукційного періоду зміни концентрацій органічних речовин практично не відбувається. З моменту досягнення певної критичної концентрації вільних радикалів починаються швидкі реакції росту ланцюга. Тривалість індукційного періоду залежить від концентрації каталізатора й кисню, температури, кислотності й складу середовища.

Враховуючи вільнорадикальну природу процесу каталітичного мокрого окиснення, ми зважили доцільним використовувати пероксид водню як ініціатор, що дозволяє зменшити індукційний період. Результати проведених експериментів по окисненню формальдегіду киснем повітря у присутності промотованого сріблом мангано-церієвого оксидного каталізатора (МЦОК), показали, що додавання 10 % від стехіометричної кількості пероксиду водню дозволяє усунути індукційний період реакції. Також було помічено значне зменшення часу, необхідного для досягнення необхідного ступеня очищення води від формальдегіду (рис. 1).

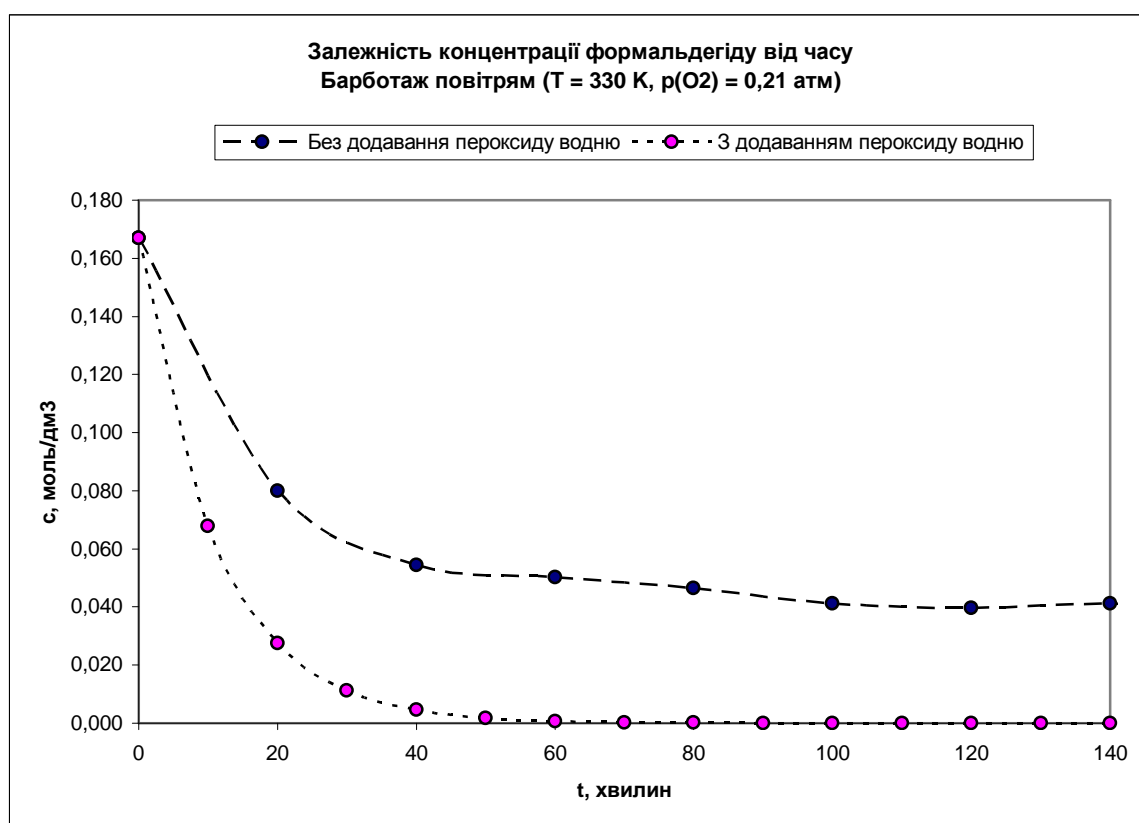
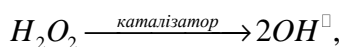


Рисунок 1 – Каталітичне окиснення формальдегіду киснем повітря в умовах наявності та відсутності пероксиду водню

Використання пероксиду водню з одночасним створенням лужного середовища дозволяє ще в більшій мірі прискорити реакцію окиснення формальдегіду. Це поясню-

ється каталітичним розкладанням пероксиду водню в лужному середовищі з утвором гідроксильних радикалів,



які проявляють дуже високу окисну активність.

Таким чином, пероксид водню бере участь у генерації гідроксил-радикалів, після чого ланцюг продовжується на кисні. Ініціювання радикалів відбувається як при каталітичному розкладанні H_2O_2 , так і при розпаді пероксиду водню в лужному середовищі.

У даній роботі вивчена можливість удосконалення процесу каталітичного мокрого окиснення формальдегіду. Процес знешкодження проводився з барботуванням повітря в стічну воду, у яку попередньо було додано певну кількість гідроксиду кальцію (вапна) та пероксиду водню. Для інтенсифікації процесу використовувався МЦОК. Попередні дослідження можливості окиснення формальдегіду в присутності гідроксиду кальцію були здійснені на модельній стічній воді з масовим змістом формальдегіду 0,5 %. Результати експериментів по знешкодженню формальдегідвмісних стічних вод наведені на рис. 2. Масова частка каталізатора в розчині становить 0,05 %, масова частка пероксиду водню – 0,1 %, масова частка вапна – 5 %.

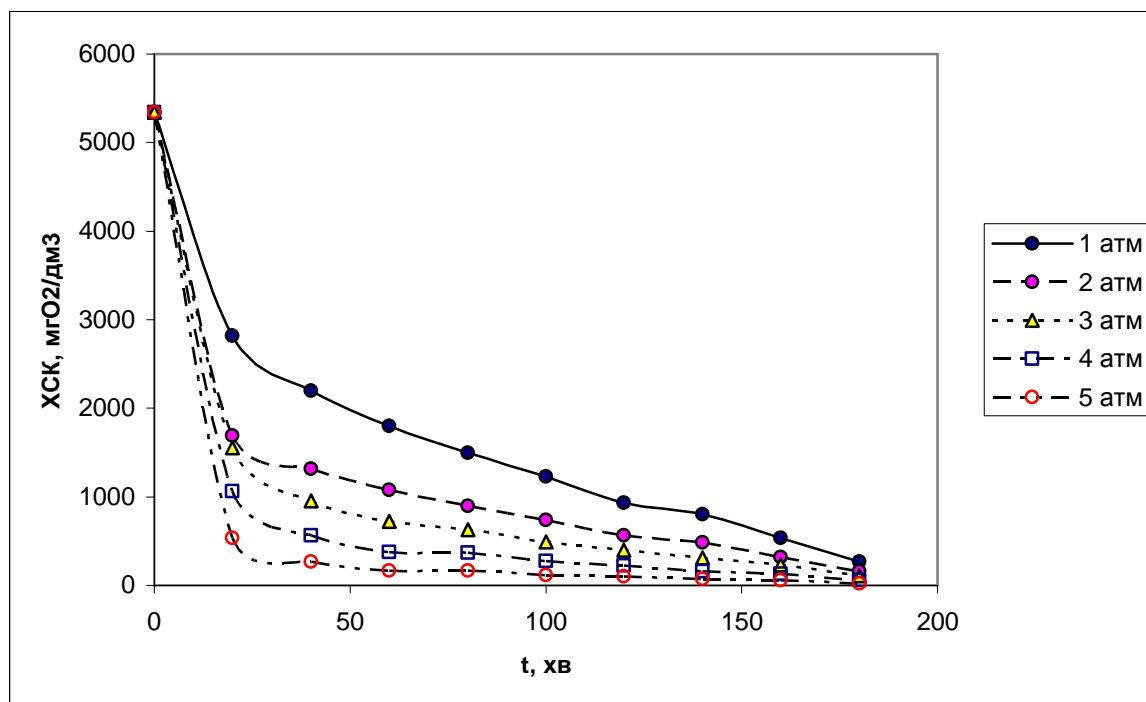


Рисунок 2 – Залежність ХСК ФСВ від часу при температурі 60 °C і різному тиску

З рис. 2 також можна помітити, що підвищення тиску повітря прискорює знешкодження. Для подальшого прояснення впливу тиску на повноту протікання процесу окиснення на діаграмі (рис. 3) наведені дані ХСК знешкоджуваної стічної води залежно від тиску повітря через 3 години від початку експерименту.

При підвищенні тиску повітря до 5 атмосфер (що еквівалентно парціальному тиску кисню в 1 атмосферу) ХСК розчину через 3 години відповідає значенню нижче гра-

нично допустимої концентрації (рис. 3). Таким чином, вода була очищена від органічних забруднювачів. Але у процесі у стічну воду було введено значну кількість вапна, тому виникає проблема видалення вапна із води. Враховуючи, що продування вуглекислого газу через розчин вапна призводить до випадіння осаду карбонату кальцію, який легко відділити від води, було проведено додаткові експерименти з видалення гідроксиду кальцію із розчину. Оскільки карбонат кальцію є гідрофільною речовиною, він може адсорбувати гідрофільний формальдегід із водних розчинів, тому було проведено експерименти з виявлення можливості додаткової очистки води адсорбцією.

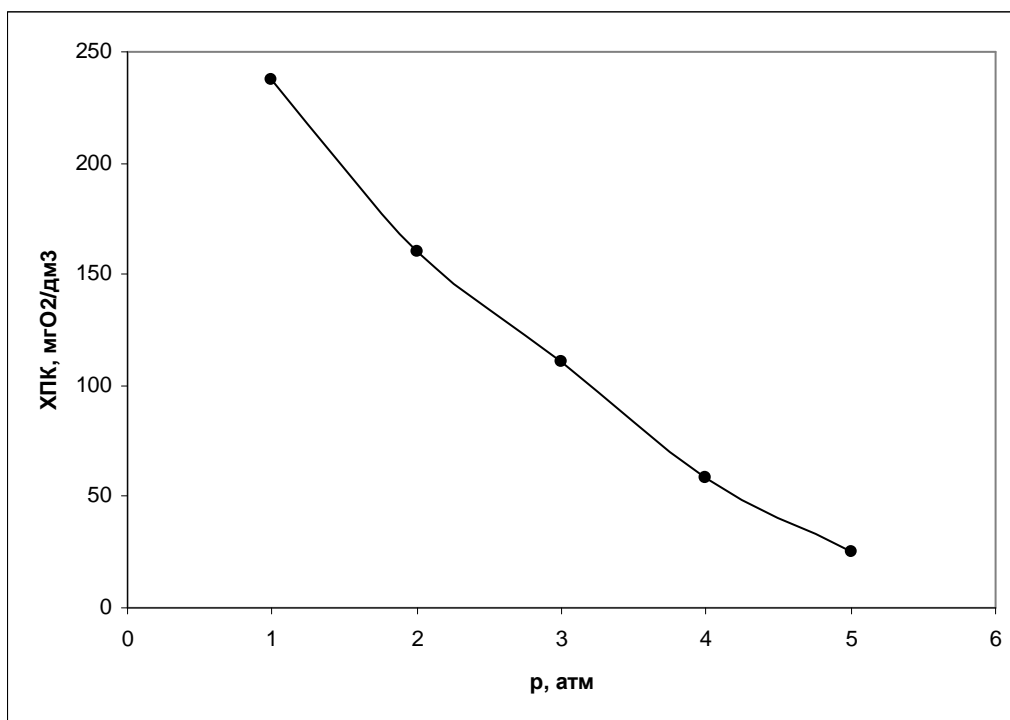


Рисунок 3 – Залежність ХСК ФСВ від тиску повітря

Дослідження адсорбції формальдегіду на природному й синтетичному карбонаті кальцію були здійснені на модельній стічній воді з масовим змістом формальдегіду 0,5 %. Експеримент полягав у додаванні наважки адсорбенту у водяний розчин формальдегіду з періодичним відбором проб для аналізу. Усі досліди здійснювали при температурі 20 °С і постійному інтенсивному перемішуванні. Співвідношення маси розчину до маси адсорбенту для всіх досвідів становить 1/20. Аналіз залишкового формальдегіду здійснювали по стандартній сульфитній методиці. Процес адсорбції вважали завершеним, коли концентрація формальдегіду в розчині переставала змінюватися.

Для дослідження адсорбції формальдегіду на природному карбонаті кальцію використовували попередньо просушену до постійної маси тонкодисперсну крейду. Було встановлено, що в такий спосіб адсорбується 12,5 % формальдегіду з розчину (рис. 4).

Синтетичний карбонат кальцію одержували в такий спосіб. У водяному розчині формальдегіду розчиняли наважку гідроксиду кальцію. Через отриманий розчин барботували вуглекислий газ до повного перетворення гідроксиду кальцію в карбонат. Процес контролювали за значенням рН розчину. Зниження концентрації формальдегіду склало 21,4 % (рис. 4).

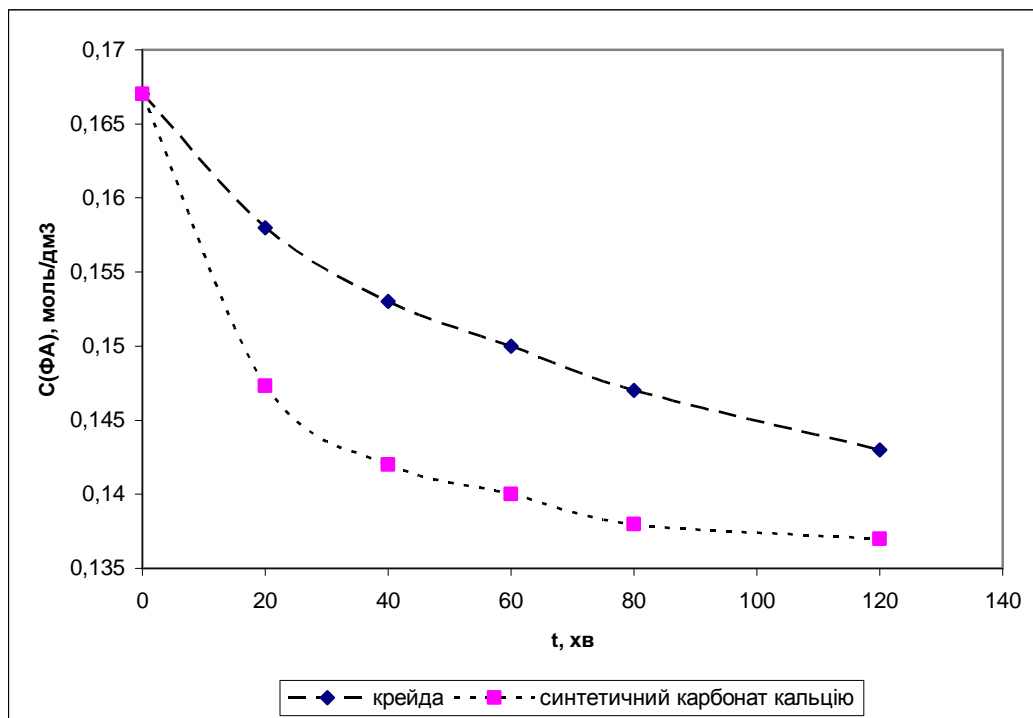


Рисунок 4 – Адсорбція формальдегіду на крейді та синтетичному карбонаті кальцію

При вилученні формальдегіду зі стоків важливе місце приділяється проблемі регенерації або утилізації відпрацьованого сорбенту. Для регенерації нами запропоновано робити прожарювання карбонату кальцію в струмі повітря. При цьому відбувається згоряння адсорбованого формальдегіду й розкладання карбонату кальцію до оксиду, який повертається назад у технологічний процес.

