

## **ЕНЕРГЕТИКА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ**

*Некрасов П. О.*

Оптимізація параметрів процесу ферментативної етерифікації жирних кислот етанолом 5

*Крутиков Г. А., Стрижак М. Г.*

Свободнопрограммируемый дискретный пневмопривод с энергосберегающим режимом работы 11

## **МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ**

*Анипко О. Б., Хайков В. Л.*

Модель молекулярно-диффузного переноса в метательных взрывчатых веществах артиллерийских боеприпасов 17

*Панасенко В. В., Гринь Г. И., Лобойко В. А., Лавренко А. А., Кобзев А. В.*

Термодинамика химических реакций в технологии карбоната калия 28

*Братах М. И., Топоров В. Г., Варавина Е. П., Кутя М. М.*

Математическая модель залпового выброса жидкости из полости газопровода 37

*Огурцов А. Н., Близнюк О. Н., Масалитина Н. Ю.*

Моделирование нестационарной кинетики радиационной модификации материалов электронными возбуждениями: эволюция характеристической люминесценции модельных кристаллов и диссоциация биополимеров ДНК 43

## **ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

*Жунь Г. Г.*

Исследование поверхности изоляционных материалов для криососудов адсорбционным методом 52

*Рассоха. А. Н., Черкашина А. Н.*

Структура фурано-эпоксидных композитов: фрактально-перколяционный подход 57

*Цимбал О. О., Омельченко Н. О., Галкін С. С., Варавина О. П., Кутя М. М.*

Комплексні геохімічні дослідження для пошуку покладів вуглеводнів 63

*Братах М. І.*

Оцінка впливу втрат тиску в системі збору газу на обсяги його видобутку 73

*Григоров А. Б.*

Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел 81

## **СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ**

<i>Братах М. И., Кутя М. М., Петрова А. В., Лавров В. С., Сероус В. С.</i> Компьютеризация учебного процесса контроля гидратообразования и квазистационарных режимов работы газопроводов системы добычи и сбора газа	86
<i>Трошенькин В. Б., Зипунников Н. Н., Трошенькин Б. А.</i> Сравнительный анализ способов автономного производства водорода (обзорная статья)	92

УДК 665:664.3:577.152.311

Некрасов П.О.

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ЕТЕРИФІКАЦІЇ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЕТАНОЛОМ

**Вступ.** Однією із актуальних соціальних проблем нашого часу є розроблення нових вітчизняних технологій харчових продуктів функціонального призначення, спрямованих на захист та збереження здоров'я людини. Сучасний науковий досвід у сфері функціонального харчування свідчить про те, що регулярне вживання людиною у їжу сполук, які знижують рівень нейтрального жиру в крові, запобігає виникненню хвороб, пов'язаних з атеросклерозом: ішемічної хвороби серця, інфаркту міокарда, гіперліпідемії та ожирінню [1–3]. У зв'язку з цим актуальним напрямком розвитку харчовій галузі є виробництво структурованих ліпідів, що мають у своєму складі ацили середньоланцюгових насичених та  $\omega$ -3 і  $\omega$ -6 поліненасичених кислот [4–9].

Раніше проведеними нами дослідженнями доведено, що інноваційною, енергозберігаючою та екологічнобезпечною технологією виробництва структурованих ліпідів є ферментативна трансетерифікація жирів з підвищеним вмістом довголанцюгових поліненасичених жирних кислот та етилових ефірів середньоланцюгових жирних кислот [10].

В свою чергу, встановлено, що одержання етилових ефірів середньоланцюгових жирних кислот раціонально здійснювати шляхом біокаталітичної етерифікації етилового спирту та відповідних кислот. Перебіг вказаного процесу визначається чотирма основними факторами: співвідношенням вихідних субстратів, кількістю ферменту, температурою та часом. При цьому знижений вміст етанолу призводить до низького ступеня перетворення вихідних субстратів, а надлишок – до сповільнення процесу, обумовлене інгібуванням біокаталізатора етиловим спиртом. Крім того, враховуючи відносно високу вартість ферментного препарату, бажано мінімізувати його кількість у реакційній суміші, забезпечуючи при цьому протікання ферментативного процесу з максимальним виходом продуктів реакцій. Вказаний процес є ендотермічним, тобто вимагає підведення тепла. У той же час значне підвищення температури спричиняє інактивацію фермента внаслідок його теплової денатурації. Слід зазначити, що оптимум часу протікання ферментативної етерифікації обумовлюється з однієї сторони забезпеченням максимально можливого в заданих умовах ступеня перетворення вихідних субстратів, з іншого боку – мінімізацією утворення побічних речовин та економічною доцільністю.

**Мета досліджень.** Мета даної роботи полягала у встановленні оптимальних параметрів ферментативної етерифікації жирних кислот етанолом з використанням як критерію оптимізації максимального виходу цільового продукту. Оцінку вказаного критерію здійснювали за ступенем перетворення вихідної жирної кислоти (ЖК) в етиловий ефір (Еф).

**Експериментальна частина.** Модельні суміші складалися із середньоланцюгової (каприлової) жирної кислоти та етанолу (Ет) у мольних співвідношеннях від 1 : 1 до 1 : 5. Реакції каталізували за допомогою ферментного препарату Novozym 435 («Novozymes», Данія). Кількість біокаталізатора становила від 2 % до 20 % мас. по відношенню до маси реакційної суміші. Етерифікацію здійснювали при температурах від 30 °С до 70 °С при постійному перемішуванні. Час процесу варіювали від 60 до 360 хвилин. У визначені проміжки часу відбирались проби, в яких титруванням розчи-

ном лугу з наступним розрахунком встановлювався ступінь перетворення каприлової кислоти у відповідний етиловий ефір (Еф). Дослідження виконували у 2-х паралелях.

Отримані експериментальні дані використовувалися в якості вихідних для моделювання та оптимізації параметрів процесу ферментативної етерифікації середньоланцюгових жирних кислот етанолом шляхом комбінування апаратів нейронних мереж і генетичних алгоритмів [11, 12]. Вказаний метод є одним з найбільш сучасних і найкращих математичних апаратів оптимізації складних багатопараметричних функціональних залежностей [13 – 15]. Програмну реалізацію математичного апарату було виконано у середовищі MATLAB 7 (The Mathworks, Inc.).

Попереднє моделювання процесу ферментативної етерифікації полягало у визначення структури нейронної мережі, яке виконувалося шляхом проведення ряду обчислювальних експериментів з різними параметрами топології – кількість шарів, кількість нейронів у шарі, активаційна функція та інші. У результаті для апроксимації експериментальних даних нами була побудована тришарова мережа прямої передачі сигналу з 5 і 7 нейронами в першому та другому (схованих) шарах відповідно, і 1 нейроном у третьому (вихідному) шарі. Структуру розробленої мережі представлено на рис. 1.

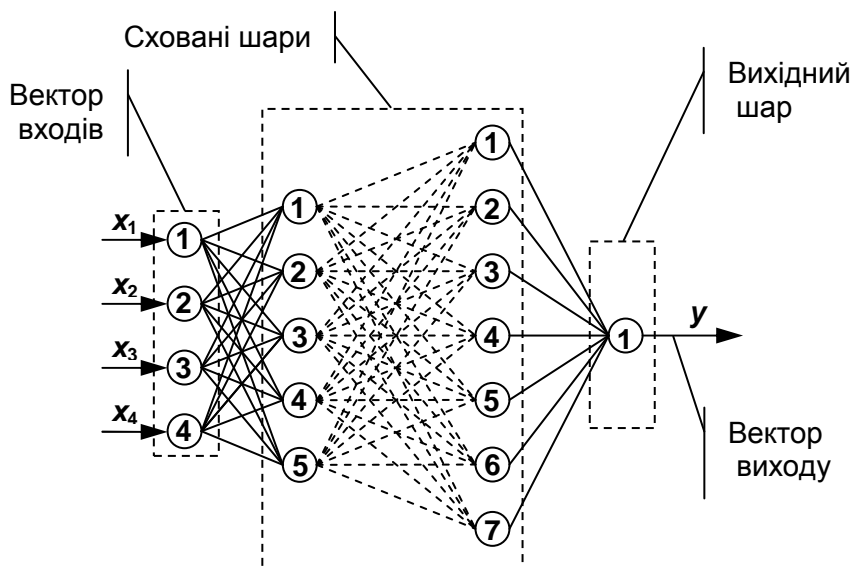


Рисунок 1 – Схема тришарової мережі прямої передачі сигналу, що використано для апроксимації експериментальних даних процесу ферментативної етерифікації

У якості функції активації схованих шарів і вихідного шару була обрана гіперболічна тангенціальна функція. Як функцію оцінки якості навчання був використаний комбінований критерій якості. У якості алгоритму адаптації та навчання – алгоритм Левенберга-Макрвардта. Кількість епох навчання – 100. Точність – 0,0001.

Дані експериментів з ферментативної етерифікації використовувалися для тренування та верифікації штучної нейронної мережі. Обсяг навчальної та верифікаційної вибірок дорівнював відповідно 85 та 20 вимірювань. Їх структура та значення представлені відповідно в таблицях 1 і 2.

Дані, наведені в табл. 1 і 2, свідчать про адекватність нейронної мережі експериментальним даним. Середнє значення абсолютного відхилення модельних даних від експериментальних у навчальній вибірці склало 1,6 %, а у верифікаційній – 1,9 %.

Розроблена в результаті конструювання, навчання і верифікації багатопараметрична штучна нейронна мережа далі використовувалася для обчислення функції пристосова-

ності при оптимізації ферментативної етерифікації методом генетичних алгоритмів. Були задані наступні значення параметрів апарата генетичних алгоритмів: обсяг вибірки – 200, кількість елітних нащадків – 20, кількість поколінь – 50. У якості функцій мутації та схрещування використовувалися відповідно адаптивна і евристична функції.

Таблиця 1 – Фрагмент навчальної вибірки

ЖК:Ет	Кількість ферменту, % мас.	Температура, °С	Час, хв.	Ступінь перетворення ЖК в Еф, %		Абсолютне відхилення, %
				Експеримент	Модель	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y$		
0,2	2	30	360	18,4	18,5	0,6
0,2	20	30	360	34,0	34,2	0,6
0,2	2	70	240	23,8	23,8	0,0
0,2	20	50	60	32,0	32,5	1,5
0,2	20	50	240	47,0	47,7	1,4
0,4	2	60	180	27,8	27,1	2,4
0,4	15	60	180	50,0	50,9	1,9
0,4	15	40	180	36,5	35,8	2,0
0,4	15	40	360	58,2	58,1	0,2
0,4	10	40	360	42,6	42,3	0,6
0,6	10	50	240	51,8	53,5	3,2
0,6	20	50	240	72,0	72,5	0,8
0,6	5	50	300	46,0	43,8	4,7
0,6	5	70	300	44,0	43,3	1,6
0,6	10	40	300	48,3	47,1	2,4
0,8	2	60	120	26,1	26,6	2,0
0,8	10	60	120	53,6	52,1	2,7
0,8	20	60	120	77,2	78,6	1,8
0,8	2	70	60	10,4	10,7	2,7
0,8	2	70	180	30,0	29,9	0,2
0,8	2	70	300	38,1	38,4	0,9
0,8	2	70	360	42,0	41,2	1,8
1	5	50	180	61,2	61,6	0,7
1	10	50	180	75,0	76,0	1,3
1	15	50	180	83,2	81,9	1,6
1	20	50	180	83,8	83,8	0,0
1	10	40	300	76,5	75,1	1,8
1	10	60	300	92,0	94,5	2,7
1	15	60	120	78,5	78,5	0,0
1	15	60	360	98,0	98,1	0,1

Таблиця 2 – Верифікаційна вибірка

ЖК:Ет	Кількість ферменту, % мас.	Температура, °С	Час, хв.	Ступінь перетворення ЖК в Еф, %		Абсолютне відхилення, %
				Експеримент	Модель	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	у		
0,2	10	30	360	25,5	25,6	0,2
0,2	2	70	120	19,5	18,8	3,6
0,2	2	70	360	26,9	27,0	0,2
0,2	20	50	300	52,3	52,2	0,2
0,4	10	60	180	38,3	39,1	2,2
0,4	20	60	180	61,4	60,4	1,6
0,4	15	40	60	24,0	25,4	5,8
0,4	15	40	300	48,4	48,0	0,8
0,6	5	50	240	40,0	39,2	2,0
0,6	15	50	240	69,2	69,8	0,9
0,6	5	40	300	43,4	42,8	1,3
0,6	5	60	300	48,1	48,1	0,0
0,6	10	60	300	58,0	60,3	4,0
0,6	10	70	300	56,2	52,3	7,0
0,8	5	60	120	38,0	37,8	0,4
0,8	15	60	120	76,0	75,6	0,5
0,8	2	70	120	24,1	23,1	4,2
1	10	50	300	84,0	85,1	1,3
1	10	70	300	90,3	90,7	0,4
1	15	60	300	98,2	97,0	1,2

На рис. 2 представлені найкращі (максимальні) значення функції пристосованості на відповідному поколінні функціонування генетичних алгоритмів.

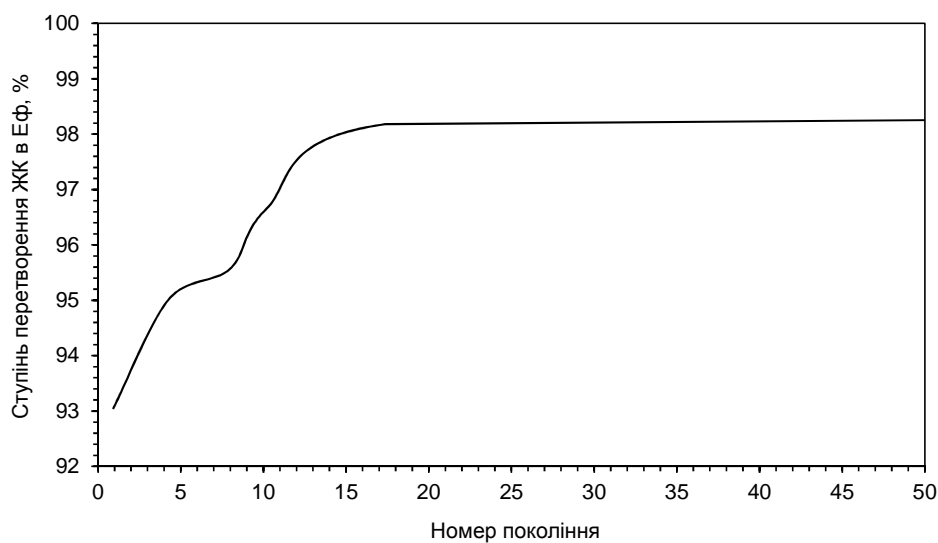


Рисунок 2 – Процес оптимізації ферментативної етерифікації середньооланцюгових жирних кислот етанолом комбінуванням методів генетичних алгоритмів і нейронних мереж

Як можна спостерігати (рис. 2), починаючи з 17 покоління відзначається наявність сталого значення функції відклику, що відповідає встановленню її оптимуму – 98,2 % ступеня перетворення жирних кислот у відповідні етилові ефіри. Цей результат досягається при наступних розрахункових значеннях вихідних параметрів: мольне співвідношення жирної кислоти і етанолу – 1:1, кількість ферменту – 15 % по відношенню до маси реакційної суміші, температура – 60 °С, час реакції – 240 хвилин.