Для вирішення проблеми комплексного використання реагентів та мінімізації енергетичних витрат, авторами запропоновано наступну технологічну схему очистки ФСВ (рис. 5). Стічні води із бака-усереднювача (1) надходять у змішувальний бак (3), де змішується певними кількостями оксиду кальцію, пероксиду водню та каталізатора, що надходять із баків-дозаторів (5), (2) та (6) відповідно. Далі суміш через теплообмінник (7) подається у реактор каталітичного окиснення (8), де під тиском та підвищеною температурою окиснюється киснем повітря, яке нагнітається компресором (15). Із реактора каталітичного окиснення суміш проходить через теплообмінник (7) та надходить до гідроциклону (14), де розділяється на рідку та тверду фракцію. Рідка фракція містить гідроксид кальцію та залишки органічних речовин, а тверда – карбонат кальцію та каталізатор. Каталізатор надходить до реактора регенерації каталізатора (9), де прожарюється при продуванні повітря. Карбонат кальцію далі потрапляє до реактора регенерації оксиду кальцію (11), де прожарюється під потоком повітря. Тверда фракція надходить до сепаратора (12), де розділяється на карбонат кальцію та каталізатор. Рідка фракція далі надходить до реактора насичення вуглекислим газом (13), який разом із повітрям надходить із реактора регенерації оксиду кальцію. У реакторі насичення вуглекислим газом утворюється твердий карбонат кальцію, що відділяється від рідини на гідроциклоні (10) та знову надходить у реактор регенерації оксиду кальцію. Рідина, що виходить із циклону (10) перевіряється на відповідність санітарно-гігієнічним нормам та зливається у каналізацію.

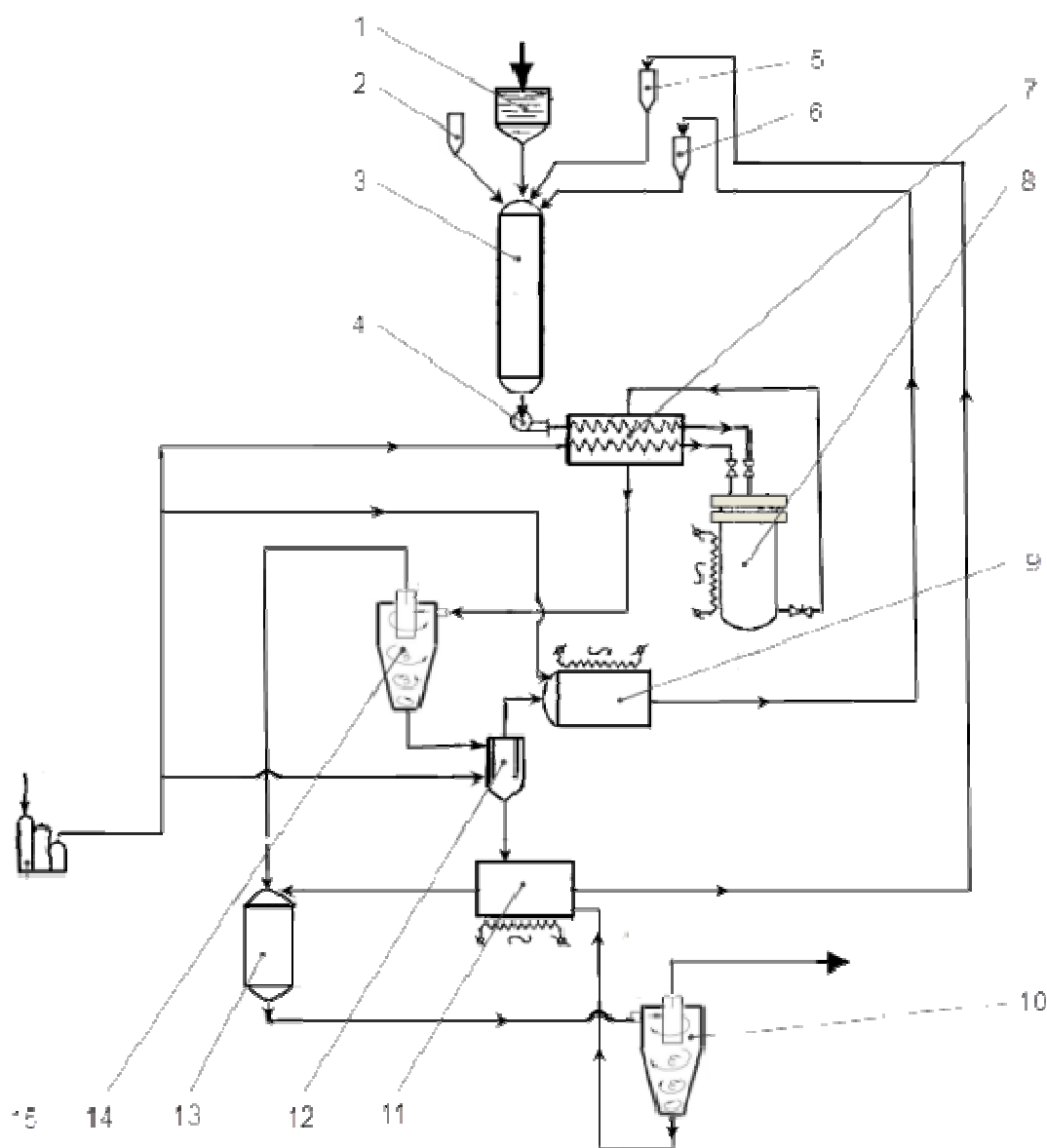


Рисунок 5 – Технологічна схема знешкодження ФСВ

- 1 – бак-усереднювач; 2 – бак-дозатор для пероксиду водню; 3 – змішувальний бак; 4 – насос;
 5 – бак-дозатор для оксиду кальцію; 6 – бак-дозатор для каталізатора; 7 – теплообмінник;
 8 – реактор каталітичного окиснення; 9 – реактор регенерації каталізатора; 10 – гідроциклон;
 11 – реактор регенерації оксиду кальцію; 12 – сепаратор; 13 – реактор насичення вуглекислим газом; 14 – гідроциклон; 15 – компресор

Головним критерієм оцінки ефективності роботи установок знешкодження промислових відходів є вміст токсичних речовин у продуктах, що надходять після процесу знешкодження у атмосферу чи водойми. Кінцевий вміст шкідливих речовин не повинен перевищувати їх ГДК. На практиці ефективність роботи апаратів знешкодження визначають за формулами, що зазвичай використовують для оцінки ефективності технологічних процесів, а саме

$$\eta = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100, \quad (1)$$

де C_n та C_k – початкова та кінцева концентрації контрольованої речовини.

Так як кінцева концентрація речовини сама собою не визначає небезпечність продуктів, ефективність систем знешкодження відходів виражають через коефіцієнт санітарної ефективності

$$\eta_c = \frac{\eta}{B}, \quad (2)$$

де B – критерій небезпечності, що визначається як відношення кінцевої концентрації шкідливої речовини до значення його гранично допустимої концентрації [6].

Тоді залежність коефіцієнту санітарної ефективності від часу перебування реагентів у барботажному реакторі окиснення формальдегіду виражається рівнянням

$$\eta_c = \frac{8,3 \cdot 10^{-6} (C_0 - C_t)}{C_0 C_t} \cdot 100, \quad (3)$$

де коефіцієнт $8,3 \cdot 10^{-6}$ відповідає значенню ГДК формальдегіду, вираженому у молярній шкалі. Графічний результат розрахунку коефіцієнту санітарної ефективності за експериментальними даними наведено на рис. 6.

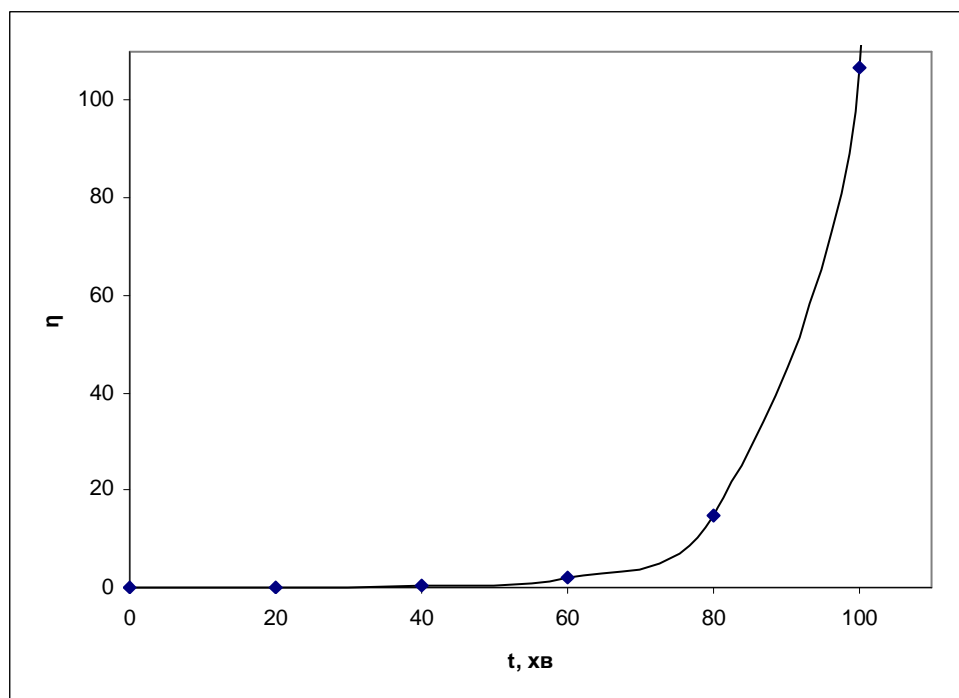


Рисунок 6 – Залежність коефіцієнту санітарної ефективності від часу перебування реагентів у барботажному реакторі

Таким чином, 100 хвилин є достатнім часом реакції, що забезпечує повну санітарну ефективність методу.

Розроблена технологія має ряд переваг:

- забезпечення очищення до необхідного ступеня чистоти (з можливістю повторення циклу «адсорбція – регенерація»);
- зниження споживання вихідної сировини за рахунок повернення оксиду кальцію в процес;
- система екологічно чиста й не завдає шкоди навколишньому середовищу;
- виключена стадія нейтралізації лужних стоків від надлишкового гідроксиду кальцію, що знижує витрати на закупівлю реагенту;
- схема дозволяє провести реконструкцію існуючих виробництв на малих площах, забезпечити екологічність і виробничу безпеку.

Висновки. У даній роботі вивчена можливість удосконалення процесу каталітичного мокрогено окиснення формальдегіду. Встановлено, що додавання вапна та пероксиду водню дозволяє у значній мірі прискорити процес знешкодження стічних вод. Запропоновано технологічну схему ефективного знешкодження стічних вод від формальдегіду. Матеріали досліджень можуть бути покладені в основу проектування промислових установок глибокої очистки стічних вод від формальдегіду.

Позначення. ФСВ – формальдегідвмісні стічні води; СВ – стічні води; ФА – формальдегід; ГДК – гранично допустима концентрація; ХСК – хімічне споживання кисню; КМО – каталітичне мокре окиснення; МЦОК – мангано-церієвий змішаноксидний каталізатор; УПО – удосконалені процеси окиснення.

Література

1. Беспмятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспмятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Moussavi G. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using $O_3/MgO/H_2O_2$ process integrated with the biological treatment / G. Moussavi, A. Yazdanbakhsh, M. Heidarizad // Journal of Hazardous Materials.– 2009.– Vol. 171,– P. 907–913.
3. Bhargava S. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation / S. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – Vol. 45, – P. 1221–1258.
4. Matatov-Meytal Y.I. Catalytic Abatement of Water Pollutants / Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. – Vol. 37, № 2. – P. 309–326.
5. Levec J. Catalytic wet-air oxidation processes: A review / J. Levec, A. Pintar // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 124, – P. 172–184.
6. Термические методы обезвреживания промышленных отходов / Г.П. Беспмятнов – Л.: Химия, 1969. – 111 с.
7. Poyatos J. M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art / J.M. Poyatos, M.M. Muñio, M.C. Almecija et al.] // Water, Air & Soil Pollution. – 2010. – Vol. 205, № 1. – P. 187–204.
8. Guimarães J. R. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes / [J.R. Guimarães, C.R. Turato Farah, M.G. Maniero et al.] // Journal of Environmental Management. – 2012. – Vol. 107. – P. 96–101.

9. Комонова А.А. Очистка производственных сточных вод от формальдегида методом альдольной конденсации / А.А. Комонова, В.С. Пискарева // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 1982. – Т. 6, – С. 20–25.

10. Debellefontaine H. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe / H. Debellefontaine, J.N. Foussard // *Waste Management*. – 2000. – Vol. 20, № 1. – P. 15–25.

Bibliography (transliterated)

1. Bespamjatnov G.P. Predel'no dopustimye koncentracii himicheskikh veshhestv v okruzhajushhej srede G.P. Bespamjatnov, Ju.A. Krotov. – L.: Himija, 1985. – 528 p.

2. Moussavi G. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment G. Moussavi, A. Yazdanbakhsh, M. Heidarizad *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 171, – P. 907–913.

3. Bhargava S. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation S. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 45, – P. 1221–1258.

4. Matatov-Meytal Y.I. Catalytic Abatement of Water Pollutants Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Vol. 37, # 2. – P. 309–326.

5. Levec J. Catalytic wet-air oxidation processes: A review J. Levec, A. Pintar *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 124, – P. 172–184.

6. Termicheskie metody obezvrezhivaniya promyshlennyh othodov G.P. Bespamjatnov – L.: Himija, 1969. – 111 p.

7. Poyatos J. M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija et al.] *Water, Air & Soil Pollution*. – 2010. – Vol. 205, # 1. – P. 187–204.

8. Guimarães J. R. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes [J.R. Guimarães, C.R. Turato Farah, M.G. Maniero et al.] *Journal of Environmental Management*. – 2012. – Vol. 107. – P. 96–101.

9. Komonova A.A. Oчистка proizvodstvennyh stochnyh vod ot formal'degida metodom al'dol'noj kondensacii A.A. Komonova, V.S. Piskareva *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. – 1982. – Т. 6, – p. 20–25.

10. Debellefontaine H. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe H. Debellefontaine, J.N. Foussard *Waste Management*. – 2000. – Vol. 20, # 1. – P. 15–25.

УДК 628.34

Альами Д.А.М., Булавин В.И., Гурина Г.И.

**ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНЫХ
ПРОИЗВОДСТВ ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Усовершенствован процесс каталитического мокрого окисления формальдегида сточных вод кислородом воздуха. Повышение степени очистки достигнуто использованием эффективного катализатора и комбинированным воздействием пероксида водорода и гидроксида кальция на скорость реакции окисления с

дальнейшей адсорбцией остаточного формальдегида на карбонате кальция. Предложена технологическая схема для промышленного внедрения процесса очистки формальдегидсодержащих сточных вод.

Alami D.A.M., Bulavin V.I., Gurina G.I.

**THE TECHNOLOGY OF TREATMENT PAINT AND VARNISH MANUFACTURE
WASTEWATERS FROM FORMALDEHYDE**

The process of catalytic wet air oxidation of formaldehyde was improved. The increasing of purification degree was attained by effective catalyst using and combined action of hydrogen peroxide and calcium hydroxide on reaction rate with further adsorption of residual formaldehyde on calcium carbonate. The process flowsheet for industrial implementation of formaldehyde-containing wastewaters was proposed.

УДК 629.3.053

Зимин Д.Б., Галушка Ю.В.

**СРАВНЕНИЕ ТАНКА «ОПЛОТ» И ТАНКОВ,
НАХОДЯЩИХСЯ НА ВООРУЖЕНИИ АРМИИ УКРАИНЫ,
ПО ЧАСТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ПОВОРОТЛИВОСТИ**

1. Постановка задачи. Механогидравлические приводы управления поворотом танков Т-64, Т-72 и Т-80УД с бортовыми коробками передач (БКП), находящихся на вооружении армии Украины, функционируют таким образом, что по мере отклонения органа управления поворотом (ОУП) происходит включение фрикционных элементов (ФЭ) пониженной передачи БКП отстающего борта, а управление поворотом происходит благодаря управлению режимом буксования ФЭ. Управление режимом буксования обеспечивается регулированием давления трансмиссионного масла в бустерах ФЭ. Порядок включения ФЭ при повороте и регулирование давления в них в зависимости от отклонения ОУП определяются кинематикой привода управления поворотом.

Существуют факторы, не позволяющие реализовать пропорциональную зависимость между отклонением ОУП и радиусом поворота танка. Значительной разницей в величинах коэффициентов трения покоя и буксования ФЭ обусловлен неуправляемый режим буксования сразу за их выключением и переходом в режим буксования. Это проявляется во внезапном резком повороте машины, несмотря на плавное перемещение ОУП. Разница в коэффициентах запаса переключаемых ФЭ, условий и режима движения машины вызывают включение и выключение ФЭ даже на одной передаче при разных давлениях масла в бустерах, а одним и тем же уровням давления соответствуют разные режимы буксования ФЭ. Это проявляется в том, что одним и тем же положениям ОУП отвечают разные отклики машины.

В результате требуется выработка специальных навыков управления, доступных лишь водителям с большим опытом и достаточной тренировкой.

Система автоматизированного управления поворотом танка ОПЛОТ, в которой вместо рычагов управления применён штурвал с датчиком положения, использует тот же способ поворота (включение пониженной передачи в БКП отстающего борта), но при этом за счёт аппаратуры управления и электрогидравлических исполнительных органов обеспечивается поддержание заданных водителем радиусов поворотов.

Таким образом, анализ показателей поворотливости танков, позволяющий определить их узкие места и, следовательно, направления дальнейших работ и исследований, является актуальной и перспективной задачей.

2. Цель и задачи исследования

Целью работы является численная оценка и анализ частных показателей поворотливости танков, находящихся на вооружении армии Украины на основе экспериментальных данных, полученных в процессе их испытаний.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- выполнить анализ полученных результатов;
- определить направления дальнейших исследований в части улучшения поворотливости танков.

3. Объект исследования – ручные механогидравлические и автоматизированная электрогидравлическая системы управления движением танков.

4. Предмет исследования – частные параметры поворотливости танков с механогидрравлическими и автоматизированной электрогидрравлической системой управления движением.

5. Методы исследования. В процессе исследований использовался системный подход при изучении и решении проблемы улучшения характеристик подвижности и управляемости ВГМ за счёт оптимизации параметров поворотливости танков на базе научных положений теоретической механики, теории танка и транспортных гусеничных машин, теории планетарных передач, теории поворота гусеничных машин.

6. Научная новизна полученных результатов заключается в следующем. Получила дальнейшее развитие теория управления подвижностью ВГМ в части решения проблемы улучшения характеристик подвижности и управляемости за счёт оптимизации частных параметров поворотливости.

7. Анализ характеристик поворотливости танков Т-64А, Т-72, Т-80УД с ручными механогидрравлическими и танка «ОПЛОТ» с автоматизированной электрогидрравлической системами управления поворотом

7.1. Коэффициент использования величины перемещения органа управления поворотом танка

Зависимость радиусов поворотов танков от величины перемещения ОУП отображается на диаграмме поворотливости. Диаграмма поворотливости строится на экспериментальных данных и позволяет оценить характер следящих свойств системы управления поворотом и величину перемещения ОУП, где имеется возможность регулирования радиуса поворота. На диаграмме поворотливости (рисунок 1) изображены, для удобства восприятия, зависимости радиусов поворотов от перемещения ОУП для первых и четвертых передач. На остальных передачах характер указанных зависимостей аналогичен четвёртым передачам.

Количественным критерием оценки диаграммы поворотливости является коэффициент использования величины перемещения ОУП, обеспечивающего регулирование радиуса поворота – K_{oy} :

$$K_{oy} = \frac{S_p}{S_{max}}, \quad (1)$$

где S_p – величина перемещения ОУП, обеспечивающая регулирование радиуса поворота; S_{max} – максимальная величина перемещения ОУП.

На основании диаграммы поворотливости определяются по формуле (1) коэффициенты использования величины перемещения ОУП танков K_{oy} (представлены в таблице 1).

Таблица 1

	Т-64А	Т-72	Т-80УД	«ОПЛОТ»
Коэффициент использования величины перемещения ОУП, K_{oy}	0,39	0,34	0,40	0,85

Анализируя диаграмму поворотливости, можно сделать вывод, что коэффициенты использования величины перемещения ОУП у танков с механогидрравлическими

приводами управління трансміссіями – Т-64А, Т-72, Т-80УД приблизно однакові. Ісключення складає танк «ОПЛОТ», у якого коефіцієнт використання величини переміщення ОУП більше, ніж вдвоє перевищує K_{ou} порівнюваних танків. Для визначення причин склалася ситуація розглянемо статичні характеристики систем управління поворотом порівнюваних танків.

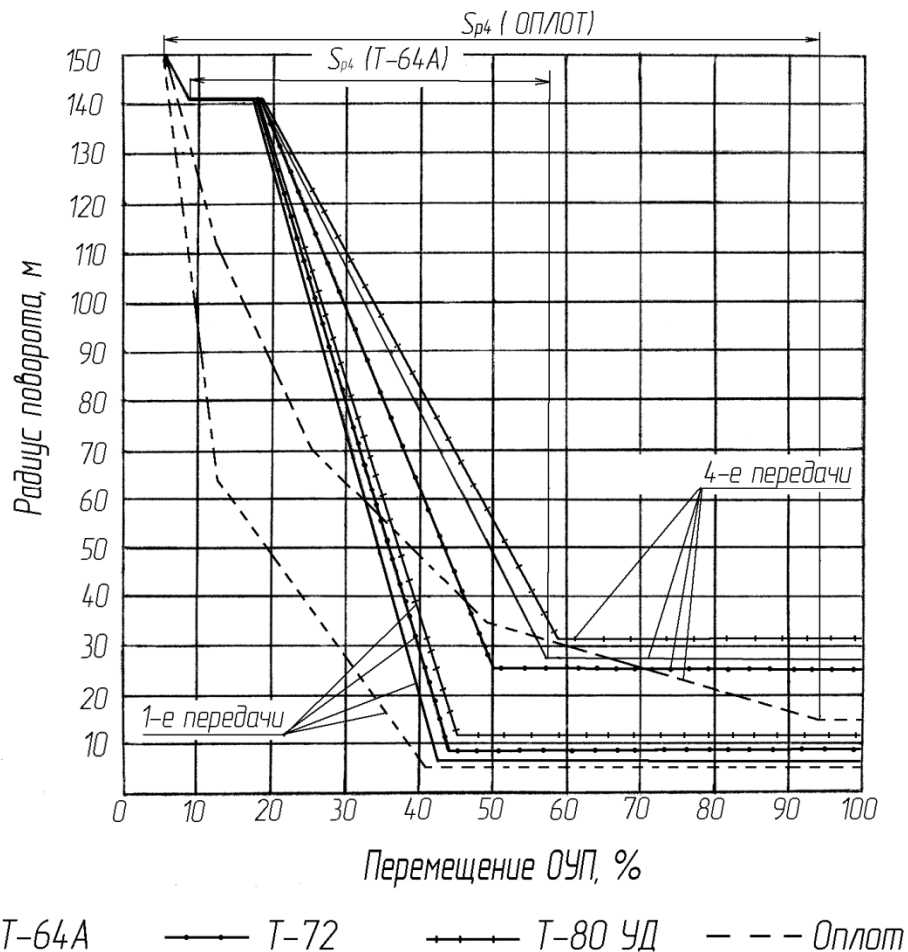


Рисунок 1 – Диаграмма поворотливости

Статическая характеристика, показывающая зависимость давления масла в бустерах БКП от положения ОУП, при очень медленном перемещении последнего (отсюда название), приведена на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, статические характеристики танков Т-64А, Т-72, Т-80УД мало отличаются друг от друга. Участку S_0 соответствует снижение давления масла, подаваемого на управление коробки передач отстающего борта от максимального до нуля. Участку S_0 соответствует прямолинейное движение танков. На участке S_p происходит включение пониженной передачи на отстающем борту (в зоне нулевого давления) и рост давления масла, подаваемого на управление коробки передач отстающего борта от нуля до $\approx 3 \dots 5 \text{ кг/см}^2$ (в большинстве случаев). Участку S_p соответствует регулирование радиуса поворота танков. Причём зоне нулевого давления соответствуют свободные радиусы поворотов.

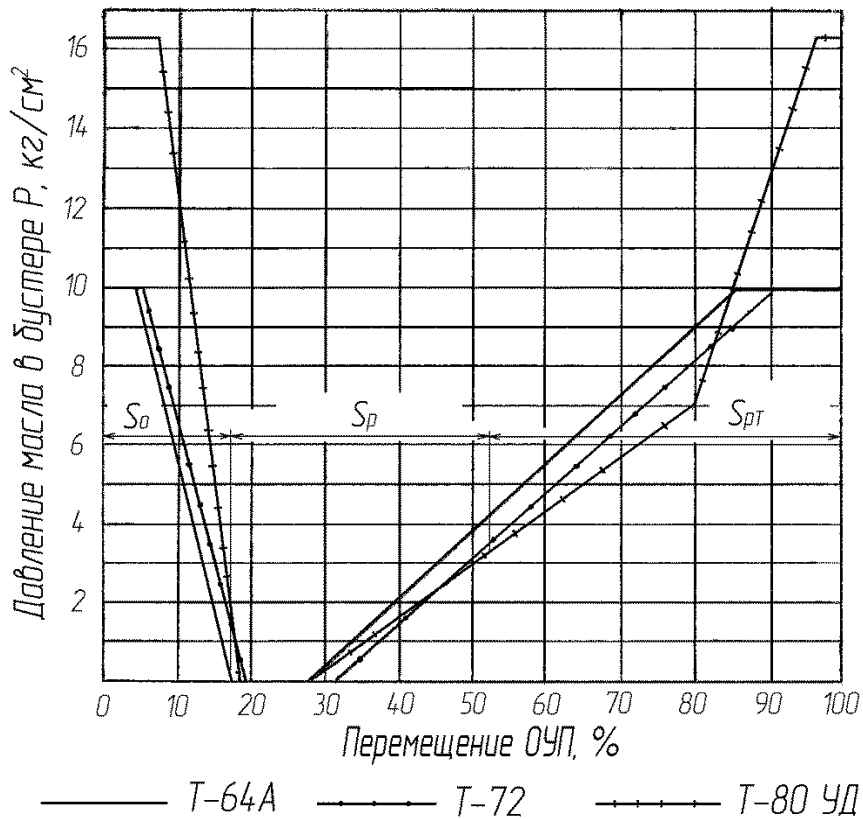


Рисунок 2 – Статическая характеристика давления в бустерах КП

Участку S_{pT} соответствует рост давления масла подаваемого на управление коробки передач отстающего борта от $\approx 3...5$ кг/см² до максимального. Участку S_{pT} соответствует регулирование радиуса поворота танков на первой передаче на тяжелых грунтах (песок, болото). Движение на участке S_{pT} на высших передачах приводит к заносу танка или остановке двигателя.

Статическая характеристика показывает основные недостатки, присущие механо-гидравлическим приводам управления трансмиссиями – большой мёртвый ход (участок S_0), большой участок S_{pT} , используемый редко, и в результате ход ОУП, используемый для регулирования радиуса поворота, составляет всего 34...40 %.

Указанных недостатков лишена автоматизированная система управления трансмиссией танка «ОПЛОТ». Статической характеристики у танка «ОПЛОТ» не существует. Система гидроуправления трансмиссией работает в динамическом режиме. Конкретному углу поворота штурвала, в зависимости от времени, может соответствовать любое давление управления – от нуля до максимального. Зона нечувствительности не превышает 5 % хода ОУП, после чего релейно включается N-1 передача на отстающем борту. Зона нечувствительности необходима в целях безопасности движения, чтобы исключить поворот танка при случайном повороте штурвала. Регулирование давления масла, подаваемого на управление коробки передач отстающего борта, осуществляется аппаратурой управления при помощи электрогидравлических исполнительных органов по программе.

В результате ход ОУП, используемый для регулирования радиуса поворота, достигает 85 %.

7.2. Коэффициент предельной скорости маневрирования танка

Предельная скорость маневрирования это численное значение средней скорости прохождения стандартной змейки без сбивания створов. Это экспериментальные данные, которые позволяют оценить скорость танков при изменении рядности движения. Проверка выполняется на твёрдом грунте, расстояние между створами – 40 метров. При таком расстоянии между створами, максимальные радиусы поворотов теоретической траектории движения, достигают 80-ти метров. При указанных радиусах поворотов, ограничение скорости по заносам 60 км/ч.

Количественным критерием оценки манёвренности танка является коэффициент предельной скорости маневрирования – $K_{пм}$:

$$K_{пм} = \frac{V_{пм}}{V_{max}}, \tag{2}$$

где $V_{пм}$ – предельная скорость маневрирования; V_{max} – максимальная скорость движения.

В таблице 2 приведены предельные скорости маневрирования танков. [1]

Таблица 2

	Т-64А	Т-72	Т-80УД	«ОПЛОТ»
Масса танка, т	38,5	41,0	46,0	52,5
Мощность двигателя, л.с.	700	780	1000	1200
Удельная мощность, л.с./т	18,2	19,0	21,7	22,9
Максимальная расчётная скорость, V_{max} , км/ч	60,5	60,5	65,0	68,8
Предельная скорость маневрирования, $V_{пм}$, км/ч	26	26	Нет данных	32
Коэффициент предельной скорости маневрирования, $K_{пм}$	0,43	0,43	Нет данных	0,47

Из таблицы 2 видно, что предельная скорость маневрирования танка «ОПЛОТ» выше, чем у танков Т-64А и Т-72, но ниже, чем теоретическая. Полученный результат объясняется запаздыванием реакции танка на управляющее воздействие - около 1-й секунды. [1] Водитель вынужден выполнять змейку с меньшими радиусами поворотов, для чего снижает скорость, чтобы избежать заносов. [2, 3]

8. Выводы

Анализируя полученные значения частных характеристик поворотливости, можно сделать следующие выводы:

– система управления поворотом танка «ОПЛОТ» имеет значительное преимущество по коэффициенту использования величины перемещения органа управления поворотом, обеспечивающего регулирование радиуса поворота (см. коэффициент K_{oy} таблица 1), который в два раза больше, чем у сравниваемых танков. Повышается точность и уверенность управления поворотом.

– преимущество танка «ОПЛОТ» по коэффициенту предельной скорости маневрирования, (таблица 2) в сравнении с танками Т-64 и Т-72 выросло незначительно.

Для увеличения предельной скорости маневрирования необходимо повышение быстродействия системы управления движением танка.

Дальнейшие работы и исследования по улучшению характеристик поворотливости танка «ОПЛОТ» должны быть направлены на применение более быстродействующих электрогидравлических исполнительных механизмов БКП и бортовых вычислительных средств.

Литература

1. Отчёт №123 от 16.07.2007 г. «О проведении предварительных испытаний комплексной системы управления движением (КСУД)». Харьков, ХКБМ – 17 с.
2. Акт №157 от 03.07.2002 г. «О результатах испытаний системы управления движением танка 478ДУ5 в автоматическом и ручном режиме» Харьков, ХКБМ – 6 с.
3. Техническая записка №147 от 12.04.2000 г. «Об отработке режима выполнения теста «змейка». Харьков, ХКБМ – 2 с.

Bibliography (transliterated)

1. Otchjot #123 ot 16.07.2007 g. «O provedenii predvaritel'nyh ispytanij kompleksnoj sistemy upravlenija dvizheniem (KSUD)». Har'kov, HKBM – 17 p.
2. Akt #157 ot 03.07.2002 g. «O rezul'tatah ispytanij sistemy upravlenija dvizheniem tanka 478DU5 v avtomaticheskom i ruchnom rezhime» Har'kov, HKBM – 6 p.
3. Tehnicheskaja zapiska #147 ot 12.04.2000 g. «Ob otrabotke rezhima vypolnenija testa «zmejka». Har'kov, HKBM – 2 p.

УДК 629.3.053

Зімін Д.Б., Галушка Ю.В.

ПОРІВНЯННЯ ТАНКА «ОПЛОТ» І ТАНКІВ, ЯКІ ЗНАХОДЯТЬСЯ НА ОЗБРОЄННІ УКРАЇНСЬКОЇ АРМІЇ ПО ЧАСТКОВИМ ПОКАЗНИКАМ КЕРУВАННЯ ПОВОРОТОМ

Проведена чисельна оцінка та аналіз часткових показників керування поворотом танків з ручними механогідравлічними і автоматизованої електрогідравлічної системами керування поворотом.

Zimin D.B., Galushka J.V.

COMPARISON OF TANK “OPLOT” AND THE TANKS BEING IN OPERATIONAL SERVICE OF UKRAINIAN ARMY ON THE BASIS OF PARTICULAR CHARACTERISTICS OF TURNABILITY

Numerical evaluation of particular characteristics of tank turnability with hand-operated mechanical-hydraulic and automatized electrohydraulic control systems has been carried out.

Близнюк О.Н., Клещев Н.Ф., Огурцов А.Н.