Встановлені оптимальні параметри ферментативної етерифікації були апробовані в умовах дослідно-промислового виробництва етилових ефірів. Згідно результатів випробовувань ступінь перетворення вихідних жирних кислот в етилові ефірі складав  $98 \pm 0,5$  % мас., що добре корелюється із даними моделювання.

**Висновки.** Методом комбінованого використання апаратів генетичних алгоритмів і нейронних мереж встановлено оптимальні параметри ферментативної етерифікації жирних кислот етанолом. Результати дослідно-промислових випробовувань підтвердили адекватність математичного моделювання.

#### Література

1. Katsilambros N. Clinical nutrition in practice / N. Katsilambros. – Chichester, West Sussex, U.K.: Wiley-Blackwell, 2010. – 232 pp.
2. Moffatt R. J. Lipid metabolism and health / R. J. Moffatt, B. A. Stamford. – Boca Raton, FL, USA: CRC/Taylor & Francis, 2006. – 366 pp.
3. Shibamoto T. Functional food and health / T. Shibamoto. – American Chemical Society, Division of Agricultural and Food Chemistry, Washington, USA, 2008. – 514 pp.
4. Marten B. Medium-chain triglycerides / B. Marten, M. Pfeuffer, J. Schrezenmeir // International Dairy Journal. – 2006. – Vol. 16. – №11. – P. 1374–1382.
5. Labarthe F. Medium-chain fatty acids as metabolic therapy in cardiac disease / F. Labarthe, R. Gélinas, C. Des Rosiers // Cardiovascular Drugs and Therapy. – 2008. – Vol. 22. – №2. – P. 97–106.
6. Caterina R. D. n-3 fatty acids: Antiatherosclerotic effects / R. D. Caterina, A. Zampolli // Lipids. – 2001. – Vol. 36. – Suppl. 1. – P. 69–78.
7. Balk E. M. Effects of omega-3 fatty acids on serum markers of cardiovascular disease risk: A systematic review / E. M. Balk, A. H. Lichtenstein, M. Chung // Atherosclerosis. – 2006. – Vol. 189. – №1. – P. 19–30.
8. Harris W. S. Omega-3 fatty acids and coronary heart disease risk: Clinical and mechanistic perspectives / W. S. Harris, M. Miller, A. P. Tighe // Atherosclerosis. – 2008. – Vol. 197. – №1. – P. 12–24.
9. Meyer B. Dietary intakes and food sources of omega-6 and omega-3 polyunsaturated fatty acids / B. Meyer, N. Mann, J. Lewis // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – №4. – P. 391–398.
10. Некрасов П.О. Ферментативний метод отримання дієтичних структурованих ліпідів / П.О. Некрасов, О.В.Подлісна, Ю.М. Плахотна, Г.Є. Поліщук // Наукові праці НУХТ. – Київ: НУХТ, 2009.– №29. – С. 26–29.
11. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс, 2-е издание / С. Хайкин. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2006. – 1104 с.
12. Рутковская Д. Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы / Д. Рутковская, М. Пилиньский, Л. Рутковский; пер. с польск. И.Д. Рудинского. – М.: Горячая линия-Телеком, 2006. – 452 с.

13. Baishan F. Using genetic algorithms coupling neural networks in a study of xylitol production: medium optimisation / F. Baishan, C. Hongwen, X. Xiaolan, W. Ning, H. Zongding // *Process Biochemistry*. – 2003. – Vol. 38, №7. – P. 979–985.

14. Wang S. Predicting saturates of sour vacuum gas oil using artificial neural networks and genetic algorithms / S. Wang, X. Dong, R. Sun // *Expert Systems with Applications*. – 2010. – Vol. 37, №7. – P. 4768–4771.

15. Rezende M. Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms / M. Rezende, C. Costa, A. Costa, M. Maciel, R. Filho // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – Vol. 63, №2. – P. 330–341.

#### Bibliography (transliterated)

1. Katsilambros N. *Clinical nutrition in practice* N. Katsilambros. – Chichester, West Sussex, U.K.: Wiley-Blackwell, 2010. – 232 pp.

2. Moffatt R. J. *Lipid metabolism and health* / R. J. Moffatt, B. A. Stamford. – Boca Raton, FL, USA: CRC Taylor & Francis, 2006. – 366 pp.

3. Shibamoto T. *Functional food and health* T. Shibamoto. – American Chemical Society, Division of Agricultural and Food Chemistry, Washington, USA, 2008. – 514 pp.

4. Marten B. Medium-chain triglycerides B. Marten, M. Pfeuffer, J. Schrezenmeir *International Dairy Journal*. – 2006. – Vol. 16. – #11. – P. 1374–1382.

5. Labarthe F. Medium-chain fatty acids as metabolic therapy in cardiac disease F. Labarthe, R. Gélinas, C. Des Rosiers *Cardiovascular Drugs and Therapy*. – 2008. – Vol. 22. – #2. – P. 97–106.

6. Caterina R. D. n-3 fatty acids: Antiatherosclerotic effects R. D. Caterina, A. Zampolli *Lipids*. – 2001. – Vol. 36. – Suppl. 1. – P. 69–78.

7. Balk E. M. Effects of omega-3 fatty acids on serum markers of cardiovascular disease risk: A systematic review E. M. Balk, A. H. Lichtenstein, M. Chung *Atherosclerosis*. – 2006. – Vol. 189. – #1. – P. 19–30.

8. Harris W. S. Omega-3 fatty acids and coronary heart disease risk: Clinical and mechanistic perspectives W. S. Harris, M. Miller, A. P. Tighe *Atherosclerosis*. – 2008. – Vol. 197. – #1. – P. 12–24.

9. Meyer B. Dietary intakes and food sources of omega-6 and omega-3 polyunsaturated fatty acids B. Meyer, N. Mann, J. Lewis *Lipids*. – 2003. – Vol. 38. – #4. – P. 391–398.

10. Nekrasov P.O. Fermentativnij metod otrimannja dietichnih strukturovanih lipidiv P.O. Nekrasov, O.V.Podlisna, Ju.M. Plahotna, G.С. Polishhuk *Naukovi praci NUHT*. – Kiiv: NUHT, 2009.– #29. – p. 26–29.

11. Hajkin S. *Nejronnye seti: polnyj kurs, 2-e izdanie* S. Hajkin. – M.: Izdatel'skij dom «Vil'jams», 2006. – 1104 p.

12. Rutkovskaja D. *Nejronnye seti, geneticheskie algoritmy i nechetkie sistemy* D. Rutkovskaja, M. Pilin'skij, L. Rutkovskij; per. s pol'sk. I.D. Rudinskogo. – M.: Gorjachaja linija-Telekom, 2006. – 452 p.

13. Baishan F. Using genetic algorithms coupling neural networks in a study of xylitol production: medium optimisation F. Baishan, C. Hongwen, X. Xiaolan, W. Ning, H. Zongding *Process Biochemistry*. – 2003. – Vol. 38, #7. – P. 979–985.

14. Wang S. Predicting saturates of sour vacuum gas oil using artificial neural networks and genetic algorithms S. Wang, X. Dong, R. Sun *Expert Systems with Applications*. – 2010. – Vol. 37, #7. – P. 4768–4771.



15. Rezende M. Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms M. Rezende, C. Costa, A. Costa, M. Maciel, R. Filho Chemical Engineering Science. – 2008. – Vol. 63, #2. – P. 330–341.

УДК 665:664.3:577.152.311

Некрасов П.А.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ФЕРМЕНТАТИВНОЙ  
ЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЭТАНОЛОМ**

Использование методов генетических алгоритмов и нейронных сетей позволило установить оптимальные режимы ферментативной этерификации жирных кислот этанолом. Результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний подтвердили адекватность моделирования оптимума для основных четырех параметров процесса: соотношения субстратов, содержания фермента, температуры и времени.

Nekrasov P.O.

**PROCESS PARAMETERS OPTIMIZATION OF ENZYMATIC ESTERIFICATION  
OF FATTY ACIDS WITH ETHANOL**

Use of artificial neural network-genetic algorithm technique made it possible to determine optimal process parameters of enzymatic esterification fatty acids with ethanol. The results of laboratory and experimental-industrial tests corroborated optimum modelling adequacy for four primary process parameters: substrates ratio, enzyme amount, temperature and time.

УДК 621.05

Крутиков Г.А., Стрижак М.Г.

### СВОБОДНОПРОГРАММИРУЕМЫЙ ДИСКРЕТНЫЙ ПНЕВМОПРИВОД С ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИМ РЕЖИМОМ РАБОТЫ

**Актуальность работы.** При массовом использовании пневмоприводов в гибких автоматизированных производствах кроме обеспечения заданной точности позиционирования, высокого быстродействия и свободной перенастройки точек позиционирования от пневмопривода требуется и максимально возможное снижение непроизводительных энергозатрат. Последнее требование достаточно актуально ввиду дороговизны используемого энергоносителя – сжатого воздуха.

**Цель работы.** Разработка пневматической схемы привода и алгоритма управления, обеспечивающих наряду с традиционными требованиями (точность позиционирования, заданное быстродействие и т.д.) режим энергосбережения.

**Основные положения.** В работах [1, 2] обоснована стратегия дискретного свободнопрограммируемого позиционирования рабочего органа (РО) пневмопривода (ПП) с использованием стандартных пневмораспределителей и микропроцессорного управления. Основой этой стратегии является представление ПП в виде системы переменной структуры (СПС), в которой движение РО, торможение и позиционирование осуществляется за счёт изменения структуры коммутационных связей в зависимости от нахождения РО в той или иной подобласти фазового пространства.

Наиболее рациональным, в соответствии с этой концепцией, представляется трёхэтапный режим позиционирования, при котором первые два этапа: разгон и радикальное ("грубое") торможение вплоть до первой остановки РО, осуществляется при разомкнутом ПП, а третий этап представляет собой отслеживание линии переключения, когда распределители переключаются в зависимости от знака функции рассогласования  $U$ . Функция рассогласования представляется как некоторая граничная линия в фазовой плоскости и чаще всего это наклонная линия, которая проходит через точку позиционирования [2]:

$$U = X_Z - X - K_V V, \tag{1}$$

где  $U$  – функция переключения;  $X, X_Z$  – текущая и заданная координата РО;  $V$  – скорость РО;  $K_V$  – коэффициент обратной связи по скорости.

На рис. 1 представлена наиболее простая пневматическая схема (схема №1), используемая рядом авторов для дискретного управления многопозиционным пневмоприводом [6].

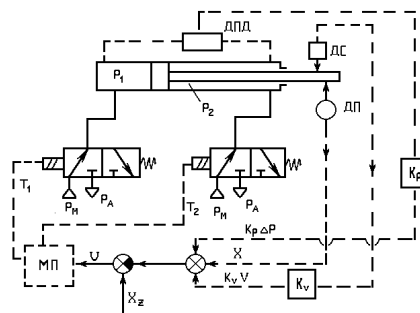


Рисунок 1 – Пневматическая схема многопозиционного ПП с дискретным управлением

Таблица 1 – Программа управления пневмораспределителями

Фазы движения	$T_1$	$T_2$
Разгон вправо	0	1
Радикальное торможение	1	0
Отработка линии переключения	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$	$\frac{1 + \text{sign}U}{2}$
Фиксация	1	1

Такие ПП, как и классические следящие системы, оснащаются датчиками положения, скорости и, в ряде случаев, датчиками перепада давления и имеют контуры обратных связей, но вместо аналогового сервоклапана, который реагирует на знак и величину функции рассогласования они имеют дискретные пневмораспределители, которые реагируют только на знак функции рассогласования. Причём показано, что для устойчивой отработки линии переключения, т.е. функции рассогласования  $U$  её необходимо усложнять переходя от двухконтурного регулятора вида (1) к трёхконтурному регулятору с функцией переключения:

$$U = X_Z - X - K_V V - K_P \Delta P. \tag{2}$$

Усложнение функции переключения  $U$  крайне нежелательно при реализации программы самообучения [1]. Поэтому задачу надёжной отработки линии переключения  $U(1)$  необходимо решать за счёт выбора рациональной пневматической схемы, в которой для каждой фазы движения РО ПП необходимо предусмотреть оптимальную коммутационную ситуацию. При этом кроме поставленной задачи необходимо решать и задачу энергосбережения.

Все желаемые коммутационные ситуации, которые должна реализовать пневматическая схема, изображены на рис. 2.

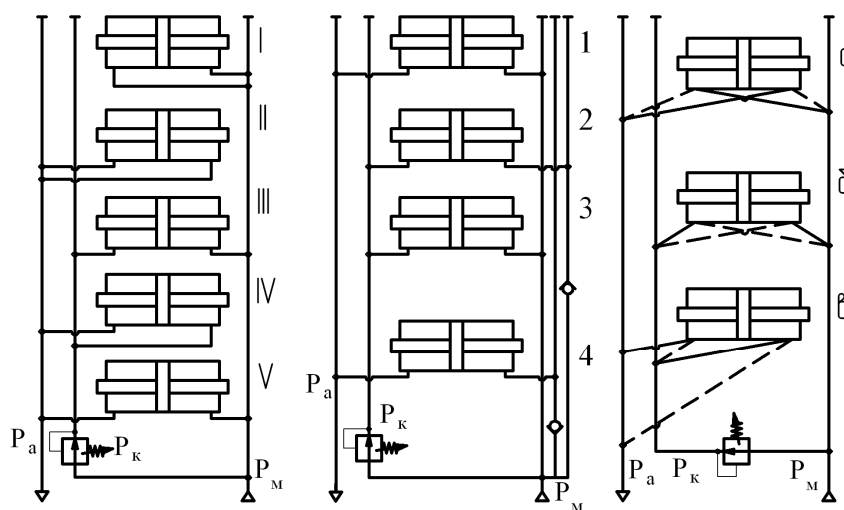


Рисунок 2 – Варианты коммутационных связей в ПП при движении РО вправо для исходного состояния РО (а), радикального торможения (б) и отслеживания линии переключения (с)

Для режима разгона РО оставим только одну коммутационную ситуацию, когда рабочая полость ПП соединена с магистралью питания, а выхлопная полость – с атмосферой. При описании коммутационных ситуаций в каждой фазе движения принят следующий порядок: вариант коммутаций полостей ПП при исходном состоянии (фиксации) обозначается римской цифрой (рис. 1а), вариант коммутации полостей ПП при радикальном торможении обозначается арабскими цифрами (рис. 1б), и вариант коммутации при отслеживании линии переключения обозначается буквами (рис. 1с).

Пневматическая схема (схема №2) с минимально необходимым набором пневмораспределителей, реализующая все желаемые коммутационные ситуации для всех фаз движения представлена на рис. 3 [4].

На рис. 3 ПК – программируемый контроллер; ДП – датчик положения; БП1 – блок питания интерфейсной магистрали; БП2 – блок питания свободнокомпоуемых модулей контроллера; МП – микропроцессорный модуль; АЦП – аналогово-цифровой преобразователь; МВ – модуль вывода дискретных сигналов; ИМО – интерфейсная магистраль [5]; Ф – пневмомеханический фиксатор; F, R, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> – дискретные управляющие сигналы пневмораспределителей.

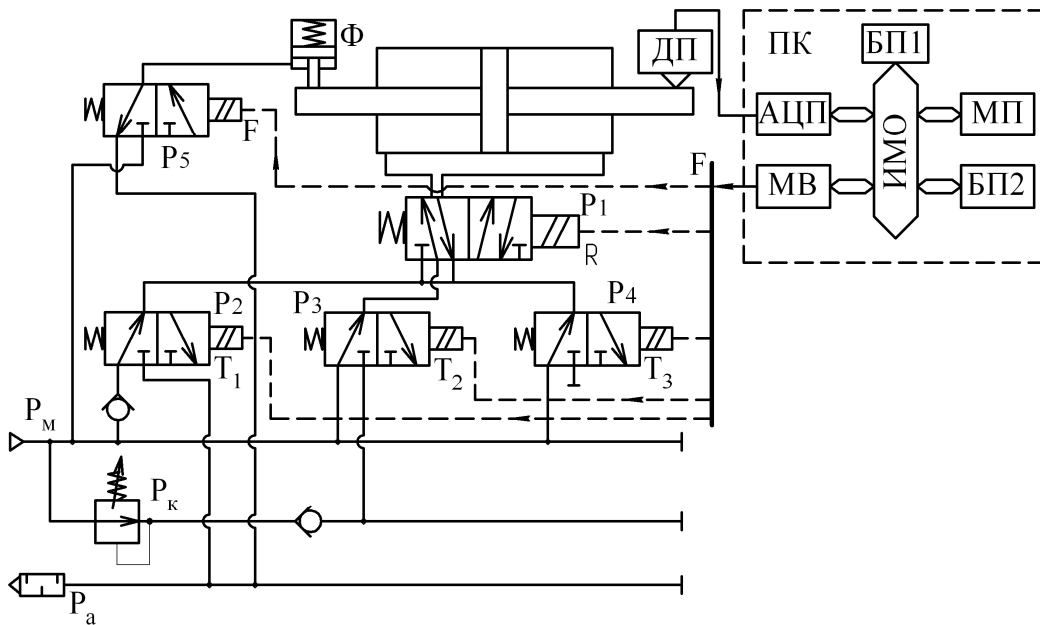


Рисунок 3 – Универсальный пневматический управляющий модуль с минимально необходимым количеством пневмораспределителей

Пневматическая часть схемы состоит из одного 5-ти линейного и четырёх 3-х линейных распределителей, а также из пневматических линий с тремя уровнями давлений ( $p_m$ ,  $p_k$  и  $p_a$ ). Распределитель P<sub>1</sub> обеспечивает отслеживание линии переключения, распределители P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> и P<sub>4</sub> обеспечивают необходимую гамму коммутационных ситуаций для каждой фазы движения, распределитель P<sub>5</sub> управляет пневмомеханическим фиксатором F.

Наиболее рациональные алгоритмы управления из широкой гаммы возможных комбинаций приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Программа управления пневмораспределителями при разных способах позиционирования

Номер схемы	Фазы движения	R	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	F	Номер схемы	Фазы движения	R	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	F
I.3.б	разгон вправо	0	1	0	1	1	IV.2.в	разгон вправо	0	1	0	1	1
	радикальное торможение	0	0	1	0	1		радикальное торможение	0	0	1	1	1
	отслеживание линии переключения	$\frac{1-\text{sign}U}{2}$	0	1	0	1		отслеживание линии переключения	$\frac{1+\text{sign}U}{2}$	1	1	1	1
	фиксация	$0 \vee 1$	0	0	0	0		фиксация	$0 \vee 1$	1	1	1	0

Движение РО в фазовой плоскости в соответствии с алгоритмом управления IV.2.в представлено на рис. 4. Фазовая плоскость при использовании данной стратегии управления разбита на четыре подобласти и при переходе из одной в другую подобласть происходит переключение коммутационных связей в пневмосистеме. Необходимо отметить, что в подобласти I и II ПП остаётся разомкнутым и только после первой остановки РО ( $X_x$  – координата первой остановки) включается релейная обратная связь и происходит отслеживание линии переключения  $U$ .

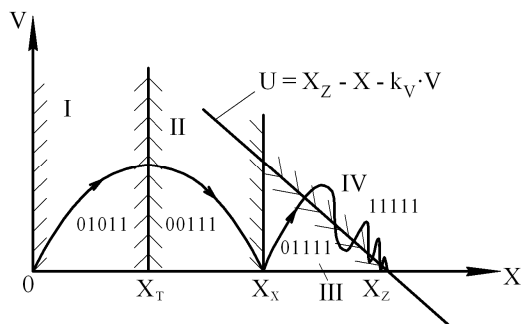


Рисунок 4 – Движение РО в фазовой плоскости в соответствии с алгоритмом IV.2.в

На рис. 5 и 6 представлены переходные процессы, полученные при разных алгоритмах управления (I.3.б – рис. 5 и IV.2.в – рис. 6).

Отличительная особенность схемы № 2 с предлагаемым алгоритмом работы – возможность работы только на основе двухконтурного ПД-регулятора (1) без введения отрицательной обратной связи по перепаду давления. Энергозатраты схемы № 2 с алгоритмом I.3.б и IV.2.в снижаются, особенно для алгоритма IV.2.в (рис. 6). В этом случае подача сжатого воздуха к ПП из магистрали высокого давления прекращается в начале "радикального" торможения. Причём, в режиме торможения происходит частичная рекуперация в сеть высокого давления полости. При отлаживании линии переключения сжатый воздух отбирается из линии с пониженным давлением, близким к атмосферному. Кроме того снижается непроизводительная работа выталкивания сжатого воздуха из выхлопной полости в процессе разгона РО из-за низкого противодавления.

Все эти факторы приводят к значительному снижению непроизводительных энергозатрат ПП со схемой № 2 при алгоритме IV.2.в.

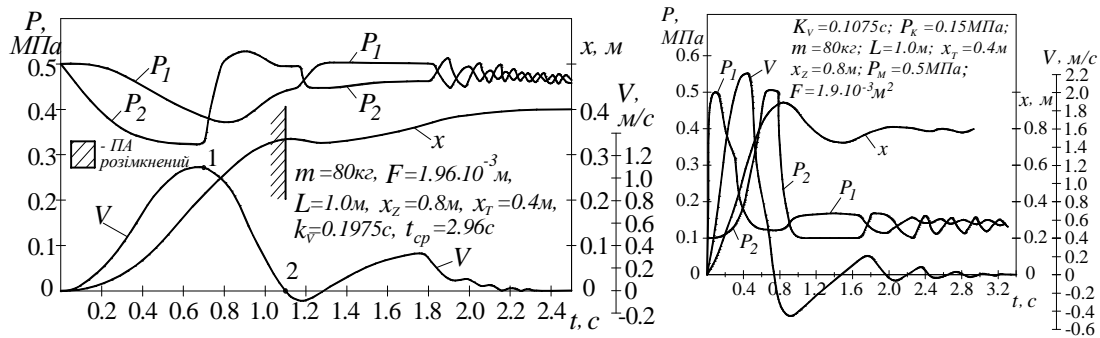


Рисунок 5 – Переходный процесс для ПП с алгоритмом I.3.б

Рисунок 6 – Процесс позиционирования с алгоритмом IV.2.в

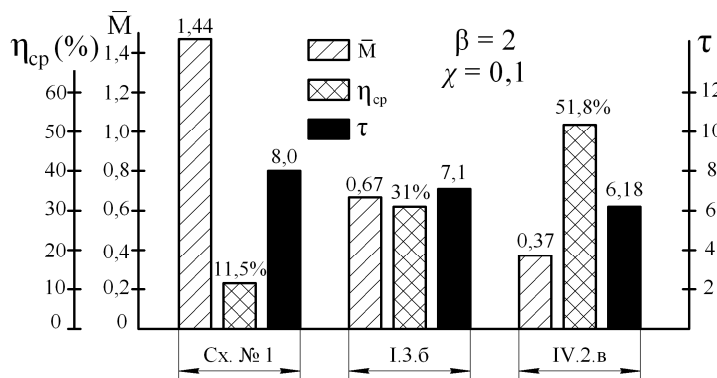


Рисунок 7 – Сравнительная диаграмма энергетических и динамических характеристик

Сравнительная диаграмма на рис. 7 основных энергетических характеристик для трёх рассмотренных случаев построена при соблюдении равных критериев динамического подобия  $\beta$  и  $\chi$  [3].

На диаграмме  $\bar{M}$  – относительное количество сжатого воздуха, потреблённого при одном срабатывании;  $\eta_{cp}$  – осреднённый за цикл КПД [3];  $\tau$  – безразмерное время срабатывания [3].

**Выводы.** Полученная пневматическая схема с двумя рациональными алгоритмами управления, а также стратегия трёхэтапного позиционирования с отработкой на последнем этапе пропорционально-дифференциальной релейной обратной связи является экономически привлекательной не только из-за низкой цены стандартных пневматических элементов, но также из-за возможности осуществлять эффективное энергосбережение.

### Литература

1. Крутиков Г.А., Вурье Б.А. Выбор оптимального управления релейным многопозиционным пневмоприводом // Автоматизация и современные технологии. – М.: Машиностроение. – 1995. – № 9. С. 5–10.
2. Крутиков Г.А., Хмелевская О.Г. Повышение быстродействия и точности позиционирования многопозиционного пневмопривода за счёт адаптивного микропроцессорного управления // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999, № 49. С. 28–33.

3. Крутиков Г.А. Разработка энергосберегающей структуры пневмопривода с торможением в конце хода // Интегровані технології та енергозбереження. – 2007.– № 1. С. 3–10.
4. Крутиков Г.А., Седач В.В. Пневматический привод // а.с. 1596142 СССР. Оpubл. 30.01.89. Бюл. № 4, 1989 – 3 с.
5. Черкашенко М.В. Автоматизация проектирования систем гидро- и пневмоприводов с дискретным управлением // Монография, Харьков, НТУ «ХПИ», 2007, 211 с.
6. Linnet J.A., Smith M.C. An accurate low – friction pneumatic position control system // Proc. Inst. Mech. Eng. – 1996. – Vol.20. – P. 203–208.

Bibliography (transliterated)

1. Krutikov G.A., Vur'e B.A. Vybor optimal'nogo upravlenija relejnym mnogopozicionnym pnevmoprivodom Avtomatizacija i sovremennye tehnologii. – M.: Mashinostroenie. – 1995. – # 9. p. 5–10.
2. Krutikov G.A., Hmelevskaja O.G. Povyshenie bystrodejstvija i tochnosti pozicionirovanija mnogopozicionnogo pnevmoprivoda za schjot adaptivnogo mikroprocessornogo upravlenija Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta. – Har'kov: HGPU. – 1999, # 49. p. 28–33.
3. Krutikov G.A. Razrabotka jenergosberegajushhej struktury pnevmoprivoda s tormozheniem v konce hoda Integrovanі tehnologiiі ta energozberezhennja. – 2007.– # 1. p. 3–10.
4. Krutikov G.A., Sedach V.V. Pnevmaticheskij privod a.s. 1596142 SSSR. Opubl. 30.01.89. Bjul. # 4, 1989 – 3 p.
5. Cherkashenko M.V. Avtomatizacija proektirovanija sistem gidro- i pnevmoprivodov s diskretnym upravleniem Monografija, Har'kov, NTU «HPI», 2007, 211 p.
6. Linnet J.A., Smith M.C. An accurate low – friction pneumatic position control system Proc. Inst. Mech. Eng. – 1996. – Vol.20. – P. 203–208.

УДК 621.05

Крутиков Г.А., Стрижак М.Г.

**ВІЛЬНОПРОГРАМОВАНИЙ ДИСКРЕТНИЙ ПНЕВМОПРИВОД  
З ЕНЕРГОЗАОЩАДЖУЮЧИМ РЕЖИМОМ РОБОТИ**

Розглянуті питання побудови багатопозиційного адаптивного пневмопривода на базі стандартної релейної пневмоапаратури, яка забезпечує не тільки потрібні точність і швидкодю, а й режим енергозбереження.

Krutikov G., Strizhak M.

**FULLY PROGRAMMABLE PNEUMATIC ACTUATOR WITH OPERATING MODE ENERGY SAVING**

The problems of constructing an adaptive multi-position actuator on the basis of a standard pneumatic relay, along with providing the required accuracy and speed energy-saving mode.



УДК 623.451.4

Анипко О.Б., Хайков В.Л.

**МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФFUЗНОГО ПЕРЕНОСА В МЕТАТЕЛЬНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ АРТИЛЛЕРИЙСКИХ БОЕПРИПАСОВ**

Нитроцеллюлозные пороха ствольных артиллерийских систем представляют собой многокомпонентные конденсированные (твердые) композиции, способные к устойчивому закономерному горению параллельными слоями в широком диапазоне давлений без внешнего доступа окислителя.

Изменение при хранении физико-химических характеристик нитроцеллюлозных порохов артиллерийских боеприпасов и обуславливаемые этим трансформации баллистических параметров ствольных систем, отмечается во многих работах [1–4] по естественному старению метательных зарядов.