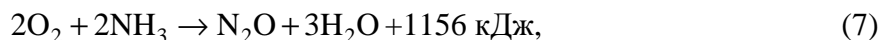
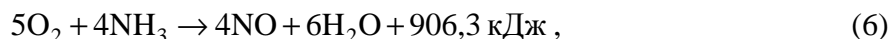
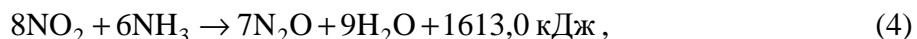
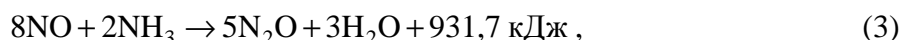
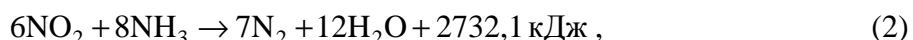
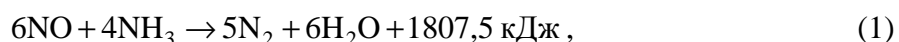
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ N₂O АММИАКОМ. МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Постановка и актуальность задачи. На долю химической промышленности приходится менее 5 % выбросов оксидов азота, но в силу сосредоточенности и непрерывности выбросов наносимый от них вред весьма велик. Из всех известных оксидов азота N₂O оказывает наиболее сильное воздействие на окружающую среду, вызывает парниковый эффект, является в 300 раз более сильным парниковым газом, разрушающе действующим на защитный озоновый слой, по сравнению с CO₂. Негативная роль N₂O в разрушении озонового слоя и создании парникового эффекта наряду с CO₂ и CH₄, инициировали дополнительные исследования в области разработок более эффективных катализаторов процесса селективного восстановления N₂O аммиаком с целью минимизации его содержания в выхлопных газах [1–3].

Наиболее предпочтительным является каталитический способ очистки от закиси азота, характеризующийся низкими энергетическими и материальными затратами.

Экономическая эффективность очистки от NO_x отходящих газов азотно-кислотных установок селективным восстановлением аммиаком определяется количеством газа-восстановителя, а также стоимостью применяемого катализатора. Согласно данным, полученным на агрегате УКЛ-7, содержание N₂O в неочищенном и в очищенном хвостовом газе после реактора низкотемпературной каталитической очистки, почти одинаково, иногда даже выше, чем до очистки, но уменьшается при прохождении газа через экономайзер, так как N₂O разлагается при высоких температурах. Из этого следует, что ни на одном применяемом низкотемпературном катализаторе разложения N₂O не происходит.

При низкотемпературном восстановлении NO_x аммиаком протекают реакции:



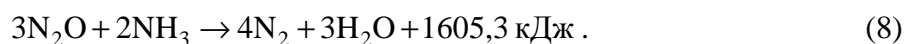
из которых реакции (5–7) протекают в присутствии кислорода.

Термодинамически наиболее вероятны реакции (1) и (2). Но с ростом температуры вероятность протекания реакций (3)–(7) возрастает, а реакций (1) и (2) – уменьшается. Значения изобарно-изотермических потенциалов для перечисленных реакций отрицательны и малы, что указывает на важную роль диффузионных и кинетических факторов в процессе очистки выхлопных газов. При температурах выше 750 °С процесс

протекает в диффузионной области, при низких температурах (до 350 °С) – в кинетической области, при 350–750 °С – в переходной области.

В настоящей работе систематизированы результаты разработки и исследования катализаторов, уменьшающих количество N₂O, после реактора селективной каталитической очистки (PCO).

Результаты и обсуждение. Процесс низкотемпературного восстановления N₂O аммиаком протекает по реакции



Согласно [8], для гетерогенных каталитических реакций с участием N₂ зависимость удельной каталитической активности от теплоты взаимодействия кислорода с катализатором q_s выражается характерной кривой с максимумом вблизи $\Delta H/2$, где ΔH – тепловой эффект катализируемой реакции. Условия оптимума: $(q_s)_{\text{опт.}} = \Delta H/2$. Подбор катализаторов селективного восстановления N₂O аммиаком осуществлялся исходя из предположения, что механизм реакции окисления NH₃ кислородом при низких температурах близок к механизму окисления NH₃ закисью азота. Энергетические характеристики O₂, N₂O, NO приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Энергетические характеристики окислителей

Наименование окислителя	O ₂	NO	N ₂ O
Средний диаметр молекулы, Å	2,98	3,0	1,184
Средняя скорость молекулы, м/с	425,1	439,0	410
Средняя длина свободного пробега молекулы	647	570	520
Среднее число столкновений в секунду, с ⁻¹	6,57·10 ⁹	7,7·10 ⁹	54,5·10 ⁹
Энергия диссоциации, ккал/моль	117,3	121,8	59,0
Межатомное расстояние, Å	1,2076	1,1500	1,128
Энергия связи, кДж	490,78,2	627,6,0	689,5
Энергия ионизации, кДж/моль	1165,24	893,28	531,5

Величины энергии связи кислорода с поверхностью оксидных катализаторов в реакциях восстановления N₂O и NO аммиаком (окисления аммиака оксидами N₂O и NO) и окисления NH₃ кислородом при низких температурах имеют близкие значения. В результате расчета получены следующие значения: $q_s = 150,625$ кДж/моль NO – для реакции (1), $q_s = 267,55$ кДж/моль N₂O – для реакции (8). Следовательно, можно предположить, что оптимальными катализаторами для восстановления NO и N₂O аммиаком должны быть катализаторы с данными или близкими к ним значениями q_s . Полученная зависимость удельной активности катализатора от энергии связи кислорода с поверхностью оксидных катализаторов показана на рис. 1. Точки приведенных оксидов укладываются на вулканообразной кривой A– q_s , поэтому эти катализаторы можно считать однотипными катализаторами восстановления оксидов азота аммиаком.

С увеличением соотношения NH₃ : NO и NH₃ : N₂O (по реакциям (1) и (8)) уменьшается степень использования NH₃, что, в свою очередь, повышает стоимость очистки промышленных отходящих газов от NO и N₂O. При большом избытке NH₃ сверх стехиометрии создаются условия для образования N₂O по реакциям (3), (4) и (7).

В процессе восстановления NO_x аммиаком возможно образование определенно-

го количества N_2O по реакциям (3), (4) и (5), причем в среде, не содержащей O_2 , количество образующейся N_2O значительно меньше, чем в среде, содержащей O_2 . Это позволяет сделать предварительный вывод, что в отходящих газах основное количество N_2O в реакторе каталитической очистки образуется по реакции (7).

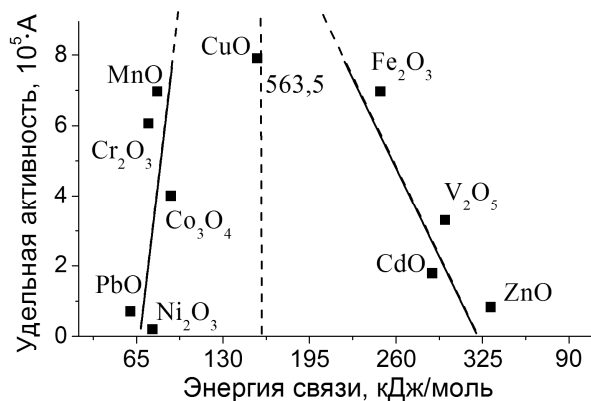


Рисунок 1 – Зависимость удельной каталитической активности A оксидных катализаторов от q_s – энергии связи кислорода с поверхностью [8]

На основе наших предположений о связи каталитической активности оксидов металлов с величинами q_s в реакции восстановления N_2O аммиаком и согласно принципу энергетического соответствия оптимальным катализатором реакции восстановления NO аммиаком является CuO ($q_s \sim 142,8$ кДж/моль), а для реакции восстановления N_2O – оксид железа Fe_2O_3 ($q_s \sim 268,1$ кДж/моль). Активность остальных катализаторов уменьшается с увеличением отклонения от оптимального значения q_s .

Исследования катализаторов проводились при объемной скорости газа $V = 10\,000$ час⁻¹, температуре 250–280 °С, $NH_3 : N_2O = 1,0–1,5$. В качестве катализаторов в процессе восстановления N_2O аммиаком в соответствии с реакцией (8) исследованы: Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Ni_2O_3 , MgO , ZnO , CuO . Исследования проводились при $C(O_2) = 0,1 \div 3,0$ об. %, $C(N_2O) = 0,05 \div 0,06$ об. %, $C(NH_3) = 0,033 \div 0,04$ об. %, $V = 10\,000$ час⁻¹. Катализаторы на основе оксидов готовились осаждением смеси серно-кислых и азотнокислых солей аммиаком с последующим промыванием, высушиванием, прокаливанием и таблетированием при 250–300 °С. Таблетки дробились и просеивались через сито с диаметром отверстий 2 мм. В реактор дозировалось заданное количество N_2O и NH_3 . Газ-носитель азот, содержащий 0,1–0,5 или до 5 об. % O_2 . Дозировка определенного количества N_2O и O_2 производилась добавлением рассчитанного количества N_2O и воздуха в баллон с N_2 . Результаты исследований, приведенные в табл. 2, показывают, что самыми активными в реакции восстановления N_2O аммиаком являются оксиды Co , Fe , V , Mn , Cr и Mg .

Дальнейшие исследования по подбору катализатора восстановления N_2O аммиаком проводили на смешанных контактах, в которых за основу был взят Fe_2O_3 . Поскольку восстановление NO_x контролируется санитарными и природоохранными службами, предстояло установить допустимые интервалы варьирования технологических факторов, обеспечивающих предельно допустимую концентрацию NO_x в выбрасываемых газах, а затем в рамках полученных значений факторов исследовать их влияние на восстановление N_2O . Исследовалось влияние температуры, объемной скорости газа, количества подаваемого NH_3 на восстановление.

Таблиця 2 – Селективність оксидов металлов в реакції восстановления N_2O амміаком

Оксид	T, °C	β_{N_2O}	Оксид	T, °C	β_{N_2O}
Fe_2O_3	250	77,5	ZnO	220	35,0
V_2O_5	240	70,5	CaO	280	42,0
Cr_2O_3	300	64,0	Al_2O_3	250	38,0
MnO_2	180	55,0	TiO_2	250	35,0
Ni_2O_3	320	30,0	ZrO_2	320	35,0
CuO	220	45,0	WO_2	350	57,0
Co_3O_4	200	78,0	MgO	290	67,0

Первоначально был испытан оксидный катализатор состава Fe_2O_3 – 93 масс. %, Cr_2O_3 – 7,0 масс. %. Результаты исследований, приведенные в табл. 3, показывают, что селективность Fe-Cr-O катализатора в реакции восстановления N_2O амміаком в отсутствие O_2 относительно высокая и составляет ~ 85,0% при $T = 523$ – 573 К.

Таблиця 3 – Результаты исследования процесса восстановления оксида азота (I) амміаком на Fe-Cr-O катализаторе

T, К	V, час ⁻¹	β_{N_2O} , %	O_2 , об. %	T, К	V, час ⁻¹	β_{N_2O} , %	O_2 , об. %
470	10 000	84,9	–	470	20 000	82,0	0,5
520	10 000	85,5	–	520	20 000	82,5	0,5
570	10 000	85,0	–	570	20 000	82,5	0,5
620	10 000	84,8	–	620	20 000	80,5	0,5
470	10 000	84,0	0,1	470	30 000	70,0	3,0
520	10 000	85,0	0,1	520	30 000	70,5	3,0
570	10 000	83,7	0,1	570	30 000	70,0	3,0
620	10 000	83,8	0,1	520	30 000	68,5	3,3

С увеличением содержания O_2 в смеси от 0,1 до 3,0 об. % степень восстановления N_2O амміаком уменьшается от ~ 84,0% до ~ 70; оптимальный режим: объемная скорость 10 000 час⁻¹, 520 К, O_2 – 0,1 об. % [4]. Результаты исследований степени восстановления N_2O амміаком на Fe-Cr-O катализаторе в зависимости от содержания Cr_2O_3 при температурах 230, 250, 270°C и составе смеси, об. %: N_2O (0,06), NH_3 (0,04), приведенные на рис. 2(а), показывают, что на катализаторе Fe-Cr-O степень восстановления β_{N_2O} максимальна при содержании 3,5–4,0 масс. % Cr_2O_3 . Поэтому дальнейшие исследования процесса восстановления N_2O амміаком проводили на катализаторе, содержащем Cr_2O_3 3,5 масс. %. С целью дальнейшего повышения селективности Fe-Cr-O в реакции восстановления N_2O амміаком были проведены исследования на системе Fe-Cr-Mg-O.

Катализатор готовили осаждением сернокислого железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ амміаком с добавлением Cr_2O_3 и MgO. Исследования проводились при следующих условиях: NH_3 : N_2O – в соответствии со стехиометрией реакции (8), состав смеси, об. %: N_2O (0,1–0,15), NH_3 (0,07–0,1). Температура поддерживалась 240–280 °C (~270 °C). Определена

зависимость степени восстановления N_2O от содержания добавки MgO (1,0; 2,0; 3,0; 4,0, 5,0 масс. %) при содержании Cr_2O_3 – 3,5 масс. %. Результаты исследований, приведенные на рис. 2, показывают, что при соотношении компонентов меньше или больше стехиометрического на 50 об. %, наряду с восстановлением протекает процесс образования N_2O при 240–290 °С. При дефиците аммиака преобладает образование N_2O во всем диапазоне исследованных температур. Как видно из рис. 2 высокая степень восстановления N_2O аммиаком наблюдается при 250–270 °С и содержании добавки MgO ~ 1,0–1,5 масс. % и Co_3O_4 ~ 2,0–2,5 масс. %. На катализаторе с добавками Mn степень восстановления N_2O аммиаком ниже, чем на катализаторах с добавками Mg . В результате исследования большого количества систем с различным соотношением компонентов была выбрана композиция $Fe-Cr-Co-Mg-O$.

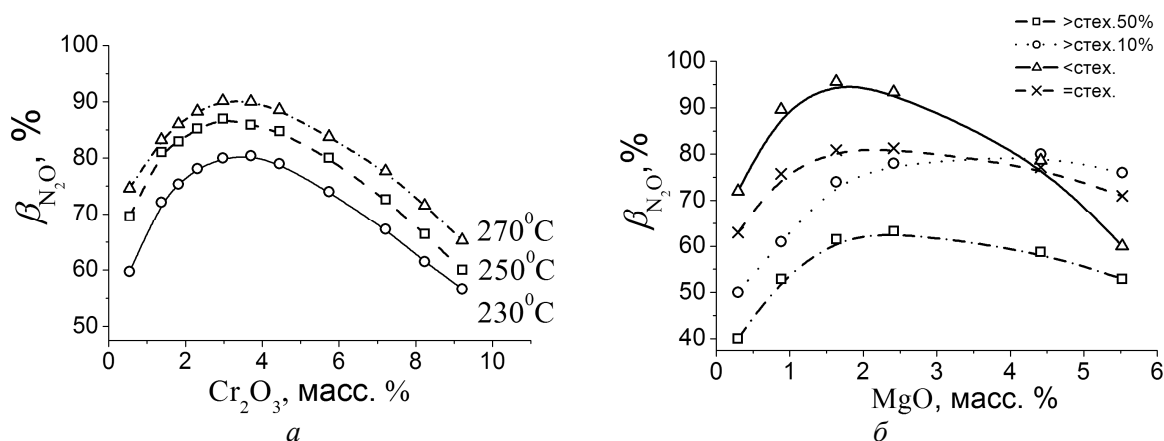


Рисунок 2 – Зависимость степени восстановления β_{N_2O} : а – на $Fe-Cr-O$ катализаторе в зависимости от содержания Cr_2O_3 ; б – на катализаторе $Fe-Cr-Mg-O$ в зависимости от содержания MgO ; $V = 10\ 000\ \text{час}^{-1}$

Блочные катализаторы сотовой структуры (ячеистое строение с параллельными каналами определенной геометрии и с тонкими разделяющими стенками между ними) обладают рядом уникальных свойств: значительная однородность геометрической структуры, максимальное соотношение поверхности к объему, низкое гидравлическое сопротивление, а также высокая механическая прочность и термостабильность. Поэтому были проведены исследования на разработанном, показавшем наибольшую активность и селективность катализаторе $Fe-Cr-Co-Mg-O$, изготовленным в виде блочного сотовой структуры по разработанной технологии. Катализатор испытан в лабораторных условиях – в форме вырезанных под диаметр реактора цилиндров.