В результате того, что нитроцеллюлоза по своей природе является химически неустойчивым веществом, с поверхности образуемых ею пороховых элементов осуществляется процесс переноса соединений азота, а изменение их концентрации в приповерхностном слое пороха обуславливает соответствующее перераспределение внутри порохового элемента.

Интенсивность переноса веществ может быть описана моделью молекулярной диффузии, выраженной в виде законов А. Фика, определяющим фактором которых является значение коэффициента молекулярной диффузии  $D$ . В свою очередь он в значительной степени зависит от температуры, физико-химических свойств диффузанта и диффузной среды. На сегодняшний день для нитроцеллюлозных порохов в литературе нет надежных и согласованных данных о значениях коэффициентов диффузии с учетом различий в составе диффундирующих компонентов. Поэтому разработка методов позволяющих оценить и решить задачу о распределении среднего по объему ПЭ содержания компонентов, составляющих диффундирующую часть пороховой нитроцеллюлозной массы, является актуальной, а учитывая календарный срок хранения и объемы запасов боеприпасов, находящихся на отечественных базах и складах – своевременной.

Необходимость перехода от контроля состояния метательного заряда к его мониторингу обуславливает значительность создания модели молекулярно-диффузного переноса, как составной части модуля анализа пороха [5]. Ниже следуемая математическая модель является развитием феноменологического подхода к явлению диффузного переноса соединений азота начало, которого положено в публикациях [1, 6]. В предлагаемой модели под пороховым элементом (ПЭ) рассматривается цилиндрическое зерно с одним сквозным центральным каналом. Такие пороха являются составной частью метательных зарядов многих видов боеприпасов.

Условная компоновочная схема порохового заряда, полученная методом засыпки в гильзу, представлена на рис. 1 а. Произвольно возьмем один ПЭ, виртуально увеличим его масштаб и изобразим его на рис. 1 б. Пусть толщина его горящего свода равняется  $2e_1$ . Цилиндрическая форма ПЭ характеризуется главной осью симметрии  $O_1$ , относительно которой он рассматривается как тело вращения. При вырезании и удалении сегмента получим два среза, которые обозначим прямоугольниками  $ABCD$  и  $A'B'C'D'$ . Отрезки  $AD$  и  $A'D'$  соответствуют внешней границе  $G_2$ , отрезки  $BC$  и  $B'C'$  – внутренней границе  $G_1$  (рис. 1 в). Ось симметрии горящего свода  $O_2$  делит каждый из срезов  $ABCD$ ,  $A'B'C'D'$  на две половины. Линии  $G_2$ ,  $G_1$  представляют собой границы

контакта ПЭ с окружающей газовой средой свободного объема порохового заряда. При этом в зависимости от условий протекания массопереноса будем считать, что интенсивность переноса диффундирующих веществ с внешней (внутренней) поверхностей трубки в газовую среду в общем случае не одинакова.

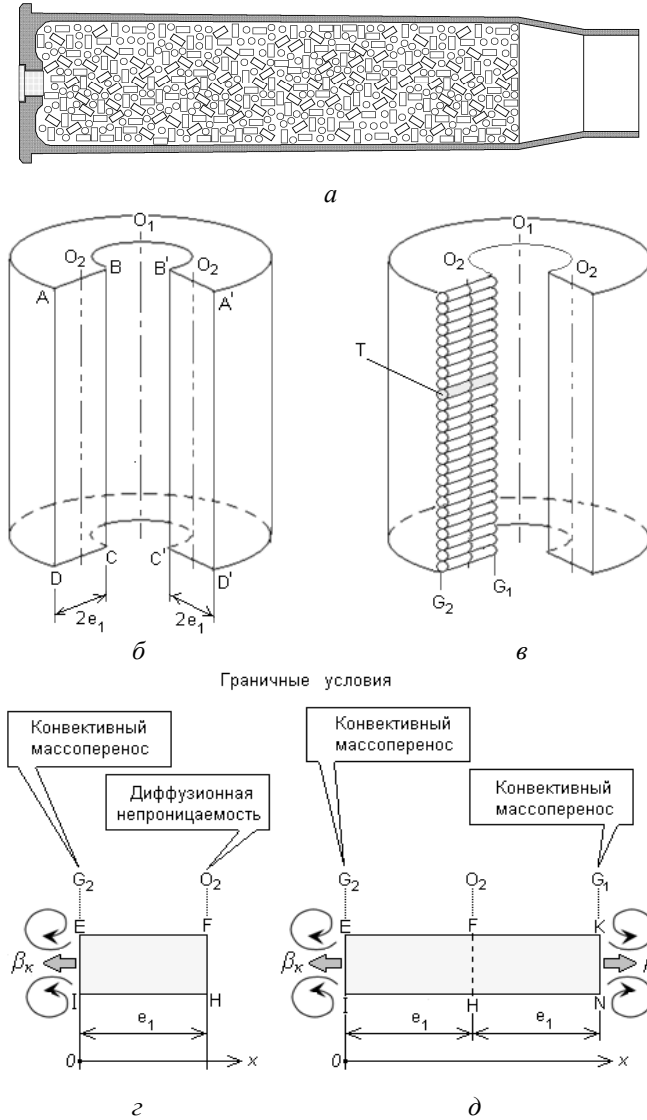


Рисунок 1 – Геометрическая интерпретация элементов модели молекулярной диффузии порохового элемента

увеличению  $x$ . Длина трубки  $EF = IH$  равняется половине горящего свода  $e_1$  ПЭ. Ее диаметр  $EI = FH$  стремится к нулю. На границах  $EF$  и  $IH$  действует условие диффузионной непроницаемости. При принятии допущения об отсутствии внутренних источников увеличения концентрации диффундирующего вещества (или проницаемости стенок  $EF, IH$ ) распределение диффузанта по длине трубки (декартовы координаты) как функции времени описывается однородным дифференциальным уравнением в частных производных второго порядка, параболического вида, известного как второй закон А. Фика:

Допустим, что пороховая масса является структурно-однородной, тогда ее можно представить в виде совокупности одинаково направленных тонких трубок (стержней) ограниченных по размеру геометрией ПЭ. В каждой из них имеет место молекулярно-диффузионный процесс (рис. 1, в). Таким образом, рассмотрение всей совокупности трубок в сечениях  $ABCD$  и  $A'B'C'D'$ , а также любого другого сечения ПЭ, может быть заменено исследованием процесса диффузии в одной из них, например, в трубке с обозначением «Т». Выявленные в ней качественные и количественные характеристики молекулярной диффузии могут быть распространены на всю совокупность трубок, построенных в заданном направлении, а значит, в общем, на весь ПЭ.

Рассмотрим половину выбранной тонкой трубки с левой границей  $EI$  соответствующей  $G_2$  и правой границей  $FH$ , соответствующей  $O_2$  (рис. 1 г). Начало отсчета лежит на границе  $G_2$ , линейный размер ( $x$ ) увеличивается в направлении к  $O_2$ . Массоперенос с границы  $G_2$  осуществляется в направлении противоположном

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (1)$$

Искомая функция  $c$  зависит от двух переменных  $x$  и  $\tau$ , когда (1) может быть записано в виде:

$$\frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c(x, \tau)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Краевые условия (рис. 1 г) включают в себя совокупность начального и граничных условий. В качестве начального условия задается распределение концентрации диффундирующего вещества для момента времени равного  $\tau = 0$ :

$$c(x, 0) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq s. \quad (3)$$

Для случая решения модельной задачи часто используется предположение о его равномерном распределении внутри ПЭ. Для условий рисунка 1 г вдоль отрезков ПН и ЕФ:

$$c(x, 0) = \xi. \quad (4)$$

Для случая прогнозирования изменения распределения концентрации азота внутри ПЭ на время  $\Delta\tau$  в качестве  $c(x, 0)$  может использоваться функция, полученная по данным рентгено-томографического сканирования ПЭ, методика которого отработана в [7].

Краевому условию для левой границы трубки (рис. 1 г) будут соответствовать параметры конвективного массопереноса, определяемые в виде граничного условия второго рода:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{G_2} = \beta_k, \quad (5)$$

где  $\beta_k$  – коэффициент массоотдачи на границе  $G_2$ .

То есть для условия  $c(0, \tau)$  на левой границе искомая функция равна  $f_1(\tau)$ :

$$c(0, \tau) = f_1(\tau).$$

Для правой границы (рис. 1 г) действует условие диффузной непроницаемости, которое при равенстве  $\beta_k$  на границах  $G_2$  и  $G_1$  может быть интерпретировано как условие симметрии:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{G_1} = 0. \quad (6)$$

То есть для условий  $c(s, \tau)$  на правой границе искомая функция равна  $f_2(\tau)$ :

$$c(s, \tau) = f_2(\tau).$$

Если тонкая трубка «Т» рассматривается по всей толщине горящего свода (рис. 1 д)  $EK=IN=2e_1$ , то сечению  $FN$  соответствует его середине, а границе  $KN$  будет соот-

ветствовать граница  $G_1$ . Краевые условия на левой и правой границах в этом случае будут характеризоваться наличием конвективного массопереноса. При чем на левой границе коэффициент массоотдачи приравняем к  $\beta_k$ , а на правой  $\beta'_k$ , что соответствует условию:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{G_1} = \beta'_k, \quad (7)$$

где  $\beta'_k$  – коэффициент массоотдачи на границе  $G_1$ .

В дифференциальном уравнении (1) коэффициент  $D$  является константой. Однако при моделировании диффузионных процессов постоянство  $D$  необходимо рассматривать как частный случай более общей зависимости  $D$  от следующих величин:

- температуры диффузной системы;
- времени процесса диффузии;
- концентрации диффундирующего вещества.

Кратко дадим их характеристику. Поскольку температура  $T$  в условиях уравнения (1) не указана в явном виде, однако ее закон является функцией времени  $T(\tau)$  и, как правило, известен, поэтому коэффициент диффузии можно рассматриваться как функцию времени  $D = D(\tau)$ . При принятии этого условия уравнение (1) будет трансформировано в дифференциальное уравнение с переменным коэффициентом:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(\tau) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (8)$$

Одним из подходов к определению вида  $D(\tau)$  является модель изменения температуры окружающей среды, описанная в [1].

Если допущение об однородности рассматриваемой диффузионной среды снимается, тогда  $D$  будет зависеть от координаты  $x$  т.е.  $D = D(x)$ :

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (9)$$

Учитывая то, что  $D$  является функцией от пространственной переменной  $x$ , а та входит в уравнение (1) в составе второй производной искомой функции  $c(x, \tau)$ , то (9) в вычислительном плане сложнее чем (1, 8), так как в него входит вторая производная искомой функции по переменной  $x$ , от которой зависит коэффициент  $D(x)$ . Это уравнение не может быть сведено к уравнению с постоянным коэффициентом, и его необходимо решать приближенными методами.

При достаточно больших концентрациях диффунданта  $c(x, \tau)$  коэффициент диффузии будет зависеть от его значения:  $D = D(c)$ . При таком условии уравнение (1) становится нелинейным и также как и для предыдущего случая решается приближенными специальными методами.

Для нитроцеллюлозных порохов в рамках молекулярной диффузии по модели (1–7) могут рассматриваться следующие основные процессы:

- диффузия газов (оксиды азота, водорода, кислорода);
- диффузия летучих растворителей (пластификаторов) нитроцеллюлозы;
- диффузия стабилизатора химической стойкости;
- диффузия флегматизатора;

– диффузия влаги в пороховой массе.

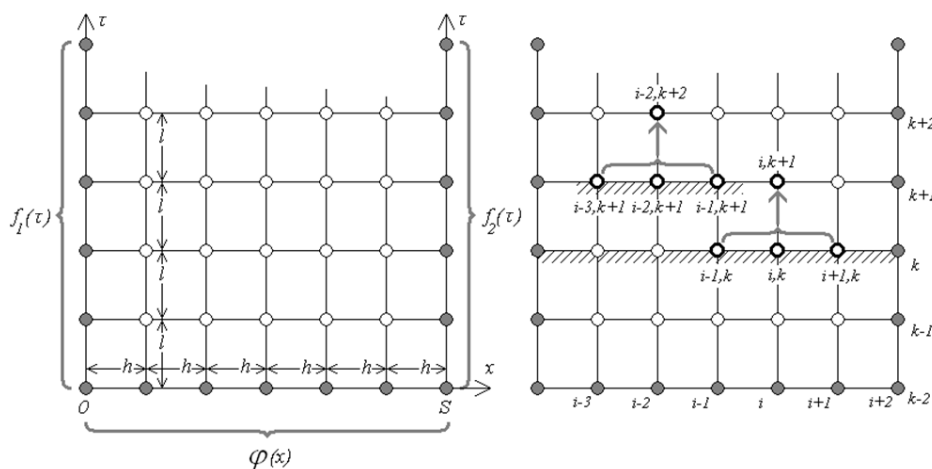


Рисунок 2 – Прямоугольная сетка и вычисления ряд за рядом

В рамках первого случая (газовая диффузия) рассматриваемые уравнения могут решаться для условий заданного «обеднения» пороховой массы азотом, которое определяется на основе поправочных формул внутренней баллистики при наперед принятом минимально-допустимом снижении начальной скорости снаряда. Постановка задачи в такой форме позволяет оценить «ожидаемый» эксплуатационный срок порохового заряда с учетом влияния изменения температуры, а также провести анализ чувствительности сохраняемости пороха от суточных, месячных, сезонных, годовых температурных изменений, которые будут задаваться функциями  $D = D(\tau)$ .

Уравнение (1) с условиями (3, 5, 6), заданными в единицах расстояния и времени решается численно с использованием метода конечных разностей на прямоугольной сетке. Его основой является замена производных конечно-разностными отношениями. Для уравнения

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad (10)$$

его правая и левая части могут быть заменены разностным уравнением вида:

$$\frac{c_{i-1,k} - 2c_{i,k} + c_{i+1,k}}{h^2} = D \frac{c_{i,k+1} - c_{i,k}}{l}, \quad (11)$$

где  $h$  – шаг разности по оси пространственной координаты  $x$ ;  $l$  – шаг разности по оси временной координаты  $\tau$ ;  $i$  – индекс дискретизации значений по пространственной координате;  $k$  – индекс дискретизации значений по временной координате.