Проведены сравнительные испытания селективности промышленного и разработанного катализаторов, которая рассчитывалась следующим образом: $\gamma, (\%) = 100 \cdot ([NO]_{\text{восст.}} - [N_2O]) / [NO]_{\text{восст.}}$, где $[NO]_{\text{восст.}} = [NO]_{\text{нач.}} - [NO]_{\text{кон.}}$. Результаты исследований показали, что селективность разработанного катализатора во всем изученном диапазоне температур выше селективности промышленных катализаторов, причем для промышленных катализаторов концентрация N_2O растет с увеличением содержания ванадия в катализаторе. При 250 °С селективность разработанного катализатора очень высокая, с ростом температуры более 300 °С – понижается. На рис. 3 (а) представлена зависимость степени восстановления N_2O аммиаком от температуры на $Fe-Cr-Co-Mg-O$ катализаторе при различной объемной скорости.

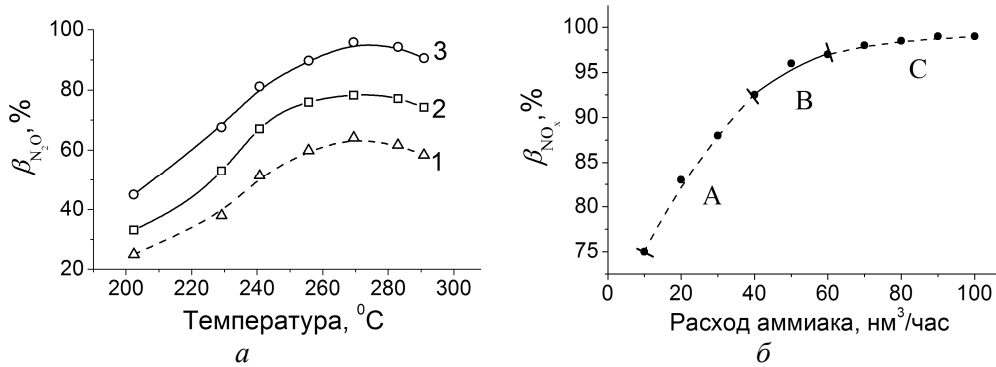


Рисунок 3 – Зависимости: *a* – степени восстановления N_2O от температуры на катализаторе Fe-Cr-Co-Mg-O при объемной скорости, $час^{-1}$: 1 – 20 000, 2 – 15 000, 3 – 10 000; *б* – степени восстановления NO_x от расхода аммиака

Смесь, подаваемая на катализатор, имела следующий состав: об. %: O_2 (2,75); NO (0,12); NH_3 (0,12); N_2O (0,05); N_2 (баланс). Как видно из рис. 3(а), при объемной скорости 10 000 $час^{-1}$ и 270 $^{\circ}C$ на разработанном катализаторе получено $\beta_{N_2O} \sim 95-97 \%$. Объемная скорость в интервале $(9,41-11,2) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ соответствует нагрузке на КА по аммиаку 4950–6250 $nm^3/час$. Это минимально и максимально возможные нагрузки для нормальной работы агрегата.

При недостатке NH_3 суммарная степень восстановления NO_x невысокая, с увеличением $NH_3 : NO_x$ возрастает и при соотношениях 1,2–1,4 достигает 94–97 % при 270 $^{\circ}C$ (рис. 3(б)). Степень очистки 97 % обеспечивает нормы по NO_x (0,005 об. %). Таким образом, нижняя граница дозирования аммиака составляет 50 $nm^3/час$.

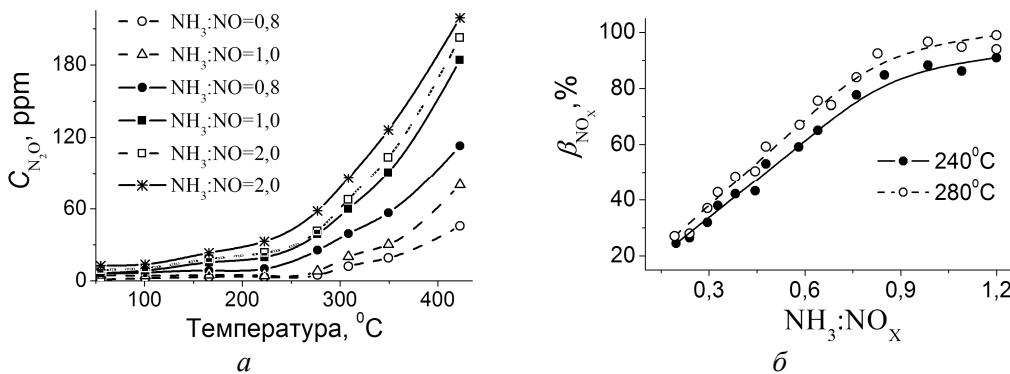


Рисунок 4 – Зависимости: *a* – C_{N_2O} на выходе из реактора на разработанном катализаторе Fe-Cr-Co-Mg-O (---) и АВК-10М катализаторе (—) от температуры; *б* – степени восстановления β_{NO_x} от соотношения $NH_3 : NO_x$ на Fe-Cr-Co-Mg-O катализаторе

Верхняя граница зависит от того, на сколько избыток аммиака прореагирует с кислородом или N_2O . Это необходимо было установить в процессе изучения селективной каталитической очистки по восстановлению N_2O . Результаты исследований зависимости концентрации N_2O на выходе от температуры при различных $NH_3 : NO_x$ (рис. 4) показали, что при оптимальных температуре и $NH_3 : NO_x$ концентрация N_2O на разработанном катализаторе минимальна.

В табл. 4 приведена зависимость изменения концентрации N_2O на входе и выходе из РСО ($\Delta C(N_2O)$) от температуры на разработанном Fe-Cr-Co-Mg-O катализаторе при разном соотношении компонентов в реакционной смеси в соответствии с реакцией

(8). Из представленных данных следует, что при пониженных соотношениях объема аммиака к объему нитрозного газа возможно как восстановление N_2O , так и его образование. При повышенных соотношениях преобладает образование N_2O при всех исследованных температурах по реакции (8). Как видно из табл. 4, минимальное остаточное содержание N_2O наблюдается при 250–300 °С, что указывает на то, что разработанный катализатор проявляет высокую селективность в процессе восстановления NO и N_2O аммиаком. При пониженных дозировках NH_3 возможно как восстановление N_2O , так и его образование, а при дозировках аммиака более стехиометрического ($> 100 \text{ nm}^3/\text{час}$) преобладает образование N_2O при всех исследованных температурах.

Таблица 4 – Зависимость $\Delta C(N_2O)$ в реакторе восстановления NO_x аммиаком от температуры на катализаторе Fe-Cr-Co-Mg-O при разных соотношениях $NH_3 : NO_x$

T, °C	$\Delta C(N_2O)$		
	$NH_3 : NO_x < \text{стехиом.}$	$NH_3 : NO_x > \text{стехиом.}$	$NH_3 : NO_x = \text{стехиом.}$
235	-0,02499	-0,01541	0,015
240	-0,02069	-0,00875	0,017
250	-0,01241	0,008	0,024
255	-0,00859	0,017	0,027
260	-0,00416	0,02385	0,031
265	-0,00315	0,033	0,03433
270	-0,00287	0,03999	0,037
275	-0,00201	0,04872	0,04
280	-0,00099	0,055	0,043
285	0,02	0,06205	0,047
290	0,02427	0,07	0,05

Были проведены исследования процесса восстановления N_2O аммиаком в зависимости от температуры на Fe-Cr-Co-Mg-O катализаторе при различном содержании O_2 , так как выхлопной газ после АК в агрегатах УКЛ-7 содержит от 2,5–2,8 % кислорода. Результаты исследований при содержании O_2 в смеси 0,25–6,0 % (об.), приведенные на рис. 5, показали, что остаточное содержание N_2O в смеси растет медленно до ~350 °С, и начинает резко возрастать при всех исследованных соотношениях и концентрациях кислорода при повышении температуры более 350 °С.

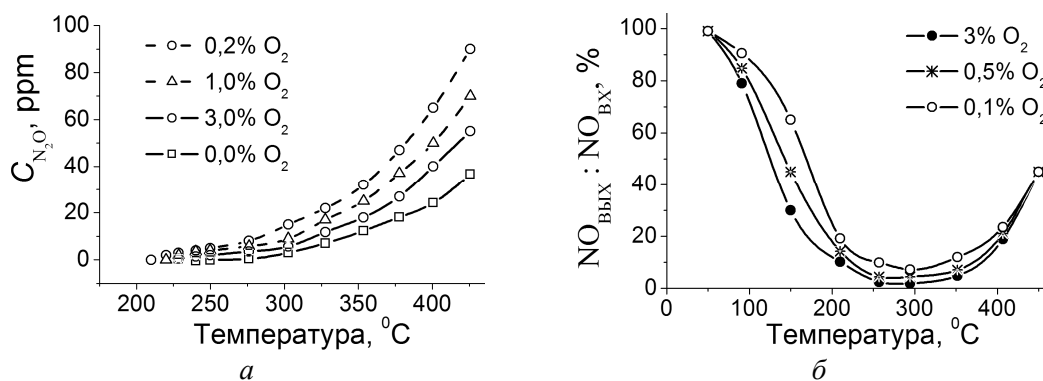


Рисунок 5 – Зависимости: а – остаточного содержания N_2O ; б – $NO_{\text{ВЫХ}}:NO_{\text{ВХ}}$ от температуры на катализаторе Fe-Cr-Co-Mg-O, при различном содержании O_2 , состав смеси, % (об.): NO (0,04), NH_3 (0,04), N_2O (0,01), $V = 10\,000 \text{ час}^{-1}$

Зависимость степени восстановления NO от объемной скорости, приведенная на рис. 6(а), показывает, что β_{NO} уменьшается от 97 % до 60 % с ростом объемной скорости от 7 000 до 64 000 час⁻¹.

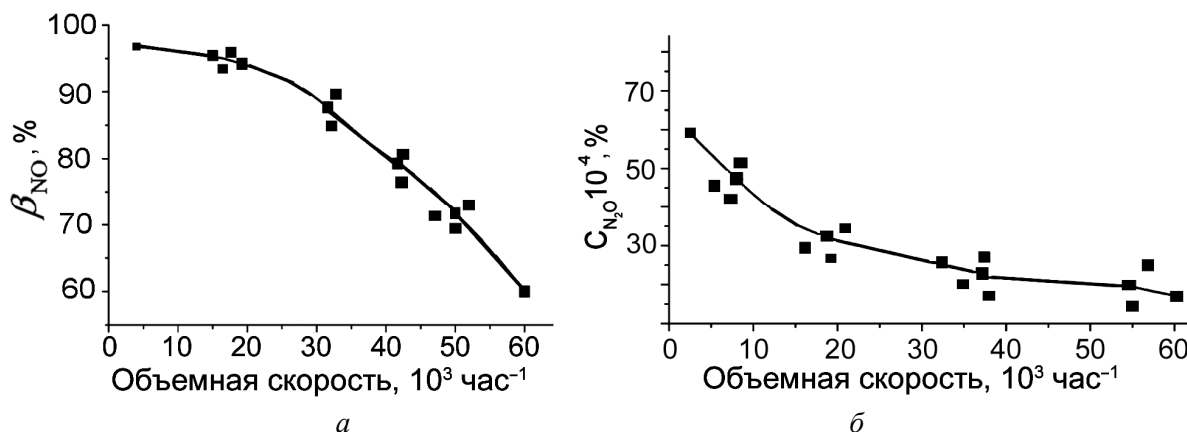


Рисунок 6 – Зависимости: *a* – степени восстановления NO от объемной скорости; *б* – концентрации N₂O на выходе от объемной скорости, T = 280°C, блочный катализатор сотовой структуры Fe-Cr-Co-Mg-O

Выводы. Разработан активный катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O низкотемпературного селективного восстановления оксидов азота аммиаком, установлены технологические параметры, обеспечивающие степень очистки от N₂O на уровне 95,0–96 %. На основе проведенных исследований процесса восстановления оксидов азота аммиаком предложена схема двухступенчатой очистки от NO, N₂O, NO₂ аммиаком на разработанном катализаторе при 250–300 °C, позволяющая минимизировать количество N₂O в выбрасываемых газах при сохранении норм по NO_x.

Результаты исследований, проведенные на оксидном блочном катализаторе Fe-Cr-Co-Mg-O, показали:

- повышение концентрации кислорода в реакционной смеси от 0,1 до 3,0 % увеличивает степень восстановления NO, при этом в присутствии кислорода концентрация N₂O уменьшается с повышением концентрации O₂, при постоянной концентрации O₂ – повышается с ростом температуры;
- повышение соотношения NH₃ : NO_x от 0,8 до 2,0 повышает максимальную степень восстановления NO, но сопровождается увеличением концентрации N₂O, независимо от концентрации O₂ в реакционной смеси;
- повышение скорости от 7 000 час⁻¹ до 64 000 час⁻¹ понижает максимальную степень восстановления от 97 % до 60 %, но снижает концентрацию N₂O на выходе независимо от концентрации O₂ в реакционной смеси.

Оксид азота (I) поступает на оксидный катализатор восстановления аммиаком после стадии высокотемпературного окисления аммиака до NO и в тоже время образуется в реакторе селективной очистки в результате окисления аммиака (при его избытке) кислородом по реакции (7).

Проведенные нами исследования показали, что N_2O образуется в незначительных количествах при отсутствии в смеси O_2 . На основе проведенных нами исследований можно сделать вывод, что основное количество N_2O образуется по реакциям (3, 5, 7) в присутствии O_2 и в условиях избытка NH_3 . Избыток NH_3 по отношению к стехиометрическому количеству способствует более полному разложению $NO + NO_2$, но этот же избыток приводит к увеличению образования N_2O в реакторе селективной каталитической очистки на 0,025–0,035 об. %. Влияние температуры на процесс образования N_2O в реакторе тем сильнее, чем больше избыток NH_3 . При дозировке NH_3 в количестве ниже и стехиометрически необходимого, может быть достигнуто снижение объемной доли N_2O на 0,025 и увеличение на 0,030 об. % при изменении температуры от 230°C до 290°C. При подаче аммиака 100 нм³/час преобладает образование N_2O во всем исследованном диапазоне температур.

Литература

1. Nitrous Oxide and Climate Change / Ed. by K. Smith. – London : Earthscan Ltd., 2010. – 232 p.
2. Pérez-Ramírez J. Formation and Control of N_2O in Nitric Acid Production. Where do We Stand Today? / J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 44. – P. 117–151.
3. Kondratenko E.V. Transient studies of direct N_2O decomposition over Pt–Rh catalyst. Mechanistic and kinetic aspects of oxygen formation / E.V. Kondratenko, J. Perez-Ramirez // Catalysis Letters. – 2003. – V. 91, № 3–4. – P. 211–216.
4. Steady-state N_2O decomposition on Pt and Rh surfaces using a free-jet molecular-beam excited by nozzle heating / [Uetsuka H., Mizutani N., Hayashi H. et al.] // Catalysis Letters. – 2005. – V. 169, № 1–2. – P. 165–168.
5. N_2O formation in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature on CuO-supported monolithic catalysts / [Suárez S., Martín J.A., Yates M. et al.] // Catalysis Today. – 2005. – V. 229, № 3–4. – P. 227–236.
6. Cybulski A., Moulijn J.A., Stankiewicz A. Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors. / WILEY-VCH. – 2010. – 372 p.
7. Гайдей Т.П. Каталитическая активность металлических и нанесённых оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота / [Т.П. Гайдей, А.И. Кокорин, Н. Пиллет, и др.] // Журнал Физической Химии. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 1028–1033.
8. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода / Г.И. Голодец, Н.И. Ильченко – К. : Наукова думка, 1977. – 115 с.
9. Огурцов А.Н. Кинетическое моделирование разложения оксида азота (I) в технологиях очистки хвостовых газов и стимулированной диссоциации биополимеров ДНК / Огурцов А.Н., Близнюк О.М. // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2012. – №4. – С. 48–53.
10. Огурцов А.Н. Моделирование нестационарной кинетики каталитического

восстановления оксида азота (I) аммиаком / Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Савенков А.С., Хлопицкий А.А. // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №5. – С. 147–150.