Соотношения между величинами  $h$  и  $l$  определяет порядок погрешности численного решения. Преобразуя (11) получим выражение:

$$c_{i,k+1} = \left(1 - \frac{2l}{D h^2}\right) c_{i,k} + \frac{l}{D h^2} (c_{i-1,k} + c_{i+1,k}).$$

Зная значения функции в точках  $i-1, i, i+1$  слоя  $k$ , можем вычислить ее значение в точке  $i$  следующего временного слоя ( $k+1$ ). Так как значения функции на самом нижнем временном слое (при  $\tau = 0$ ) заданы и ее значение известно на крайних вертикальных прямых  $x = 0$  и  $x = s$  можно вычислять значения функции  $c(x, \tau)$  от слоя к слою (рис. 2) продвигаясь снизу вверх по оси времени. Пошаговый контроль точности численного решения реализуется за счет программных возможностей системы Matlab – partial differential equation toolbox.

При численном решении уравнения (1) диапазон значений переменной  $x$  будет находиться в двух пределах. Диапазон 0–0,1 м с шагом 5,3 мм назовем вариантом 1. Он будет соответствовать размерам пороховой шашки порохового двигателя реактивных систем залпового огня. Второй диапазон ограничим значениями 0–0,005 м с шагом 0,3 мм – вариант 2. Он характеризует пороховой элемент заряда ствольной артиллерийской системы активного метания снаряда. Временной интервал естественного старения определим в границах 0–1 год с шагом 1 секунда, таким образом, максимальное время диффузии составит 31.536.000 секунд. Значение коэффициента молекулярной диффузии и массотдачи примем равными  $1 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с и 10 м/с соответственно, а начальную концентрацию азота в пороховой массе распределим равномерно в диапазоне изменения координаты  $x$  ( $x = 15\%$ ).

Решение модельных задач в виде поверхностей и семейства графиков функции  $c(x, \tau)$  показано на рис. 3. На фрагментах 3 а и 3 б иллюстрируется динамика уменьшения концентрации содержания в порохе азота, которая на всех фрагментах расположена по вертикальной оси OZ. Геометрическая конфигурация граничных условий заключалась в следующем (по рисунку): условие массопереноса расположено справа, диффузионная непроницаемость – слева, т.е. в обратном рисунку 1 г порядке. Оси времени OY с обозначением «Time» и толщины ПЭ OX с обозначением «Distance» расположены горизонтально

Наибольшее падение концентрации азота имеет место на поверхности ПЭ и в его приповерхностном слое. Такое изменение адекватно физике диффузии в ПЭ. На границе, где действует диффузионная непроницаемость, плотность уменьшается пропорционально коэффициенту молекулярной диффузии. Механизм молекулярной диффузии для рассматриваемого случая способствует увеличению разности концентраций на противоположных границах ПЭ и возрастанию этой тенденции во времени.

При уменьшении толщины порохового элемента в 20 раз (с 10 см до 5 мм) при сохранении постоянства остальных параметров поверхность 3 а трансформируется в плоскость 3 в, семейство кривых 3 б к виду 3 г. Значения процентного содержания азота по толщине ПЭ практически не изменяется, что говорит о диффузной «тонкости» выбранной толщины порохового элемента. Механизм молекулярной диффузии в данном контексте не увеличивает разность концентраций на противоположных границах ПЭ и ее величина является постоянной и независимой от времени.

При переходе от начального условия в виде  $c(x,0)=\varphi(x)=const$  к другой зависимости с течением времени будет наблюдаться эффект выравнивания концентрации. Например, при возрастании концентрации азота от поверхности ПЭ в ее толщу, то есть к границе диффузной непроницаемости в соответствии с функцией:

$$c(x, 0) = 12 \cdot \sin(2\pi x) + 6, \quad 0 \leq x \leq 0,1,$$

при протекании молекулярной диффузии имеет место изменение концентрации азота, динамика которой приведена на фрагментах д и е рисунка 3. Механизм молекулярной

диффузии в данном случае способствует выравниванию концентраций на противоположных границах ПЭ и приведения их к усредненному по толщине материала значению.

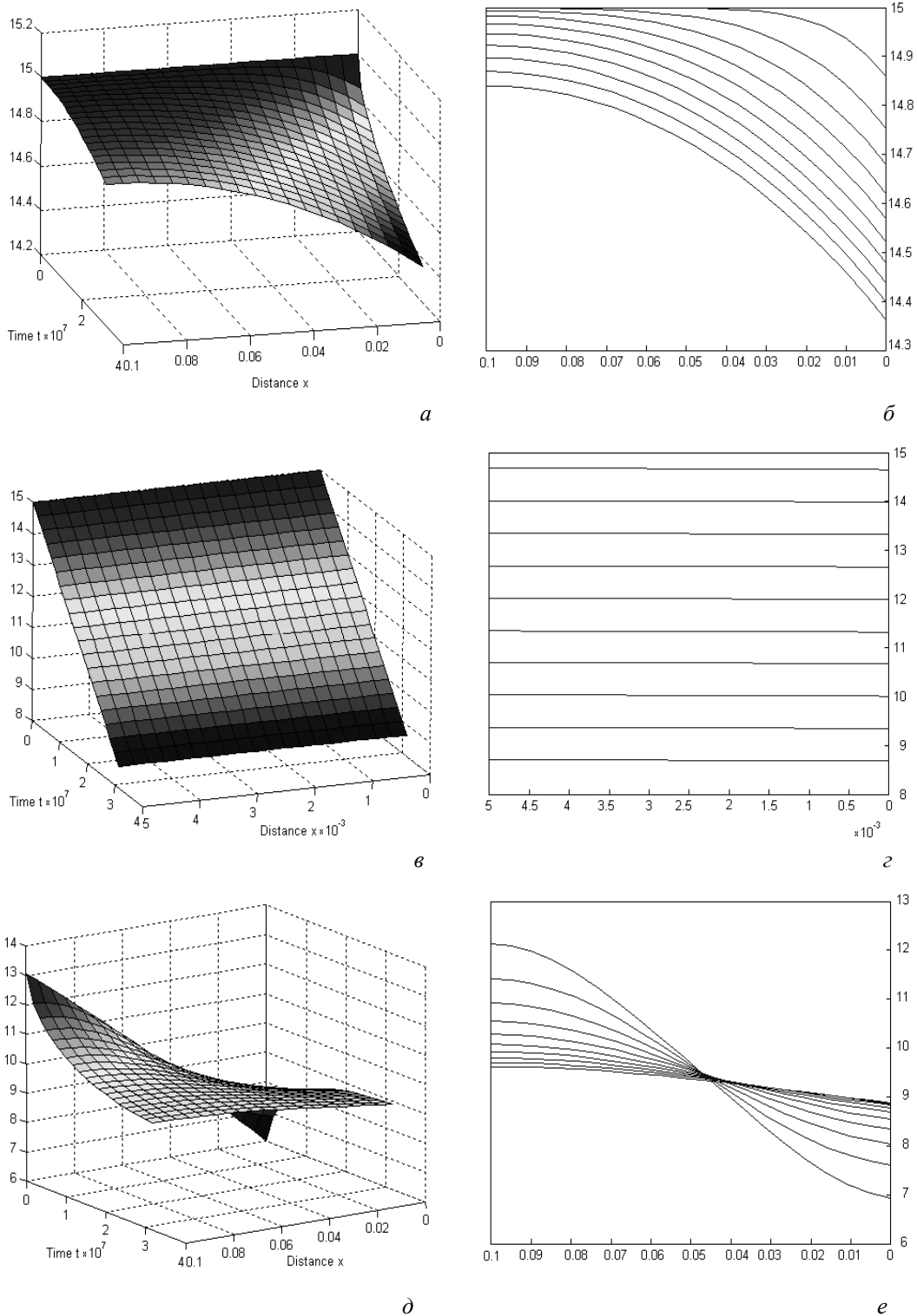


Рисунок 3 – Изменение процентного содержания азота в порошке, определяемое по уравнению (1) при варьировании начальными и граничными условиями

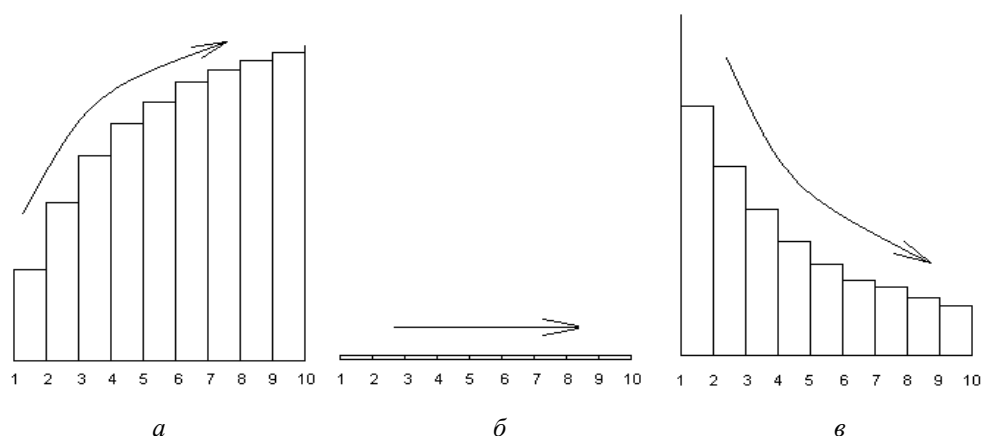


Рисунок 4 – Динамика изменения величины модуля разности процентных содержаний азота на левой и правой границах порохового элемента при протекании молекулярной диффузии (цифры 1-10 обозначают временной шаг)

Таким образом, вариация линейными размерами и начальными условиями приводит к тому, что решение уравнения (1) дает три вида различной динамики изменения величины модуля разности процентных содержаний азота на левой и правой границах порохового элемента. Увеличение, представленное на рисунке 4 а, имеет место в модельном примере (рис. 3 а, б). Постоянство, изображенное на рисунке 4 б, получено для случая 3 в, г и уменьшение разности процентных содержаний азота на границах (рис. 4 в) соответствует 3 д, е. Стрелкой обозначено направление увеличения временной координаты.

Второй разновидностью модельной задачи являлось уравнение типа (8). Один из способов детерминирования функции  $D(\tau)$ , выполненный на основе учета изменения температуры для климатических условий Украины, приведен в [1]:

$$D(\tau) = D_0 \left[ \frac{273 + \left( 8,5 + 16,0 \cdot \cos \left( 3,14 + 2 \cdot 3,14 \frac{\tau}{365} \right) \right)}{273} \right]^{1,9}. \quad (12)$$

Диапазон значений переменной  $x$  находился в пределах 0–0,1 м. Временной интервал естественного старения пороха находится в границах 0–10 лет с шагом 1 секунда, таким образом, временной шкале в секундах  $0,5 \cdot 10^8$ ;  $1,0 \cdot 10^8$ ;  $1,5 \cdot 10^8$ ;  $2,0 \cdot 10^8$ ;  $2,5 \cdot 10^8$  и  $3,0 \cdot 10^8$  соответствует шкала в 1,58; 3,2; 4,8; 6,4; 8,0; 9,6 годах.

Результаты расчета (рис. 5) иллюстрируются двумя способами. Первый их них выражает их при помощи поверхности, показывающей динамику уменьшения концентрации при постоянстве коэффициента молекулярной диффузии (подобно рис. 3). Второй использует область «пространство-время» с изображенными на ней линиями одинаковой концентрации азота в порохе. По горизонтали отложена глубина порохового элемента; ее значения возрастают справа налево. По вертикали сверху-вниз увеличивается время естественного старения. На шкале справа время указано в секундах, а слева в годах. Значения концентрации изменяются в пределах 12–14,5%. Каждому из них со-



ответствует надпись без штриха и со штрихом. Численное значение без штриха соответствует концентрации при постоянном коэффициенте диффузии, со штрихом с коэффициентом изменяющимся по зависимости (12). Если на глубине 0,05 м (5 мм) при постоянном коэффициенте диффузии концентрация 13,5% установится через время 5,4 года (см. стрелки), то при переменном коэффициенте на пол-года раньше (4,9 года). Разность этих значений будет характеризовать ошибку в прогнозе состояния распределения концентрации азота в порошке при неучете изменения влияния переменного температурного фактора.

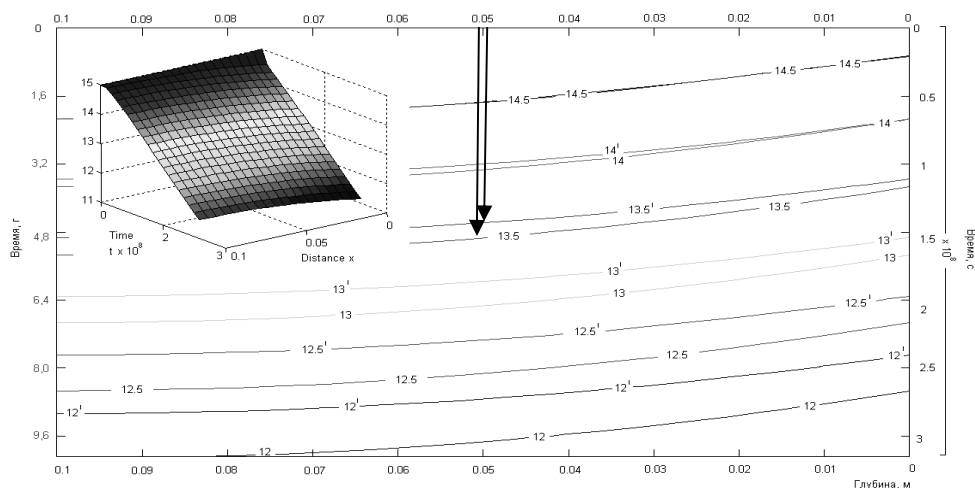


Рисунок 5 – Результаты расчета при постоянном и переменном коэффициенте молекулярной диффузии

При изменении граничных условий от (рис. 1 г) к (рис. 1 д) расчет ведется для всей толщины горящего свода ПЭ, а не для ее половины. Достоинствами данной схемы, является возможность одновременного учета коэффициента молекулярной диффузии и коэффициентов массоотдачи на границах  $G_1$ ,  $G_2$ . Рисунок 6 иллюстрирует динамику изменения концентрации азота при коэффициенте молекулярной диффузии  $1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , и коэффициенте массоотдачи на левой, правой границах 8 и 10 м/с соответственно. Начальную концентрацию азота в пороховой массе примем как равномерно распределенную в диапазоне изменения  $x$ , а ее значение приравняем 15 %. Структура фрагментов 6 а и 6 б аналогична фрагментам рисунка 3.

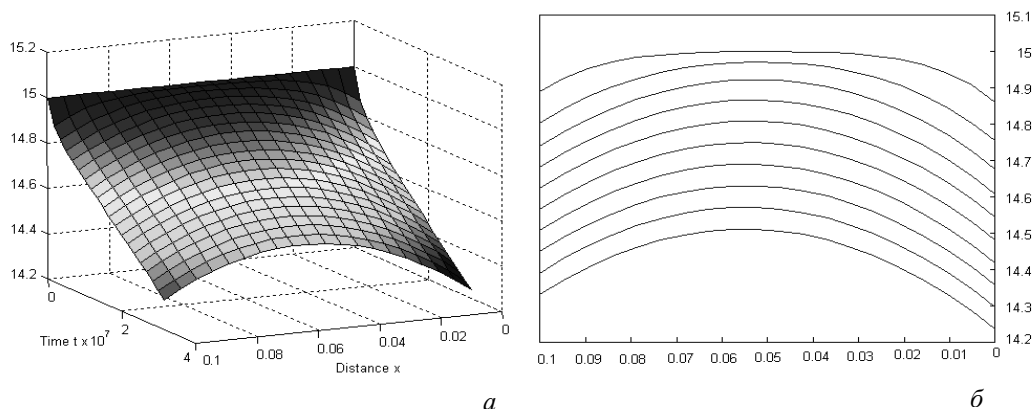


Рисунок 6 – Результаты расчета на полную толщину горящего свода ПЭ при неодинаковых значениях коэффициентов массоотдачи

### **Выводы**

Молекулярная диффузия в пороховом элементе и сопутствующее ей явление массопереноса в газовую среду являются одними из основных факторов определяющих старение нитроцеллюлозных порохов, поэтому их объединение в рамках единой математической модели позволит определить текущее состояние пороха и прогнозировать его сохраняемость на перспективу.

Оценки, полученные на основе разработанного дифференциального уравнения в частных производных второго порядка параболического типа, углубляют представления о явлении молекулярной диффузии в пороховом элементе. Модель диффузии зависит от следующих параметров: коэффициента молекулярной диффузии; коэффициентов массоотдачи на границах, толщины горящего свода порохового элемента, временного диапазона «старения» и начальной функции распределения концентрации азота в пороховом элементе. В качестве способа решения выбран конечно-разностный метод с использованием регулярной прямоугольной сетки. Контроль точности вычислений выполняется на каждом шаге расчета.

Разработанная модель является составной частью блока анализа «системы мониторинга состояния артиллерийских боеприпасов». В качестве исходной информации модель может использовать данные реконструктивной компьютерной томографии пороховых элементов, исследуемого метательного заряда.

### **Литература**

1. Анипко О.Б., Бусяк Ю.М. Внутренняя баллистика ствольных систем при применении боеприпасов длительных сроков хранения. – Харьков.: Изд-во академии внутр. войск МВД Украины, 2010. – 130 с.
2. Vogelsanger B., Ossola B., Schadeli U., Antenen D., Ryf K. Ballistic shelf life of propellants for medium and small calibre ammunition – influence of deterrent diffusion and nitrocellulose degradation. Электронный интернет ресурс – [www.xrayct.com/documents/data/IBS19/](http://www.xrayct.com/documents/data/IBS19/).
3. Bohn Manfred A. Methods and kinetic models for the lifetime assessment of solid propellants. AGARD Symposium “Service life of solid propellant systems”. Athens, Greece, 10-14 May 1996.
4. Volk Fred, Bohn Manfred A. Ageing of propellants determined by mass loss, heat generation, stabilizer consumption and molar mass decrease. AGARD Symposium “Service life of solid propellant systems”. Athens, Greece, 10–14 May 1996.
5. Анипко О.Б., Тараненко С.В., Хайков В.Л. Система мониторинга пороховых зарядов боеприпасов корабельной артиллерии // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил ім. П.С. Нахімова №4(4), 2010. – с. 35–40.
6. Анипко О.Б., Бирюков И.Ю., Баулин Д.С. Модель массопереноса при хранении пороховых зарядов с учетом изменения температуры окружающей среды // Збірник наукових праць ХУПС. – 2006. – 2(8). – с. 50–54.
7. Хайков В.Л. Возможности радиационных методов неразрушающего контроля

для діагностики технічного стану артилерійських боєприпасів // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил ім. П.С. Нахімова №1(5), 2011.– с. 26–36.

Bibliography (transliterated)

1. Anipko O.B., Busjak Ju.M. Vnutrennjaja ballistika stvol'nyh sistem pri primenenii boeprizasov dlitel'nyh srokov hranenija. – Har'kov.: Izd-vo akademii vnutr. vojsk MVD Ukrainy, 2010. – 130 p.

2. Vogelsanger B., Ossola B., Schadeli U., Antenen D., Ryf K. Ballistic shelf life of propellants for medium and small calibre ammunition – influence of deterrent diffusion and nitrocellulose degradation. Jelektronnyj internet resurs – [www.xrayct.com/documents/data/IBS19/](http://www.xrayct.com/documents/data/IBS19/).

3. Bohn Manfred A. Methods and kinetic models for the lifetime assessment of solid propellants. AGARD Symposium “Service life of solid propellant systems”. Athens, Greece, 10-14 May 1996.

4. Volk Fred, Bohn Manfred A. Ageing of propellants determined by mass loss, heat generation, stabilizer consumption and molar mass decrease. AGARD Symposium “Service life of solid propellant systems”. Athens, Greece, 10–14 May 1996.

5. Anipko O.B., Taranenko S.V., Hajkov V.L. Sistema monitoringa porohovyh zarjadov boeprizasov korabel'noj artillerii Zbirnik naukovih prac' Akademii vijs'kovo-mors'kih sil im. P.S. Nahimova #4(4), 2010. – p. 35–40.

6. Anipko O.B., Birjukov I.Ju., Baulin D.S. Model' massoperenosa pri hranenii porohovyh zarjadov s uchetom izmenenija temperatury okruzhajushhej srody Zbirnik naukovih prac' HUPS. – 2006. – 2(8). – p. 50–54.

7. Hajkov V.L. Vozmozhnosti radiacionnyh metodov nerazrushajushhego kontrolja dlja diagnostiki tehničeskogo sostojanija artillerijskih boeprizasov Zbirnik naukovih prac' Akademii vijs'kovo-mors'kih sil im. P.S. Nahimova #1(5), 2011.– p. 26–36.

УДК 623.451.4

Анипко О.Б., Хайков В.Л.

**МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФУЗНОГО ПЕРЕНОСУ В МЕТАЛЬНИХ  
ВИБУХОВИХ РЕЧОВИНАХ АРТИЛЕРІЙСЬКИХ БОЄПРИПАСІВ**

На основі диференціального рівняння з частинними похідними параболічного типу розроблена модель молекулярно-дифузного переносу в пороховій масі, основу якої становить нітроцелюлоза. Наведені приклади рішень для основних типів дифузійних задач.

Anipko O.B., Khaykov V.L.

**THE MOLECULAR DIFFUSION MIGRATION MODEL IN ORDNANCE GUN  
PROPELLANT**

On the basis of a partial differential equation of parabolic type, the molecular diffusion migration in nitrocellulose based gun propellants has been developed. Examples of solutions for the main types of diffusion problems are given.

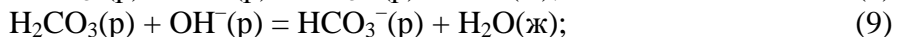
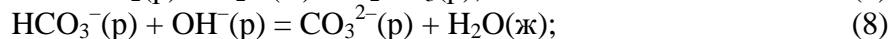
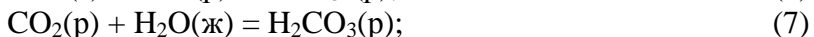
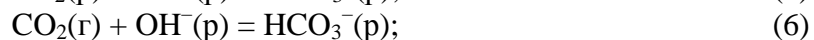
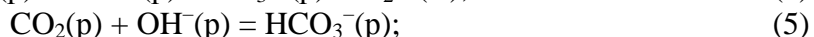
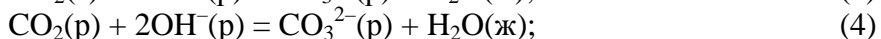
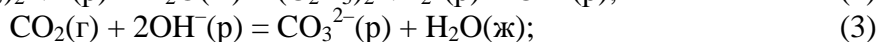
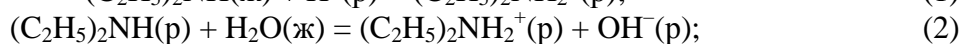
Панасенко В.В., Гринь Г.И., Лобойко В.А., Лавренко А.А., Кобзев А.В.

### ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ КАРБОНАТА КАЛИЯ

**Введение.** Карбонат калия (поташ) относится к числу многотоннажных химических продуктов и широко применяется в различных отраслях промышленности. Он обладает незаменимыми свойствами при получении оптических и специальных видов стекол, жидких моющих средств, кладке бетона, при изготовлении печатных красок, получении огнетушащих составов, в производствах фармацевтических препаратов и др. Карбонат калия используют для очистки технологических газов от диоксида углерода и сероводорода [1, 2], он является бесхлорным калийным удобрением, пользующимся большим спросом на внутреннем и мировом рынках, эффективность которого особенно высока для кислых почв [3].

**Постановка задачи.** Правильное направление разработки химической технологии и ее создания практически невозможно без знания термодинамики реакций, лежащих в ее основе. Исследованиям процессов получения поташа из сильвинита, хлорида калия, содо-поташных растворов глиноземного производства за последние годы уделяется существенное внимание [4–10]. Согласно ранним представлениям, сформулированных С. Фаурфольтом и В. Лоудом [11, 12], о химизме абсорбции  $\text{CO}_2$  водными растворами аммиака и этиламина применительно к технологии соды и поташа имеет место карбаматный механизм, который предполагает образование в карбонизируемом растворе промежуточных соединений – карбаматов с последующей их диссоциацией до гидрокарбонат-иона. Эти взгляды в последующем были развиты Э.К. Беляевым [13], В.П. Шапоровым [14], В.И. Молчановым [15] применительно к содовому производству, а к технологии поташа Т. Васонг [16]. Однако данных об энергии Гиббса и константе равновесия процесса получения карбоната калия из хлорида калия с применением диэтиламина (ДЭА) мало представлено в литературе, кроме того они носят неполный противоречивый характер, не учитывают неизотермичность химических реакций в процессе карбонизации, кальцинации и не принимают во внимание образование в растворе карбонат-ионов [4, 17]. Термодинамический анализ реакций, лежащих в основе технологии поташа, определение условий их протекания стало целью настоящих исследований.

Учитывая сходство механизма процесса карбонизации содовой и поташной технологии, его можно описать следующими возможными уравнениями химических реакций:





Расчет реакций производили с использованием программного комплекса «Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics» [18] и методик, приведенных в [19]. Исходными данными для расчетов служили термодинамические величины, рекомендованные КОДАТА, и справочные данные (табл. 1) [20–24]. В случае отсутствия литературных данных концентрации веществ принимали за единицу, а стандартные термодинамические константы веществ брали в кристаллическом состоянии.

Расчеты равновесия  $(\Delta_r G_{T,K}, K_p)$  производили путем комбинирования уравнений возможных химических реакций на стадии карбонизации первоначально для процесса гидратации диоксида углерода в стандартном состоянии – реакции 5, 7–10, а затем для этих же реакций в температурном интервале от 298,15 до 333,15 К с шагом 5° К (табл. 2). Верхний предел температуры определяли температурой кипения ДЭА и температурой разложения его карбонатных солей в растворе.

**Результаты и обсуждения.** Как видно из (табл. 2, 3) реакции 5, 8, 9 термодинамически возможны во всем заданном интервале температур. Реакция 7 согласно расчетов имеет  $\Delta_r G_{T,K}$  близкое к нулю, поэтому можно считать, что она имеет малую термодинамическую вероятность протекания.

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ**

Таблица 1 – Термодинамические данные веществ (ионов) в стандартном состоянии для расчета реакций

Вещество (ион)	$\Delta_f G_{298K}^0$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298K}^0$ , кДж/моль	$\Delta_f S_{298K}^0$ , кДж/моль·К	$\Delta_f Cp_{298K}^0$ , кДж/моль·К	Литературный источник
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH(p)	72,89				[15, 19–22]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH(ж)	69,06	-103,87	0,116754		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH(г)		-71,16	0,3524		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (p)	9,62				
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]Cl(p)	-121,55	-357,407	0,19098	0,157167	
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]HCO <sub>3</sub> (p)	-576,96				
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (p)	-508,36				
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCOONH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (p)	-270,33				
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCOO <sup>-</sup> (p)	-279,95				
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]OH(p)	-147,94				
ОН (p)	-226,74	-229,99	-0,010878	-0,122601	
Cl <sup>-</sup> (p)	-131,45	-167,40	0,056565	-0,14659	
H <sub>2</sub> O(г)	-228,93	-242,16	0,188994	0,033625	
H <sub>2</sub> O(ж)	-237,52	-286,24	0,070015	0,075399	
KCl(кр)	-409,19	-436,49	0,08257	0,0513	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр)	-1070,54	-1151,5	0,1555	0,11443	
KHCO <sub>3</sub> (кр)	-999,98	-965,55	0,1155	0,0876	
CO <sub>2</sub> (г)	-394,94	-393,51	0,213647	0,037135	
CO <sub>2</sub> (p)	-386,57	-414,39	0,117739		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (p)	-528,65	-678,11	-0,056984	0,421876	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (p)	-586,55	-691,92	0,091211	0,009999	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (p)	-624,06	-700,65	0,187712		
CaCl <sub>2</sub> (кр)	-826,98	-795,79	0,104602	0,072846	
Ca(OH) <sub>2</sub> (p)	-899,88	-1001,79	-0,066202		
CaCO <sub>3</sub> (кр)	-1130,25	-1206,6	0,09171	0,083472	

Обозначения:  $\Delta_f G_{T,K}^0$  – энергия Гиббса вещества, кДж/моль;  $\Delta_f H_{T,K}^0$  – энтальпия вещества, кДж/моль;  $\Delta_f S_{T,K}^0$  – энтропия вещества, кДж/моль·К;  $\Delta_f Cp_{298K}^0$  – теплоемкость вещества при постоянном давлении, кДж/моль·К.