Bibliography (transliterated)

1. Nitrous Oxide and Climate Change Ed. by K. Smith. – London : Earthscan Ltd., 2010. – 232 p.
2. Pérez-Ramírez J. Formation and Control of N₂O in Nitric Acid Production. Where do We Stand Today? J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 44. – P. 117–151.
3. Kondratenko E.V. Transient studies of direct N₂O decomposition over Pt–Rh catalyst. Mechanistic and kinetic aspects of oxygen formation E.V. Kondratenko , J. Perez-Ramirez Catalysis Letters. – 2003. – V. 91, # 3–4. – R. 211–216.
4. Steady-state N₂O decomposition on Pt and Rh surfaces using a free-jet molecular-beam excited by nozzle heating [Uetsuka H., Mizutani N., Hayashi H. et al.] Catalysis Letters. – 2005. – V. 169, # 1–2. – P. 165–168.
5. N₂O formation in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature on CuO-supported monolithic catalysts [Suárez S., Martín J.A., Yates M. et al.] Catalysis Today. – 2005. – V. 229, # 3–4. – P. 227–236.
6. Cybulski A., Moulijn J.A., Stankiewicz A. Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors. WILEY-VCH. – 2010. – 372 p.
7. Gajdej T.P. Kataliticheskaia aktivnost' metallicheskih i nanesjonnyh oksidnyh katalizatorov v reakcii razlozhenija zakisi azota [T.P. Gajdej, A.I. Kokorin, N. Pillet, i dr.] Zhurnal Fizicheskoi Himii. – 2007. – T. 81, # 6. – p. 1028–1033.
8. Golodec G.I. Geterogenno-kataliticheskie reakcii s uchastiem molekularnogo kisloroda G.I. Golodec, N.I. Il'chenko – K. : Naukova dumka, 1977. – 115 p.
9. Ogurcov A.N. Kineticheskoe modelirovanie razlozhenija oksida azota (I) v tehnologijah ochistki hvostovyh gazov i stimulirovannoj dissociacii biopolimerov DNK Ogurcov A.N., Bliznjuk O.M. Integrirovannye tehnologii i jenergosberezhenie. – 2012. – #4. – p. 48–53.
10. Ogurcov A.N. Modelirovanie nestacionarnoj kinetiki kataliticheskogo vosstanovlenija oksida azota (I) ammiakom Ogurcov A.N., Bliznjuk O.N., Savenkov A.S., Hlopickij A.A. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii. – 2012. – #5. – p. 147–150.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.566

Близнюк О.М., Клещев М.Ф., Огурцов О.М.

**ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ СЕЛЕКТИВНОГО НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ВІДНОВЛЕННЯ N₂O АМІАКОМ. МОДИФІКАЦІЯ ОКСИДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ
СИСТЕМИ**

Систематизовано результати розробки та дослідження каталізаторів, що зменшують кількість N_2O після реактора селективної каталітичної очистки (PCO) в виробництві нітратної кислоти. Запропоновано активний каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O низькотемпературного селективного відновлення нітроген оксидів амоніаком, встановлено технологічні параметри, що забезпечують ступінь відновлення N_2O на рівні 95 %.

Bliznjuk O.N., Kleshchev N.F., Ogurtsov A.N.

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF SELECTIVE LOW-TEMPERATURE N_2O REDUCTION BY AMMONIA. MODIFICATION OF THE OXIDE CATALYTIC SYSTEM

The results of research and development of catalysts towards decreasing of N_2O amount after selective catalytic reduction (SCR) reactor in nitric acid production were systematized. The active catalyst Fe-Cr-Co-Mg-O for low-temperature selective reduction of nitric oxides by ammonia was proposed, the technological parameters provided reduction value up to 95 % were determined.

УДК 623.4

Оксенич Н.В., Долженко И.Ю., Мельник С.А., Комар Ю.Е., Медведев Г.Л.

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОВЕРШЕНСТВА ЛЕГКОЙ БТТ И ИХ РЕАЛИЗАЦИЯ В КОМПЛЕКСАХ ВООРУЖЕНИЯ

Введение

Исторически сформированная триада требований к бронетанковой технике «подвижность–огневая мощь–защищенность», несмотря на уже столетний возраст, и в XXI столетии является правомочной.

Характер последних боевых столкновений на Ближнем Востоке и в Северной Африке определил все возрастающее доминирование мотопехотных, а как следствие – мобильных соединений, которые используют легкую гусеничную и колесную технику. Представить современную армию без легкобронированной техники, без моторизованных пехотных соединений невозможно – они уже стали основой наземных операций по всему миру.

Технический прогресс оказывает содействие внедрению в бронетанковую технику передовых технологий, которые, несмотря на высокий уровень качественного совершенства, также влияют и на стоимость образцов. Техника становится все дороже. В такой ситуации является закономерным и единственно верным стремление идеологов создания техники к интегрированию, как огневых средств поражения, так и задач, которые ставятся перед боевыми соединениями. Бронетранспортер, изначально предназначенный для доставки и легкого прикрытия на поле боя десанта, стал слишком дорого стоить, чтобы использовать его лишь для этих, довольно ограниченных, целей. Стремление обеспечить возможность самостоятельного ведения боевых и разведывательных действий против превосходящих силой и количеством противника побуждал военных выдвигать все новые и новые требования к перспективным образцам БТТ.

1. Основные способы повышения уровня функционального совершенства легкой БТТ

Рассматривая в целом систему «шасси-комплекс вооружения» можно выделить основные факторы, влияющие на оптимизацию полезной функции объекта легкой БТТ:

- повышение уровня защищенности (противопульная защита, противокумулятивная защита, баллистическое днище);
- снижение уровня заметности (применение деформирующих и других специальных покрытий, уменьшение лобовой проекции);
- совершенствование комплекса вооружения (комплексирование нескольких средств поражения, применение комплекса управляемого ракетного вооружения).
- совершенствование ходовых характеристик шасси (проходимость, маневренность);
- совершенствование средств навигации, связи, наблюдения.

В данной публикации рассмотрен лишь вопрос совершенствования комплекса вооружения.

2. Совершенствование комплекса вооружения

Синтезируя различные способы совершенствования комплекса вооружения можно выделить основные направления:

2.1 Комплексирование (интеграция) средств поражения в едином блоке, что позволяет расширить номенклатуру поражаемых целей

По этому направлению можно выделить следующие варианты исполнения боевых модулей:

- Пулеметно-пушечные системы. В состав, как правило, входит пулемет калибра 7,62...12,7 и пушка калибра 20...35 мм.

- ПТУР-системы. В качестве основного вооружения используются управляемые ракетные комплексы с числом пусковых направляющих от 1 до 4.

В качестве вспомогательного вооружения – пулемет калибра 7,62...12,7 мм.

- Многокомпонентные. Основное вооружение таких модулей – автоматическая пушка калибра 20...35 мм, вспомогательное – пулеметно-гранатометное вооружение, опционально – комплекс ПТРК, система постановки завесы.

2.2 Дистанционное управление комплексом

- Дистанционность управления модулем исключает нахождение оператора внутри модуля.

- Дистанционное управление делает возможным управление модулем из нескольких точек (например, командир, оператор-стрелок) с соответствующим приоритетом выбора пульта управления с места командира.

2.3 Вынесение боекомплекта и систем комплекса за бронированный объем

Полное (без доступа к механизмам и боекомплекту модуля из обитаемого отсека) либо частичное (с доступом к механизмам и боекомплекту модуля из обитаемого отсека) разделение десантного отделения и боевого модуля характеризуется следующими факторами:

- Повышение защищенности экипажа и десанта в случае воздействия по боекомплекту;

- Значительное уменьшение (в случае частичного разнесения), либо полное исключение (в случае полного разнесения) загазованности обитаемого объема пороховыми газами, образующимися в результате стрельбы из оружия;

- Увеличение объема обитаемого отсека;

2.4 Наличие совершенного комплекса управления огнем

Среди прочих, можно выделить наиболее характерные требования, предъявляемые к современным системам управления огнем дистанционно управляемых боевых модулей следующие:

- Стабилизированное наведение в двух плоскостях;

- Возможность обнаружения, опознавания, наведения и поражения цели с высокой вероятностью в любое время суток при различных погодных условиях;

- Наличие автономного панорамного прибора наблюдения с возможностью кругового обзора.

Интегрирование вооружения, а также систем его обеспечивающих определило предпосылки появления класса принципиально новых систем – дистанционно управляемых боевых модулей (ДУБМ)

3. Некоторые образцы ДУБМ

На сегодня наиболее активно разработки ДУБМ для легкой бронированной техники осуществляют страны-члены НАТО, прежде всего Франция, Германия, Норвегия, Италия, а также Израиль [4].

Среди упомянутых стран заслуживают внимания перспективные образцы боевых модулей производства компании "Sagem" (Франция).

Боевой модуль "Nexter" весом 270 кг смонтирован на гиросtabilизированной платформе. Угол наведения модуля по горизонту – 360°. Основным вооружением модуля является автоматическая пушка 10М621 калибра 20 мм со спаренным пулеметом калибра 7,62 мм, а также четыре пусковые установки для постановки завесы. Боекомплект для пушки составляет 100 выстрелов.



Рисунок 1 – Боевой модуль "Nexter" французской фирмы "Sagem"

Также французская компания "Sagem" совместно с производителем легкой бронетехники "Panhard" разработала модуль WASP (Weapon under Armour for Self-Protection), которым могут оснащаться легкие колесные бронированные машины, в частности новые версии легкого БТР VBL- VBL Mk2 и VBR.

Башенный модуль WASP включает специальную турельную установку, на которой смонтирован пулемет калибра 7,62 мм с патронной коробкой, а также инфракрасная камера и прицел. Существует конфигурация модуля с ПТРК – WASP-MILAN-ER. Управление наведением и огнем пулемета может осуществляться с помощью наשלемной системы целеуказания, ручным манипулятором из обитаемого отделения машины, а также терминала системы боевого управления SITEL (System d'Information Terminal Elementaire).



Рисунок 2 – ДУБМ WASP



Рисунок 3 – ДУБМ WASP-MILAN-ER

Специалисты израильской фирмы Rafael презентовали дистанционный модуль RCWS-30, включающий в себя следующий набор вооружения: 30-мм автоматическая пушка, 7,62 мм пулемет и противотанковый ракетный комплекс.



Рисунок 4 – Боевой модуль RCWS-30 фирмы Rafael

4. Общее описание боевого модуля БМ-7 «Парус»

Боевой модуль БМ-7 «Парус» (рисунок 5) предназначен для установки на легкобронированные транспортные средства (БТР, БМП и др.) и предназначен для борьбы с наземными и низколетящими целями.

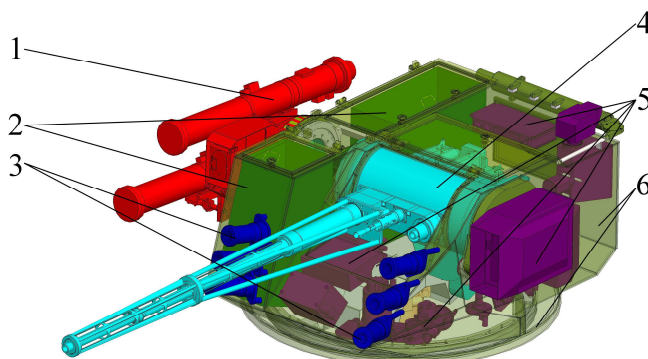


Рисунок 5 – Боевой модуль БМ-7 «Парус»

1 – пусковая установка ПТРК; 2 – система боепитания; 3 – система постановки завес (СПЗ);
4 – блок вооружения; 5 – элементы системы управления огнем (СУО); 6 – башня

Боевой модуль оснащен комплексом вооружения (30-мм автоматическая пушка, 30-мм автоматический гранатомет, пулемет калибра 7,62 мм и две пусковые установки ПТРК) на платформе, стабилизированной в двух плоскостях наведения, а также оптико-телевизионным прицельным комплексом, который позволяет решать широкий круг боевых задач в наступлении и обороне днем и ночью, в разных дорожных и климатических условиях.

Отображение необходимой информации на видеомониторах обеспечивает эффективную работу с прицельным комплексом, а наличие обслуживающих механизмов разрешает делать вспомогательные операции с вооружением (перезарядка пушки, переключение подачи снарядов, перезарядка пулемета) с рабочего места оператора.

Модуль оборудован броневой защитой от пуль калибра 12,7 мм и осколков.

С целью маскировки боевой модуль оборудован системой постановки завесы. На башне боевого модуля установлены шесть пусковых установок для аэрозольных гранат.

Внешние части модуля покрыты деформирующим покрытием в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

Работу с модулем в составе боевой машины осуществляют командир и оператор.

Общие технические характеристики ДУБМ БМ-7 «Парус» приведены в таблице 1

Таблица 1. Общие технические характеристики ДУБМ БМ-7 «Парус»

Масса, кг	1650
Габаритные размеры, мм:	
– длина.....	3596
– ширина.....	1780
– высота (с кронштейном ВКУ).....	967
Вооружение	
Пушка	ЗТМ-1
Калибр, мм.....	30
максимальная дальность стрельбы, м	
– снарядами БТ	не менее 2000
– ОТ, ОФЗ.....	не менее 4000
Гранатомет	КБА-117
Калибр, мм.....	30
Пулемет	КТ-7,62
Калибр, мм.....	7,62
Противотанковый ракетный комплекс	212 «Барьер»
Количество пусковых установок, шт.	2
Дальность поражения цели, м.....	от 100 до 5000
Система постановки дымовой завесы	
Количество пусковых установок, шт.....	6 (аэрозольные)
Калибр, мм.....	81

4.1 Блок вооружения

Состав блока вооружения боевого модуля (БМ), который управляется приводом вертикального наведения, указан на рисунке 6.

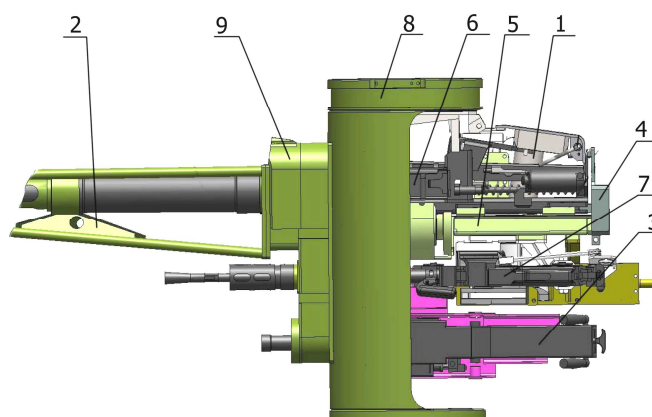


Рисунок 6 – Блок вооружения

1 – механизм переключения подачи ленты; 2 – ферма; 3 – гранатомет; 4 – механизм перезарядки пушки; 5 – люлька; 6 – пушка; 7 – пулемет; 8 – маска; 9 – корпус маски

4.2 Противотанковый ракетный комплекс

Противотанковый ракетный комплекс (ПТРК) предназначен для борьбы с подвижными и неподвижными бронированными целями на расстоянии до 5000 м.

Противотанковый ракетный комплекс состоит из двух пусковых установок для противотанковых управляемых ракет (ПТУР) и прибора наведения ПН-Б.

4.3 Стабилизатор вооружения

Стабилизатор вооружения СВУ-500-4Ц (далее по тексту – стабилизатор) предназначен для стабилизированного наведения БВ в вертикальной и БМ в горизонтальной плоскостях, с целью обеспечения эффективной стрельбы из места и с хода по наземным целям и с места по воздушным целям. При выключенном стабилизаторе обеспечивается ручное управление механизмами наведения от маховиков ручного наведения БМ и БВ.

4.4 Система управления огнем

Система управления огнем (СУО) БМ-7 «Парус» предназначена для обеспечения поиска, обнаружения и распознавания целей на местности, измерения дальности к целям (ориентирам), наведения и ведения эффективной стрельбы из всех видов оружия боевого модуля с рабочих мест оператора и командира, как днем, так и ночью.

Система управления огнем СУО состоит из:

- системы управления;
- оптико-электронного модуля;
- прибора наведения ракеты ПН-Б;
- панорамного телевизионного комплекса 2Р (ПТК);
- монитора командира;
- монитора оператора.

4.5 Установка боевого модуля на шасси.

Дистанционность управления и вынесение вооружения и боекомплекта из внутренних объемов машины обусловили характерные особенности установки боевого модуля «Парус» на шасси (рисунок 7).



Рисунок 7 – БТР-4 с ДУБМ БМ-7 «Парус»



Рисунок 8 – Десантное отделение БТР-4

4.6 Основные преимущества БМ-7 «Парус»

Высокая огневая мощь комплекса вооружения. Автоматическая пушка с двумя типами боеприпасов, пулемет и гранатомет обеспечивает поражение живой силы и легкобронированной техники. Наличие противотанкового управляемого ракетного ком-

плекса забезпечує вогневе поразення потенціального противника з дистанції до 5000 м, т.е. без ризику входу в зону його вогню.

Високу ймовірність поразення цілі з першого вистрела модуль забезпечує завдяки установці стабілізатора озброєння стабілізованого в двох площинах по ВН і ГН.

Повністю дистанційне управління бойовим модулем забезпечує:

– можливість управління модулем не тільки з місця оператора, а також з місця командира.

– можливість виведення озброєння за межі шасі, що забезпечить більшу захищеність десанта.

– зниження загазованості бойового відділення за рахунок рознесення внутрішнього простору модуля з внутрішнім простором десантного відділення бронетранспортера з допомогою захисних щитків.

– наявність панорамного пристрою спостереження, а також системи автоматичного довороту модуля на точку визирювання підвищують тактичні можливості бронетранспортера.

Дистанційно-керований бойовий модуль не займає об'єму в бойовому відділенні, за винятком компактної кабіни управління.

5. Критеріальний аналіз рівня функціонального досконалості комплексів озброєння легкої БТТ

Для забезпечення якісного аналізу і виробки перспективних технічних рішень в попередніх роботах [1–3] було запропоновано використовувати апарат теорії розмірностей і подібності. Сформовані при допомозі загальних постулатів механіки критерії подібності представляють собою безрозмірні комплекси, об'єднані одним загальним принципом побудови – відношенням корисної функції об'єкта до витраченої в еквівалентному вираженні.

Безрозмірність представлених критеріальних комплексів робить можливим системний аналіз принципово різних за характеристиками комплексів з точки зору реалізації корисної функції.

В чисельнику вираження віднесемо суму початкових кінетических енергій снарядів, в тому числі і ПТУР (при їх наявності), а в знаменателі – деякий еквівалент потенціальної енергії, що характеризує об'ємно-масові характеристики модуля:

$$K_T = \frac{\sum_{n=1}^m (m_{0n} W_{0n}^2)}{2MgH},$$

де K_T – критерій масово-об'ємної потужності, m_0 – маса снаряду у дульному зрізі, W_0 – початкова швидкість снаряду, M – маса бойового модуля, g – прискорення вільного падіння, H – висота модуля, n – номер комплексу озброєння, m – загальна кількість комплексів озброєння.

Результати аналізу критерію масово-об'ємної потужності в залежності від року випуску ДУБМ представлені в вигляді діаграми на рис. 9.

Даний критерій дозволяє отримати безрозмірний коефіцієнт, який дозволяє априорно оцінити за базовими характеристиками модуля рівень функціонального досконалості. Оскільки основним озброєнням для бойових модулів є пулеметно-гранатометні і ручні системи малої калібру, то корисною функцією

является суммарная кинетическая энергия залпа, что, однако, не может являться достаточной априорной оценкой. Данное соотношение позволяет качественно проанализировать уровень массово-габаритной мощности того или иного образца ДУБМ.

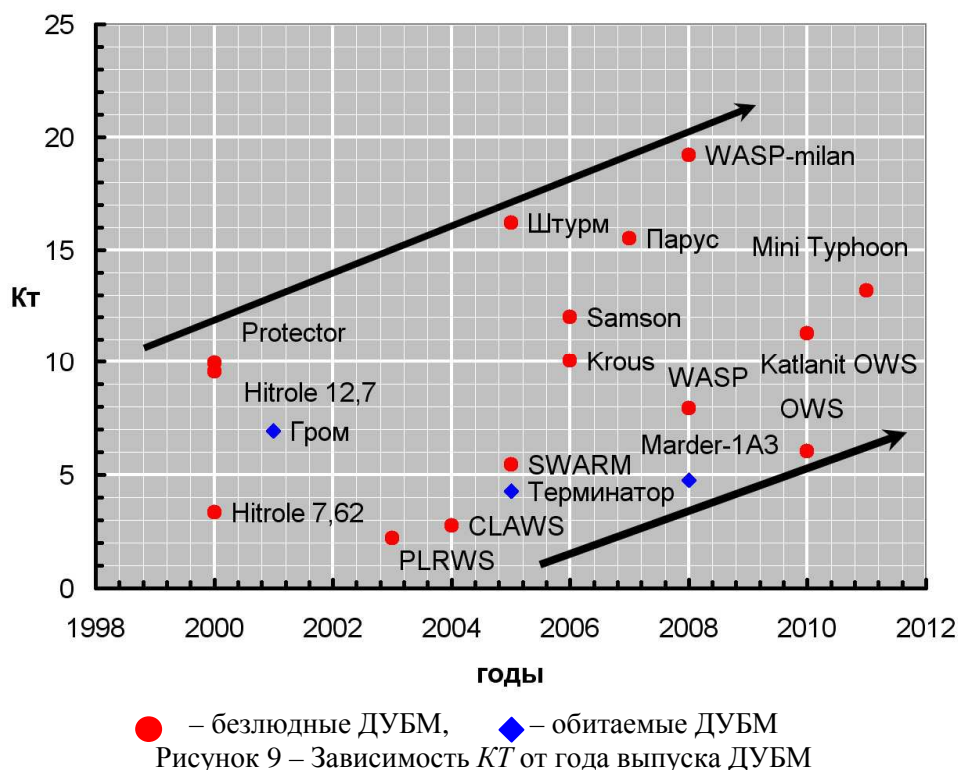


Рисунок 9 – Зависимость KT от года выпуска ДУБМ

Анализ диаграммы позволяет сделать заключение об очевидном превосходстве безлюдных систем по исследуемому параметру над обитаемыми. Также прослеживается тенденция к росту параметра Kt хронологически – это свидетельствует что, в целом, качество проектирование таких систем как ДУБМ прогрессирует.

Заклучение

Среди прочих, можно выделить следующие требования к средствам поражения боевой машины: уничтожение или надежный вывод из строя легко и тяжело бронированной техники, поражение живой силы противника, находящейся как открыто, так и за укрытиями, обеспечение возможности ведения боя, как днем, так и ночью при любых погодных условиях.

Стремление обеспечить оптимальную защищенность экипажа и десанта – второй фактор, который влияет на формирование облика современных боевых систем. Постепенное вытеснение обитаемых боевых отделений дистанционно управляемыми безлюдными системами – уже не экзотика, а повседневная практика. Кроме очевидно возросших показателей защищенности от поражения взрывом собственного боекомплекта, вынесение в забронированное пространство вооружения обеспечивает и больший комфорт экипажа вследствие снижения загазованности и увеличения свободного объема внутри машины. Кроме указанных, дистанционные системы имеют еще одно неопровержимое достоинство – возможность установки на разные объекты БТТ без значительной доработки корпуса.

Выводы

1. Для повышения эффективности использования БТР-4 в современных условиях ведения локальных войн в своем составе имеет боевой модуль БМ-7 «Парус» с пушкой калибра 30 мм в качестве основного вооружения.

2. В сравнении с зарубежными образцами боевой модуль БМ-7 «Парус» украинской разработки имеет преимущество за счет наличия широкого спектра установленного вооружения, обеспечивающего оптимальный выбор средства поражения для каждого типа, что обеспечивает максимальную дальность поражения всей номенклатуры целей на дальностях до 5000 м.

3. В боевом модуле БМ-7 «Парус» вооружение и боекомплект изолированы от боевого отделения, что обеспечивает отсутствие загазованности в боевом отделении и безопасность экипажа.

Литература

1. Амброжевич А.В. Метод оценки энергетического совершенства импульсных тепловых машин с газообразным рабочим телом / А.В. Амброжевич, И.Ю. Долженко, А.В. Коломийцев и др. // *Авиационно-космическая техника и технология*. – №3/50, – 2008, – С. 5–10.

2. Амброжевич А.В. Классификация и оценки функционального совершенства комплексов с летательными аппаратами на основе критериев подобия / А.В. Амброжевич, И.Ю. Долженко, А.В. Коломийцев и др // *Авиационно-космическая техника и технология*. – № 5/52, – 2008, – С. 11–16.

3. Борисюк М.Д. Метод формирования аэрогазодинамического облика перспективного бронебойного оперенного подкалиберного снаряда (БОПС) / И.Ю. Долженко, Ю.К. Чернов и др. // *Артиллерийское и стрелковое вооружение*. - №3 (36), - 2010, - С. 3–8.

4. Электронные ресурсы, режим доступа: www.militaryparitet.com, www.BTVT.narod.ru.

Bibliography (transliterated)

1. Ambrozhevich A.V. Metod ocenki jenergeticheskogo sovershenstva impul'snyh teplovyh mashin s gazoobraznym rabochim telom / A.V. Ambrozhevich, I.Ju. Dolzhenko, A.V. Kolomijcev i dr. *Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija*. – #3/50, – 2008, – p. 5–10.

2. Ambrozhevich A.V. Klassifikacija i ocenki funkcional'nogo sovershenstva kompleksov s letatel'nymi apparatami na osnove kriteriev podobija / A.V. Ambrozhevich, I.Ju. Dolzhenko, A.V. Kolomijcev i dr. *Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija*. – # 5/52, – 2008, – p. 11–16.

3. Borisjuk M.D. Metod formirovanija ajerogazodinamicheskogo oblika perspektivnogo bronebojnogo operennogo podkalibernogo snarjada (BOPS) / I.Ju. Dolzhenko, Ju.K. Chernov i dr. *Artillerijskoe i strelkovoe vooruzhenie*. #3 (36), 2010, p. 3–8.

4. Jelektronnye resursy, rezhim dostupa: www.militaryparitet.com, www.BTVT.narod.ru.

УДК 623.4

Оксенич М.В., Долженко І.Ю., Мельник С.О., Комар Ю.Є., Медведєв Г.Л.

**ЗАСОБИ ПІДВИЩЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ ЛЕГКОЇ БТТ
ТА ЇХНЯ РЕАЛІЗАЦІЯ В КОМПЛЕКСАХ ОЗБРОЄННЯ**

Проведено аналіз тенденції розвитку підвищення рівня функціональної досконалості легкої БТТ у частині комплексу озброєння, а також отриман критерій дозволяючий апріорно оцінювати по базових характеристиках модуля рівень функціональної досконалості.

Oksenih N.V., Dolzhenko I.Y., Melnyk S.A., Komar Y.E., Medvedev G.L.

METHODS OF INCREASE OF FUNCTIONAL PERFECTION OF EASY BTT AND THEIR REALIZATION IN THE COMPLEXES OF ARMAMENT

The analysis of progress of increase of level of functional perfection of easy BTT trends is Conducted in part of complex of armament, and also a criterion is got allowing a priori to estimate the level of functional perfection on base descriptions of the module.

УДК 504.064.36

Азаренко Е.В., Гончаренко Ю.Ю., Гончаренко Д.Г.

МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ И МЕХАНИЗМОВ

Предотвращение чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера – одна из стратегических целей государственной политики Украины [1], реализация которой достигается путем решения комплексных административно-правовых, организационно-технических и научно-прикладных задач [2], а также проведением специализированных научных изысканий [3].

Принято [4] различать по видам и степени опасности следующие категории объектов и механизмов. К опасным объектам, как правило, относят боеприпасы (снаряды, мины, авиабомбы и др.), которые находятся на морском дне в прибрежной зоне и континентальном шельфе [5], в разломах горных пород и поверхностных почвах, обнаруживаемых во время строительных работ [6], в местах захоронений [7], а также в местах складирования боезапаса [8]. К опасным механизмам относятся отдельные производственные участки предприятий ядерно-топливного цикла и атомных электростанций Украины [9]. Для АЭС это, как правило, все технические устройства, обеспечивающие работу первого контура ядерных реакторов [10], для предприятий горнодобывающей отрасли – участки, связанные с переработкой и обогащением урановых руд [11], для других областей деятельности – это сфера применения источников ионизирующего излучения, а также складирования и утилизации радиоактивных отходов [12].

Для решения всех вышеперечисленных проблем в интересах предотвращения чрезвычайных ситуаций необходим оперативный контроль состояния объектов и диагностика оборудования. Решение подобных задач осуществляется методами неразрушающего контроля.

Целью данной работы является обобщение и классификация методов и способов неразрушающего контроля состояния опасных объектов и механизмов, основанных на фундаментальной акустике. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие частные научные задачи. Во-первых, проанализировать основные принципы – методологические основы акустики, с помощью которых реализуются различные виды прикладной деятельности, в том числе и контроль состояния. Во-вторых, рассмотреть с качественной точки зрения различные методы активной и пассивной акустики, используемые для контроля состояния объектов. В-третьих, систематизировать изложенную информацию и на ее основе предложить новые методы неразрушающего контроля – контроля состояния опасных объектов и механизмов на основе фундаментальной акустики.

В акустике принято разделять сферы деятельности и используемые в этих областях методы, способы и реализуемые на их основе технические средства по частотному диапазону и принципам получения (регистрации) информации.

По частотному диапазону области деятельности делятся на инфразвуковые (до 15–20 Гц), звуковые (от 20 Гц до 20 кГц), ультразвуковые (от 20 кГц до 200 кГц) и гиперзвуковые (свыше 200 кГц). В первом случае имеет место сейсмоакустика, методы которой используются для геологоразведочных работ, контроля состояния земной коры, регистрации и определения эпицентров землетрясений и др. Звуковая акустика используется в повседневной деятельности человека: и на работе, и в быту, так что на се-

годняшний день существование человечества без нее невозможно. Ультразвук уже не слышен человеком, но применяется повсеместно для контроля состояния объектов и механизмов во множестве технологических процессов. Это одно из основных средств, с помощью которого осуществляется неразрушающий контроль. Гиперзвуковая область деятельности – это регистрация колебаний, происходящих на молекулярном уровне.

По принципам регистрации информации в акустике принято разделять пассивные и активные методы. В первом случае фиксируются колебания, которые генерирует объект или механизм во время своей работы, а во втором – осуществляется принудительное зондирование объекта акустическими сигналами, по откликам которых составляется картина о состоянии исследуемого образца.

Каждый из классов и типов работающих механизмов (например, вентиляторы типа «ветерок», насосы типа НЦВ 160/80, электровакуумные приборы типа ГУ-50 или ГУ-64 и др.) имеют свой шумовой спектр, который, безусловно, изменяется в процессе эксплуатации, но сохраняет общую картину. Необходимо также отметить, что этот спектр для каждого механизма настолько же индивидуален, как и человеческий голос, то есть по нему можно идентифицировать каждый работающий механизм. Перед выходом механизма из строя на этапе, когда еще никаких отклонений в работе нет, спектр искажается: изменяется его интенсивность, появляются дискретные составляющие, увеличивается его протяженность по частоте и пр. (рис. 1).