Таблица 2 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия процесса гидратации диоксида углерода в зависимости от температуры

№ реакции	Параметры	Температура, К							
		298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	$-\Delta_r G_{T,K}$	42,87	42,80	42,72	42,64	42,56	42,48	42,41	42,33
	$K_p$	$3,2 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
7	$-\Delta_r G_{T,K}$	0,0050	0,0048	0,0045	0,0043	0,0040	0,0038	0,0035	0,0033
	$K_p$	1,0021	1,0019	1,0018	1,0017	1,0015	1,0014	1,0013	1,0012

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	$-\Delta_r G_{T,K}$	22,37	22,04	21,70	21,36	21,03	20,69	20,35	20,02
	$K_p$	$8,3 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
9	$-\Delta_r G_{T,K}$	42,87	42,79	42,71	42,64	42,56	42,48	42,40	42,32
	$K_p$	$3,2 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
10	$\Delta_r G_{T,K}$	22,37	22,04	21,70	21,36	21,03	20,69	20,35	20,02
	$K_p$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,110^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$

Обозначения:  $\Delta_r G_{T,K}$  – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;  $K_p$  – константа равновесия реакции.

Таблица 3 – Величины  $\Delta_r G_{298,15K}$ ,  $K_p$  и  $\Delta_r H_{298,15K}$  химических реакций технологии карбоната калия

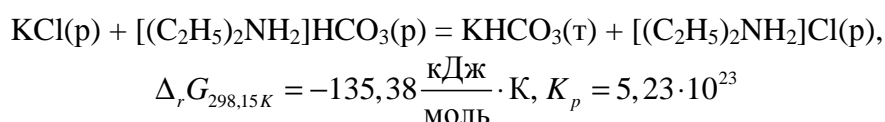
№ реакции	$\Delta_r G_{298,15K}$ , кДж,моль	$K_p$	$\Delta_r H_{298,15K}$ , кДж,моль	Литературный источник
1	-59,44	$2,59 \cdot 10^{10}$		
2	-52,49	$1,57 \cdot 10^7$		[15]
3	-57,53	$1,2 \cdot 10^{10}$	-110,85	
4	-65,25	$2,71 \cdot 10^{11}$	-89,98	
5	-42,87	$3,26 \cdot 10^7$	-47,54	
6	-35,16	$1,45 \cdot 10^9$	-68,42	
7	-0,0050	1,0021	-0,02	
8	-22,37	$8,33 \cdot 10^3$	-42,44	
9	-42,87	$3,26 \cdot 10^7$	-47,52	
10	22,37	$1,2 \cdot 10^{-4}$	42,44	
11	-203,79	$5,06 \cdot 10^{-3}$		[15]
12	-29,54	$1,49 \cdot 10^3$		[15]
13	-21,17	$5,11 \cdot 10^3$		[15]
14	33,73	$1,23 \cdot 10^{-9}$		[15]
15	-25,76	$3,25 \cdot 10^4$		[15]
16	-30,05	$1,84 \cdot 10^3$		[15]
17	4,29	0,18		[15]
18	20,98	$2,1 \cdot 10^{-4}$		[15]
19	-63,43	$1,29 \cdot 10^{11}$		
20	-21,47	$5,77 \cdot 10^3$		[15]
21	3,78	0,22		[15]
22	-0,51	1,23		[15]
23	3,81	0,21		[15]
24	-21,98	$7,09 \cdot 10^3$		[15]
25	-13,61	$2,42 \cdot 10^2$		[15]
26	0,28	0,89		[15]
27	1,05	0,65		[15]
28	-0,03	1,01		[15]
29	13,1	$5,06 \cdot 10^{-3}$		
30	-135,38	$5,23 \cdot 10^{-3}$		
31	-148,94	$1,24 \cdot 10^{-9}$		
32	305,55	$2,93 \cdot 10^{-54}$		
33	221,63	$1,48 \cdot 10^{-39}$		
34	-3,83	4,68		
35	-43,63	$4,4 \cdot 10^7$		

Обозначения:  $\Delta_r H_{T,K}$  – энтальпия реакции.

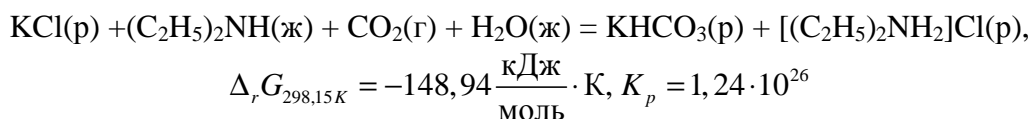


Анализ данных, представленных в (табл. 2, 3), показывает, что реакции 1, 3–9, 19, 30, 31, 34, 35 протекают в стандартных условиях. С увеличением температуры возможно протекание реакций гидратации диоксида углерода 3 – 9, кальцинации гидрокарбоната калия 32, 33. Результаты вычислений величин  $\Delta_r G_{298,15K}$  и  $K_p$  реакции 29 непосредственного получения из хлорида калия, ДЭА и диоксида углерода карбоната калия сразу в кристаллическом виде свидетельствуют о том, что несмотря на образования в растворе значительного количества карбонат-ионов реакция 29 термодинамически невозможна.

Из полученных расчетным путем величин энергии Гиббса и константы их равновесия возможных реакций при  $\Delta_r G_{T,K} < 0$ , процесс карбонизации с образованием гидрокарбоната калия протекает по следующему наиболее вероятному механизму. Он включает образование карбамата ДЭА по реакциям 1, 2, 11–13, 15, 16, его гидролиза по реакциям 21–23 с получением в растворе гидрокарбонат и карбонат-ионов. Одновременно имеется большая вероятность прохождения реакций 3–9 гидратации диоксида углерода при температурах от 298,15 до 333,15 К. По мере накопления в растворе гидрокарбонат – ионов протекает реакция (30) образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде



и реакция (31) прямого взаимодействия жидкого ДЭА с газообразным диоксидом углерода в растворе



Исследования реакций 32, 33 и 34 на стадии кальцинации, а также реакции 35, протекающей при регенерации амина гидроксидом кальция, представляют практический интерес для определения области температур термического разложения гидрокарбоната калия с образованием карбоната калия и позволяет сделать выводы относительно возможных побочных реакций 33 и 34.

Величины энергии Гиббса и константы равновесия реакции кальцинации 32 соответственно  $\Delta_r G_{T,K} = 305,55$  кДж/моль,  $K_p = 2,93 \cdot 10^{-54}$  для исследуемой температуры показывают ее неосуществимость. Однако с возрастанием температуры равновесие реакции смещается вправо в сторону образования карбоната калия (табл. 4, рисунок 1).

Таблица 4 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия реакции 32 в зависимости от температуры

Параметр	Температура, К									
	418,15	428,15	438,15	448,15	458,15	468,15	478,15	488,15	498,15	510,15
$\Delta_r G_{T,K}$	8,83	5,56	2,29	-0,98	-4,24	-7,52	-10,79	-14,06	-17,33	-21,25
$K_p$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	1,30	3,05	6,90	$1,5 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	$6,5 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^2$

Таблиця 5 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия реакций 33 и 34 (рисунок) в зависимости от температуры

Номер реакции, параметр	Температура, К										
	298,15	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15	358,15	368,15	378,15	388,15	
33	$\Delta_r G_{T,K}$	21,28	15,97	10,66	5,35	0,04	-5,27	-10,58	-15,90	-21,21	-26,52
	$K_p$	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$9,87 \cdot 10^{-1}$	6,18	$3,50 \cdot 10^1$	$1,80 \cdot 10^2$	$8,50 \cdot 10^2$	$3,71 \cdot 10^3$
34	$\Delta_r G_{T,K}$	-3,83	-11,18	-18,53	-25,88	-33,23	-40,58	-47,93	-55,28	-62,64	-69,99
	$K_p$	4,68	$7,85 \cdot 10^1$	$1,10 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^4$	$1,36 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^6$	$9,80 \cdot 10^6$	$6,99 \cdot 10^7$	$4,49 \cdot 10^8$	$2,62 \cdot 10^9$

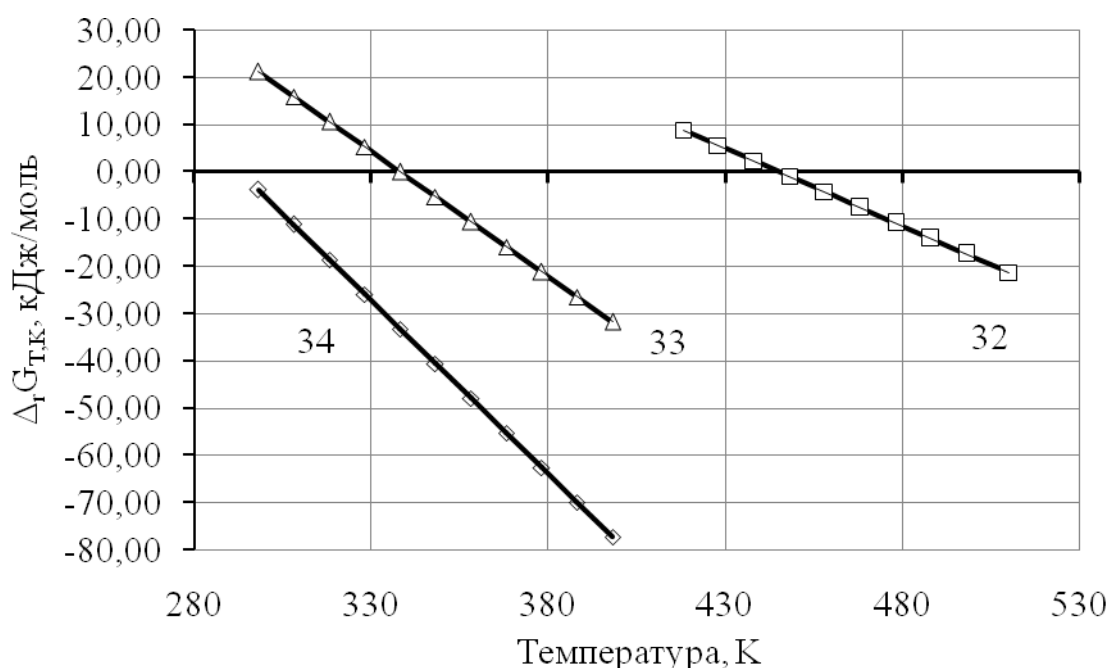


Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры реакций 32, 33 и 34.

Обработка полученных данных (табл. 4, 5) методами математической статистики с использованием прикладных программ позволила получить эмпирические зависимости изменения  $\Delta_r G_{T,K}$  реакции кальцинации  $\text{KHCO}_3$ , взаимодействия  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  от температуры (реакции 32–34) соответственно  $\Delta_r G_{T,K} = -0,327 \cdot T + 145,56$ ;  $\Delta_r G_{T,K} = -0,5311 \cdot T + 179,64$ ;  $\Delta_r G_{T,K} = -0,7351 \cdot T + 215,35$ . Решением найденных зависимостей определена температура начала реакций. Расчетная температура начала образования карбоната калия для реакции 34 равна 445,15 К (172 °С), для реакций 33 и 34 – соответственно 339,15 К (66 °С) и 293,15 К (20 °С). Величина коэффициента корреляции для полученных зависимостей  $R^2 = 1$  свидетельствует об их адекватности результатам вычислений.

Процесс регенерации определяет возможность циклического использования ДЭА аналогично тому, как это происходит в замкнутом цикле использования аммиака в производстве соды. Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют, что реакция ре-

генерації ДЕА із N,N-діетиламмонія хлориду гідроксидом кальція оборотима і протікає з помітною швидкістю уже при стандартній температурі 298,15 К ( $\Delta_r G_{T,K} = -43,62$  кДж/моль,  $K_p = 4,4 \cdot 10^7$ ).

### Висновки

Методами термодинамічного аналізу встановлено залежності енергії Гіббса і константи рівноваги від температури для процесу гідратації діоксида вуглецю. Визначено, що реакції гідратації діоксида вуглецю з утворенням гідрокарбонат- і карбонат-іонів в розчині термодинамічно можливі в інтервалі температур від 298,15 до 333,15 К.

Показано, що утворення кристалічного карбонату калію безпосередньо із розчинів хлориду калію, діетиламіну і діоксида вуглецю термодинамічно неможливо.

Представлено найбільш ймовірний механізм процесу карбонізації з утворенням гідрокарбонату калію одразу в кристалічному вигляді.

Отримано емпіричні залежності енергії Гіббса від температури для процесу кальцинації  $\text{KHCO}_3$ . Розв'язком знайдених залежностей більш точно визначено температуру початку реакції утворення  $\text{K}_2\text{CO}_3$  із  $\text{KHCO}_3$ , що становить 445,15 К (172 °С) і температура взаємодії  $\text{KHCO}_3$  з  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$  з  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ , яка відповідно становить 339,15 К (66 °С) і 293,15 К (20 °С).

Встановлено, що реакція регенерації ДЕА із N,N-діетиламмонія хлориду гідроксидом кальція оборотима і протікає з помітною швидкістю уже при стандартній температурі 298,15 К.

### Література

1. Kathryn S. Recent developments in solvent absorption technologies at the  $\text{CO}_2$  [Текст] / [S. Kathryn, U.G. Ash Khana, Micheal Simionia et al.] // Energy Procedia. – 2009. – № 1. – Р. 1549–1555.
2. Eisa O. Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen Plus [Текст] / O. Eisa, M. Shuhaimi // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2010. – № 8. – Р. 704–708.
3. Обзор рынка карбоната калия [Электронный ресурс]. Режим доступа [http://www.infomine.ru/otchets/ru\\_potash.pdf](http://www.infomine.ru/otchets/ru_potash.pdf).
4. Зубарев М.П. Фазовые равновесия в системе  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ : дис. кандидата хим. наук: 02.00.01 [Текст] / Зубарев Михаил Павлович. – Пермь, 2000. – 191 с.
5. Пат. 5449506 US, МКИ C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate [Текст] / William W., Thomas E., James M., assignor to K-Technologies Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.95.
6. Пат. 19730573 B4, DE, МКИ C01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge [Текст] / Honigschmid-Grossich, Niederkassel., Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.99; Offenlegungstag 06.10.05.
7. Пат. 1741673 (A2) EP, МКИ B01F11/00P; B01F3/12D; C01D7/00; C05D9/00. Process for the recuperation of potassium carbonate from ash from biogenic fuels [Текст] /

Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing, assignor to SF SoepenberG Compag GmbH; Application 04.07.05; Published 10.01.07.

8. Пат. 7514060 US, МКИ C01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production [Текст] / Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.04; Published 07.04.09.