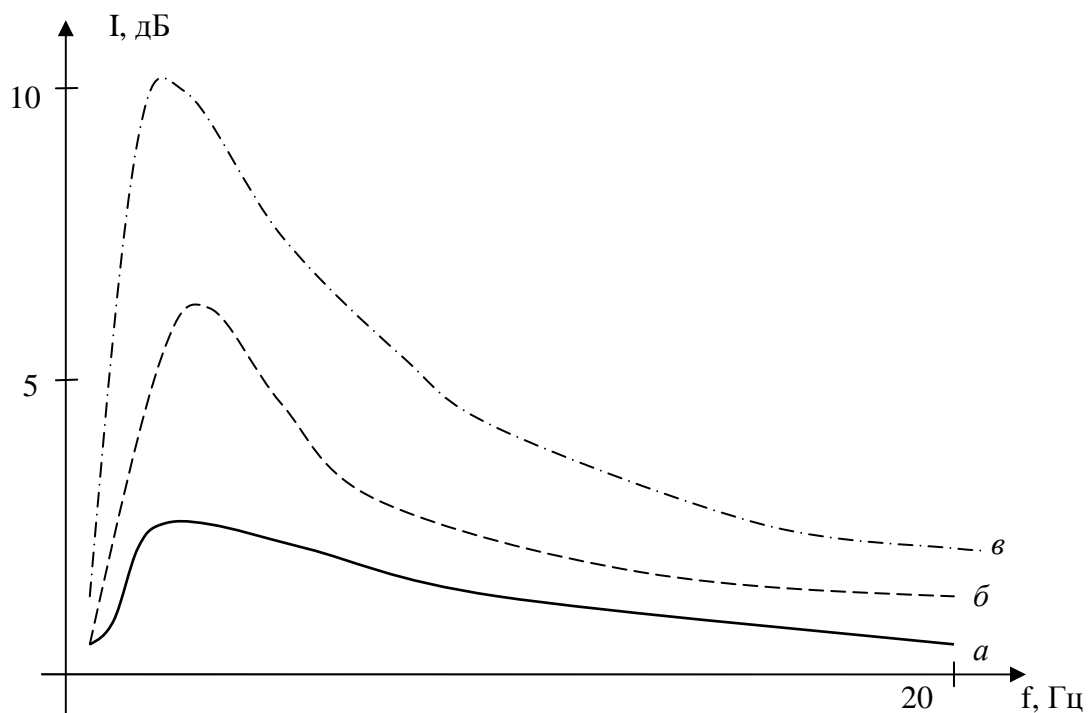


Рисунок 1 – Спектрограмма шума вентилятора «Ветерок»: a – нормальная работа; b – с искусственно поврежденным подшипником (за 80 мин. до выхода из строя); v – за 10 мин. до выхода из строя

Другими словами, проводя периодическое тестирование – снятие шумового спектра работающего механизма (агрегата) можно достоверно прогнозировать уменьшение надежности его работы. На рис. 2 приведены примеры спектров на одном из

участков лабораторного трубопровода, где a – нормальное состояние, b – появление капельной течи, c – образование свища.

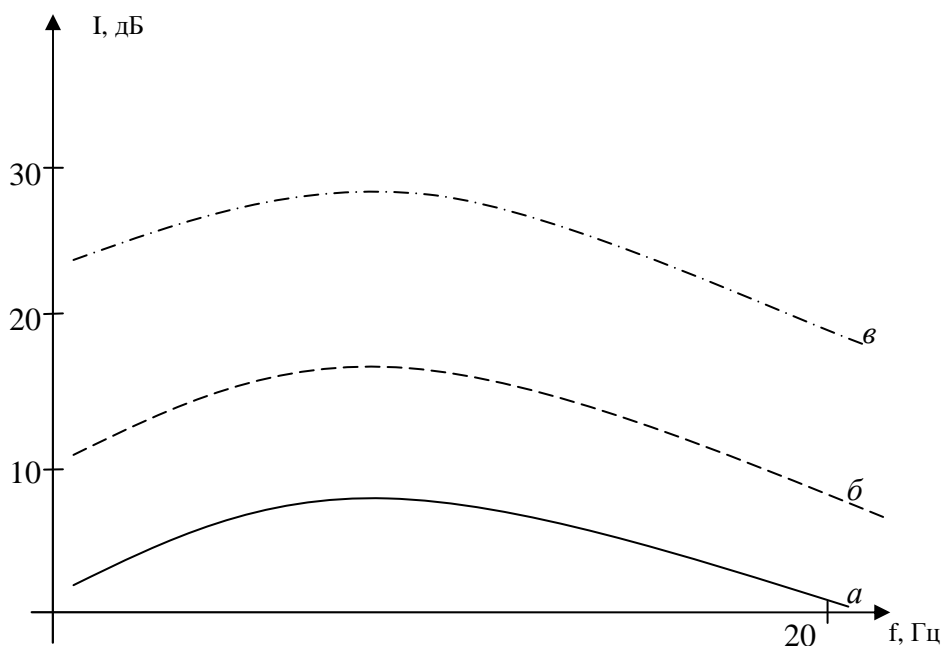


Рисунок 2 – Спектрограмма шума на лабораторном трубопроводе

Активная акустика, как было отмечено выше, основана на принудительном зондировании – излучении акустического сигнала. Это зондирование может быть непрерывным и дискретным – импульсным. Непрерывный сигнал может быть синусоидальным (на одной фиксированной частоте), с изменяющейся (плавающей) частотой или шумовым. Как правило, в приборах, реализующих метод акустической эмиссии, используется шумовой сигнал – белый шум, что позволяет по резонирующим частотам определить наличие и характер повреждений. Импульсное зондирование может осуществляться как с использованием тональных (одночастотных), шумовых (шумовое заполнение), многочастотных (пачка импульсов различной частоты), линейно частотно-модулируемых и др. По форме зондирующих сигналов импульсы могут быть прямоугольными, пилообразными, трапециевидными, колоколообразными и пр. В зависимости от используемых сигналов определяются те или иные виды повреждений сплошных конструкций.

Однако следует заметить, что методы, в которых зондирование происходит непосредственно в объект (например, трубопровод, корабельный сварной шов и т.д.) не дают достоверной оценки в случае, если исследуемый объект имеет сложную конфигурацию (артиллерийский снаряд, авиабомба, морская мина и др.). Обследование такого рода опасных объектов необходимо для решения других сложных задач, например, выбора способа их утилизации, определения условий хранения, расчета времени безопасного хранения и т.д. В этом случае необходимо использовать методы акустической голографии, для чего потенциально опасный объект помещают в переносной (раскладывающийся) гидроакустический бассейн, размеры которого могут быть $(1,0 \div 2,0) \times (0,5 \div 1,0) \times (0,5 \div 1,0)$ до гораздо больших размеров, изготавливаемых под заказ. После заполнения его любой водой, в нем размещают набор штатных датчиков, определяемых конкретным видом голографической аппаратуры, как показано на рис. 3.

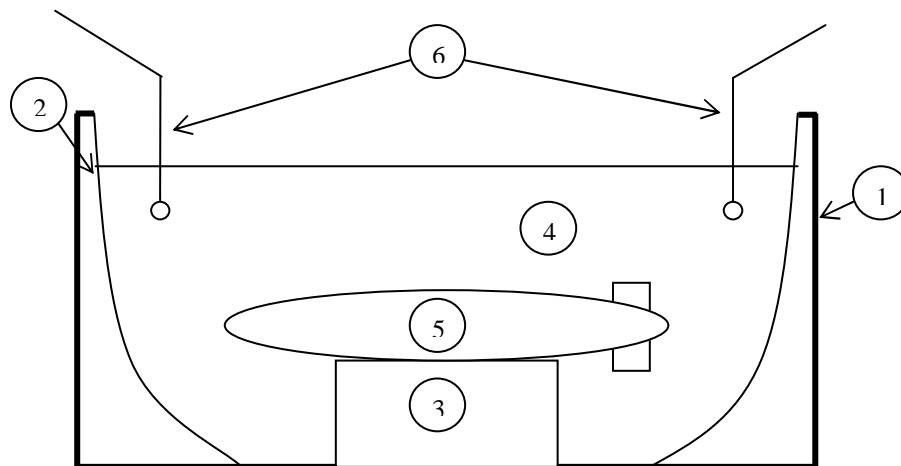


Рисунок 3 – Схема гидроакустического голографического стенда:
 1 – раскладывающийся каркас; 2 – вкладываемое звукопоглощающее покрытие; 3 – штатив;
 4 – вода; 5 – опасный объект; 6 – акустические датчики

В результате такого обследования все дефекты на поверхности и в оболочке (корпусе) опасного объекта сложной конфигурации достоверно определяются. Другими словами, при выполнении гидроакустического голографического исследования опасного объекта в относительно короткие временные интервалы определяется качественная картина состояния его корпуса.

Выводы

Для оперативного неразрушающего контроля состояния опасных объектов и механизмов на основе фундаментальной акустики предлагается использовать два метода, а именно: пассивной шумовой спектрометрии и гидроакустической голографии. В первом случае использование шумовых спектров при дискретном тестировании работающих агрегатов позволяет заблаговременно прогнозировать их возможный выход из строя. Во втором случае использование переносных (раскладных) гидроакустических бассейнов и переносной гидроакустической голографической аппаратуры позволяет достаточно быстро производить обследование опасных объектов сложной конфигурации и определять повреждения их корпусов.

Литература

1. Закон України «Про основи національної безпеки». – www.nbvw.gov.ua.
2. Азаренко Е.В., Маньковский В.А., Подтынных В.Н., Бурдейный А.А. Математическая оценка рисков различной природы // Сб. науч. тр. СИЯЭиП.– Севастополь: СИЯЭиП, 2003.– № 9.– С. 270–277.
3. Азаренко Е.В., Андреев В.А., Подтынных В.Н. Трактовка рисков в терминах теории статистических решений // Научный вестник. – Севастополь: СНИЯЭиП, 2004.– № 7.– С. 52–55.
4. Азаренко Е.В., Третьякова Л.В., Дивизинюк М.М., Андреев В.А. Современные концепции природных и техногенных катастроф на примере Крыма // Научный вестник. – Севастополь: СНИЯЭиП, 2004. – № 7. – С. 85–96.
5. Азаренко Е.В. Методология акустического мониторинга Азово-Черноморского бассейна // Сб. науч. тр. СНИЯЭиП.– Севастополь: СНИЯЭиП, 2005.– Вып. 15.– С. 195–200.

6. Азаренко Е.В., Орлова М.И. Кинематика локальных горизонтальных движений средне-верхнедевонских осадочно-вулканогенных и пермских гипабиссальных образований зоны сочленения Донбасса с Приазовским блоком украинского щита по палеомагнитным данным // Сб. науч. тр. СНУЯЭиП.– Вып. 3(27).– Севастополь, СНУЯЭиП, 2008.– С. 40–48.

7. Азаренко Е.В., Ожиганова М.И., Ожиганов Ю.Г., Душко В.Р., Вакерина В.В. Перспективы защиты морских сооружений от локальных коррозионных разрушений // Сб. науч. тр. СНУЯЭиП.– Вып. 4(24).– Севастополь, СНУЯЭиП, 2007.– С. 140 – 144.

8. Азаренко Е.В. Система мониторинга прибрежных морских вод // Зб. наук. пр. «Геохімія та екологія» / Інститут геохімії навколишнього середовища Київ, 2007.– Вип. 14.– С. 145–149.

9. Азаренко Е.В., Дивизинюк М.М., Григорьева В.Н., Ляхов М.А. Обобщенные подходы к моделированию чрезвычайных ситуаций техногенного характера с радиоактивным загрязнением местности // Сб. науч. тр. СНУЯЭиП.– Вып. 3(27).– Севастополь, СНУЯЭиП, 2008.– С. 207–214.

10. Азаренко Е.В., Дивизинюк М.М., Ляхов М.А., Смычков Е.Е. Неразрушающий контроль циркуляционных трубопроводов на АЭС // Сб. науч. тр. СНУЯЭиП.– Вып. 2(30).– Севастополь, СНУЯЭиП, 2009.– С. 9–13.

11. Азаренко Е.В., Акимов А.Н., Бржезинский В.А., Маньковский В.А. Способ вторичного использования горных отвалов уранодобывающих шахт // Сб. науч. тр. СНУЯЭиП.– Вып. 8.– Севастополь: СНУЯЭиП, 2008.– С. 5–13.

12. Акимов А.М., Азаренко Е.В., Третьякова Л.В. Радиационное зонирование территорий Украины, подвергшихся радиоактивному загрязнению вследствие аварии на Чернобыльской АЭС // Збірник наукових праць СНУЯЭиП.– Севастополь: СНУЯЭиП, 2010.– Вип. 18.– С. 26–34.

Bibliography (transliterated)

1. Zakon Ukraïni «Pro osnovi nacional'noi bezpeki». – www.nbvw.gov.ua.
2. Azarenko E.V., Man'kovskij V.A., Podtynnyh V.N., Burdejnyj A.A. Matematicheskaja ocenka riskov razlichnoj prirody Cb. nauch. tr. SIIJaJeiP.– Sevastopol': SIIJaJeiP, 2003.– # 9.– p. 270–277.
3. Azarenko E.V., Andreev V.A., Podtynnyh V.N. Traktovka riskov v terminah teorii statisticheskikh reshenij Nauchnyj vestnik. – Sevastopol': SNIJaJeiP, 2004.– # 7.– p. 52–55.
4. Azarenko E.V., Tret'jakova L.V., Divizinjuk M.M., Andreev V.A. Sovremennye koncepcii prirodnyh i tehnogennyh katastrof na primere Kryma Nauchnyj vestnik. – Sevastopol': SNIJaJeiP, 2004. – # 7. – p. 85–96.
5. Azarenko E.V. Metodologija akusticheskogo monitoringa Azovo-Chernomorskogo bassejna Cb. nauch. tr. SNIJaJeiP.– Sevastopol': SNIJaJeiP, 2005.– Vyp. 15.– p. 195–200.
6. Azarenko E.V., Orlova M.I. Kinematika lokal'nyh gorizontal'nyh dvizhenij sredne-verhnedevonskih osadochno-vulkanogennyh i permskih gipabissal'nyh obrazovanij zony sochlenenija Donbassa s Priazovskim blokom ukrainskogo shhita po paleomagnitnym dannym Cb. nauch. tr. SNUJaJeiP.– Vyp. 3(27).– Sevastopol', SNUJaJeiP, 2008.– p. 40–48.
7. Azarenko E.V., Ozhiganova M.I., Ozhiganov Ju.G., Dushko V.R., Vakerina V.V. Perspektivy zashhity morskikh sooruzhenij ot lokal'nyh korrozionnyh razrushenij Cb. nauch. tr. SNUJaJeiP.– Vyp. 4(24).– Sevastopol', SNUJaJeiP, 2007.– p. 140 – 144.

8. Azarenko E.V. Sistema monitoringa pribrezhnyh morskikh vod Zb. nauk. pr. «Geohimija ta ekologija» Institut geohimii navkolishn'ogo seredovishha Kiïv, 2007.– Vip. 14.– p. 145–149.

9. Azarenko E.V., Divizinjuk M.M., Grigor'eva V.N., Ljahov M.A. Obobshhennye podhody k modelirovaniju chrezvyčajnyh situacij tehnogennogo haraktera s radioaktivnym zagrjazneniem mestnosti Cb. nauch. tr. SNUJaJeiP.– Vyp. 3(27).– Sevastopol', SNUJaJeiP, 2008.– p. 207–214.

10. Azarenko E.V., Divizinjuk M.M., Ljahov M.A., Smychkov E.E. Nerazrushaju-shhij kontrol' cirkuljacionnyh truboprovodov na AJeS Cb. nauch. tr. SNUJaJeiP.– Vyp. 2(30).– Sevastopol', SNUJaJeiP, 2009.– p. 9–13.

11. Azarenko E.V., Akimov A.N., Brzhezinskij V.A., Man'kovskij V.A. Sposob vtorichnogo ispol'zovanija gornyh otvalov uranodobyvajushhih shaht Cb. nauch. tr. SNUJaJeiP.– Vyp. 8.– Sevastopol': SNUJaJeiP, 2008.– p. 5–13.

12. Akimov A.M., Azarenko E.V., Tret'jakova L.V. Radiacionnoe zonirovanie territorij Ukrainy, podvergshijsja radioaktivnomu zagrjazneniju vsledstvie avarii na Chernobyl'skoj AJeS Zbirnik naukovih prac' SNUJaEtaP.– Sevastopol': SNUJaE-taP, 2010.– Vip. 18.– p. 26–34.

УДК 504.064.36

Азаренко О.В., Гончаренко Д.Г., Гончаренко Ю.Ю.

МЕТОДИ НЕРУЙНІВНОГО КОНТРОЛЮ СТАНУ НЕБЕЗПЕЧНИХ ОБ'ЄКТІВ І МЕХАНІЗМІВ

Пропонуються два нові методи неруйнівного контролю стану небезпечних об'єктів і механізмів, які працюють, на основі фундаментальної акустики. Перший використовує спектральний аналіз шумів агрегатів, які працюють, другий – гідроакустичну голографію.

Azarenko O.V., Goncharenko D.G., Goncharenko Ju. Ju.

METHODS OF NON-DESTRUCTIVE CONTROL OF THE STATE DANGEROUS OBJECTS AND MECHANISMS

Two new methods of non-destructive control of the state of dangerous objects and working mechanisms are offered on the basis of fundamental acoustics. The first uses the spectrology of noises of working aggregates, second, – hydroacoustic holography.