9. Пат. 101538056 (A) CN, МКИ C01D7/12; C01D7/00. Technical method for producing potassium carbonate by ion exchange method [Текст] / Hongyan Liu, Bin Zhao, Baisong Hu, Jingli Zhao, assignor to Univ Hebei Technology; Application 30.04.09; Published 23.09.09.

10. Квас А. Перспективы для калийных проектов в Украине, 2010. [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://h.ua/story/256186/>.

11. Faurholt C. Über die Prozesse  $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$  // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1922. – В. 120. – С. 85–92.

12. V. Loud, C. Faurholt. Dansk. Tidss. Farm., 22, 1948. – 109 с.

13. Беляев Э.К. Термодинамическое изучение процесса карбонизации аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды [Текст] / Э.К. Беляев, В.М. Томенко // Сборник научных трудов НИОХИМ. Химия и технология производств основной химии. – Харьков: НИОХИМ, 1975. – Т.60. – 114 с.

14. Шапорев В.П. Термодинамическое изучение процесса карбонизации аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды [Текст] / В.П. Шапорев, В.М. Титов // Вестник Харьковского Государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып.85. – С. 123–129.

15. Молчанов В.И. Термодинамика процесса карбонизации в содовом производстве [Текст] / В.И. Молчанов, В.А. Панасенко, Н.В. Марков, И.С. Тулупов. // Сб. научных трудов НИОХИМ. Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: НИОХИМ, 2001. – Т. 72. – С. 10–21.

16. Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych. Mechanizm procesu karbonizacji wodnych roztworow dwuetyloaminy zawierajacych chlorek potasowy [Текст] / T. Wasag, G. Poleszczuk. // Prace naukowe politechniki Szczecinskiej. – 1977. – N. 86. – Р. 51–58.

17. Панасенко В.В. Растворимость в системе  $\text{KHCO}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  при 30 °С [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, В.А. Панасенко // Журнал неорганической химии. – Москва, 2012. – Т. 57, № 2. – С. 330–333.

18. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>.

19. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций [Текст] / В.А. Киреев. – М., Химия, 1975. – 535 с.

20. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ [Текст] / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 469 с.

21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст]: справочное издание в 4-х т. / Ин-т высоких температур АН СССР, Гос. ин-т прикладной химии АН СССР; отв. ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1982 с.

22. Моисеев Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) [Текст]

/ Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.

23. Д. Стал. Химическая термодинамика органических соединений [Текст] / Д. Стал, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.

24. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ [Текст] / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

Bibliography (transliterated)

1. Kathryn S. Recent developments in solvent absorption technologies at the CO<sub>2</sub> [Tekst] [S. Kathryn, U.G. Ash Khana, Micheal Simionia at el.] Energy Procedia. – 2009. – # 1. – R. 1549–1555.

2. Eisa O. Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen Plus [Tekst] O. Eisa, M. Shuhaimi World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2010. – # 8. – R. 704–708.

3. Obzor rynka karbonata kalija [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa [http://www.infomine.ru/otchets/ru\\_potash.pdf](http://www.infomine.ru/otchets/ru_potash.pdf).

4. Zubarev M.P. Fazovye ravnovesija v sisteme K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O: dis. kandidata him. nauk: 02.00.01 [Tekst] Zubarev Mihail Pavlovich. – Perm', 2000. – 191 p.

5. Pat. 5449506 US, MKI S01D 7/00. Process for producing potassium carbonate [Tekst] / William W., Thomas E., James M., assignor to K-Technologies Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.95.

6. Pat. 19730573 B4, DE, MKI S01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge [Tekst] Honigschmid-Grossich, Niederkassel., Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.99; Offenlegungstag 06.10.05.

7. Pat. 1741673 (A2) EP, MKI B01F11/00P; B01F3/12D; C01D7/00; C05D9/00. Process for the recuperation of potassium carbonate from ash from biogenic fuels [Tekst] Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing, assignor to SF Soepenber Compag GMBH; Application 04.07.05; Published 10.01.07.

8. Pat. 7514060 US, MKI S01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production [Tekst] Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Mina-ko Okamura, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.04; Published 07.04.09.

9. Pat. 101538056 (A) CN, MKI C01D7/12; C01D7/00. Technical method for producing potassium carbonate by ion exchange method [Tekst] Hongyan Liu, Bin Zhao, Baisong Hu, Jingli Zhao, assignor to Univ Hebei Technology; Application 30.04.09; Published 23.09.09.

10. Kvas A. Perspektivy dlja kalijnyh proektov v Ukraine, 2010. [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa <http://h.ua/story/256186/>.

11. Faurholt C. Über die Prozesse NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1922. – B. 120. – p. 85–92.

12. V. Loud, C. Faurholt. Dansk. Tidss. Farm., 22, 1948. – 109 p.

13. Beljaev Je.K. Termodinamicheskoe izuchenie processa karbonizacii ammonizirovannogo rassola v proizvodstve kal'cinirovannoj sody [Tekst] Je.K. Beljaev, V.M. Tomenko

Sbornik nauchnyh trudov NIOHIM. Himija i tehnologija proizvodstv osnovnoj himii. – Har'kov: NIOHIM, 1975. – T.60. – 114 p.

14. Shaporev V.P. Termodinamicheskoe izuchenie processa karbonizacii ammonizirovannogo rassola v proizvodstve kal'cinirovannoj sody [Tekst] V.P. Shaporev, V.M. Titov Vestnik Har'kovskogo Gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta. – Har'kov: HGPU, 1999. – Vyp.85. – p. 123–129.

15. Molchanov V.I. Termodinamika processa karbonizacii v sodovom proizvodstve [Tekst] V.I. Molchanov, V.A. Panasenko, N.V. Markov, I.S.Tulupov. Sb. nauchnyh trudov NIOHIM. Himija i tehnologija proizvodstv osnovnoj himicheskoy promyshlennosti.– Har'kov: NIOHIM, 2001. – T. 72. – p. 10–21.

16. Wasag T. Zastosjvanie amin do produkciji weglanow alkalicznych. Mechanizm procesu karbonizacii wodnych roztworow dwuetyloaminy zawierajacych chlorek potasowy [Tekst] T. Wasag, G. Poleszczuk. Prace naukowe politechniki Szczecinskiej. – 1977. – N. 86. – P. 51–58.

17. Panasenko V.V. Rastvorimost' v sisteme  $KNSO_3-(S_2N_5)_2NN_2Cl-N_2O$  pri 30 °S [Tekst] V.V. Panasenko, G.I. Grin', S.A. Mazunin, V.A. Panasenko Zhurnal neorganicheskoy himii. – Moskva, 2012. – T. 57, # 2. – p. 330–333.

18. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>.

19. Kireev V.A. Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij [Tekst] V.A. Kireev. – M., Himija, 1975. – 535 p.

20. Karapet'janc M.H. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshhestv [Tekst] M.H. Karapet'janc, M.L. Karapet'janc. – M.: Himija, 1968. – 469 p.

21. Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv [Tekst]: spravochnoe izdanie v 4-h t. In-t vysokih temperatur AN SSSR, Gos. in-t prikladnoj himii AN SSSR; otv. red. V.P. Glushko. – M.: Nauka, 1978 – 1982 p.

22. Moiseev G.K. Temperaturnye zavisimosti privedennoj jenergii Gibbsa nekotoryh neorganicheskikh veshhestv (al'ternativnyj bank dannyh ASTRA.OWN) [Tekst] G.K. Moiseev, N.A. Vatolin, L.A. Marshuk, N.I. Il'inyh. – Ekaterinburg: UrO RAN, 1997. – 230 p.

23. D. Stal. Himicheskaja termodinamika organicheskikh soedinenij [Tekst] D. Stal, Je. Vestram, G. Zinke. – M.: Mir, 1971. – 807 p.

24. Lidin R.A. Konstanty neorganicheskikh veshhestv [Tekst] R.A. Lidin, L.L. Andreeva, V.A. Molochko. – M.: Drofa, 2006. – 685 p.

УДК 661.311:536.7

Панасенко В.В., Гринь Г.І., Лобойко В.О., Лавренко А.О., Кобзев О.В.

### ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ТЕХНОЛОГІЇ КАРБОНАТУ КАЛІЮ

Методами термодинамічного аналізу встановлено залежності енергії Гіббса та константи рівноваги від температури для процесу гідратації діоксиду вуглецю. Представлений найбільш вірогідний механізм процесу карбонізації з утворенням гідрокарбонату калію відразу в кристалічному вигляді. Визначено температуру початку реакції кальцинації, що становить 445,15 К (172 °С) і температуру взаємодії  $KHCO_3$  з  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$  та  $K_2CO_3$  з  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ , яка відповідно становить 339,15 К (66 °С) та

293,15 K (20 °C). Встановлено, що реакція регенерації діетиламіну з N,N-діетиламмонія хлориду гідроксидом кальцію зворотна і протікає з помітною швидкістю вже при стандартній температурі 298,15 K.

Panasenko V.V., Gryn G.I., Loboiko V.A., Lavrenko A.A., Kobzev A.V.

### **THERMODYNAMICS OF CHEMICAL REACTIONS IN POTASSIUM CARBONATE TECHNOLOGY**

Methods of thermodynamic analysis showed dependence of Gibbs energy and equilibrium constants on temperature for the process of carbon dioxide hydration. Presented the most probable mechanism of the carbonization process with the formation of potassium bicarbonate immediately in crystalline form. Early reaction temperature detected for calcination of  $K_2CO_3$   $KHCO_3$ , which is 445,15 K (172 °C) and interaction temperature of  $KHCO_3$  with  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$  and of  $K_2CO_3$  with  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ , which are 339,15 K (66 °C) and 293,15 K (20 °C). Using respectively it was established that regeneration reaction of Dea from N,N-diethylammonium chloride calcium hydroxide was reversible and takes place at a substantial rate already at standard temperature of 298,15 K.

УДК 621.644.073

Братах М.И., Топоров В.Г., Варавина Е.П., Кутя М.М.

### **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАЛПОВОГО ВЫБРОСА ЖИДКОСТИ ИЗ ПОЛОСТИ ГАЗОПРОВОДА**

Предметом исследований было качество газа, добытого в Украине, который транспортируется системой промысловых и магистральных газопроводов. С одной стороны, качество газа ухудшает несовершенная очистка газа на промыслах, связанная с неудовлетворительной работой сепарационного оборудования (механическое вынесение жидкости), с другой стороны – конденсация жидкости из газового потока под влиянием благоприятных термодинамических и скоростных условий эксплуатации газопровода. Действующий ГОСТ 5542 не регламентирует ни влияние этих условий на формирование масс жидкости на участках газопровода, ни качество газа на входе в газораспределительную станцию (ГРС). Перераспределение масс жидкости по участкам газопровода, вследствие достижения величины критического объема загрязнений на одном из них или изменения режима эксплуатации газопровода, приводит к залповым выбросам жидкости из полости газопровода на технологическое оборудование ГРС, компрессорной станции (КС), и, как следствие, к аварийным отказам оборудования, загрязнению окружающей среды, прекращению подачи газа потребителям.

Вопрос вынесения жидкости из колена газопровода потоком более легкой жидкости или газовым потоком довольно тщательно рассматривался в аспекте геометрии потоков жидкости, газа, легкой нефти и т.д. Чарным И.А., Гусейновым Ч.С. и другими исследователями в трудах [1–3]. Но следует заметить, что исследование, в основном, проведено только для геометрии газового и жидкостных потоков с целью увеличения пропускной способности газопроводов, продуктопроводов и т.д. Вследствие этого результаты данных работ являются оторванными от практики эксплуатации газопроводов системы сбора и добычи газа газоконденсатных месторождений (ГКМ) Украины и системы магистральных газопроводов (МГ), по которым газ, добытый в Украине, подают потребителям.

Целью разработки математической модели залпового выброса жидкости из пониженного участка газопровода является предотвращение аварийных отказов газоперекачивающего оборудования на КС, ГРС и т.п. вследствие поступления значительных масс жидкости из полости газопроводов, транспортирующих газ ГКМ Украины (газ, добытый в Украине). Это достигается путем прогнозирования динамики объема жидкости в полости исследуемого участка газопровода, сравнением его величины со значением критического объема загрязнений на участке газопровода для текущего режима работы и определением периода активации залпового выброса жидкости из газопровода.

Разработка заключается в нахождении соотношения между факторами, влияющими на процесс формирования определенного объема загрязнений в полости газопровода, и построении моделей для разных диаметральных рядов и разных режимов работы рельефного газопровода. Следовательно, модели будут связывать влияние таких факторов:

- режим работы газопровода (скоростной режим работы и среднее давление газа на участке газопровода);
- техническая характеристика газопровода;
- рельеф трассы прокладки газопровода (угол наклона восходящего участка газопровода к горизонтальной поверхности);



– характеристика жидкости в пониженном участке газопровода (конденсат, вода конденсационная, пластовая).

Теоретическое исследование прогнозирования залпового выброса жидкости из колена газопровода проведено на основании теории И.А. Чарного в части динамического равновесия воды в напорных трубопроводах при действиях движущей силы на слои воды и удерживающей силы тяжести.

В результате исследования геометрии жидкого формирования, под действием движущей силы, получены уравнения, характеризующие геометрию жидкостной пробки в застойной зоне газопровода:

– критической глубины залегания зеркала жидкости, отвечающей условию залпового выброса:

$$H_{кр} \geq \frac{\lambda \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} \cdot \omega^2 \cdot \gamma_2}{4\Delta\gamma \cdot \sin \alpha \cdot g}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – коэффициент гидравлического сопротивления газопровода;  $\varphi$  – центральный угол поверхности зеркала жидкости, рад;  $\omega$  – скорость газа в газопровode, м/с;  $\gamma_2$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\Delta\gamma$  – разность между плотностью жидкости и газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  – угол наклона участка газопровода к горизонтальной поверхности;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

– длины зеркала жидкости:

$$S = \eta \cdot 2R, \quad (2)$$

где  $R$  – радиус газопровода, м;  $\eta$  – коэффициент, учитывающий режим эксплуатации участка рельефного газопровода

$$\eta = \frac{\psi}{\varphi} \left\{ \left[ \xi - \xi_0 - 0,5 \sqrt{\frac{m_1}{\varphi}} \ln \left( \frac{\left( \sqrt{\frac{m_1}{\varphi}} + \xi \right) \left( \sqrt{\frac{m_1}{\varphi}} - \xi_0 \right)}{\left( \sqrt{\frac{m_1}{\varphi}} - \xi \right) \left( \sqrt{\frac{m_1}{\varphi}} + \xi_0 \right)} \right) \right] \right\} + \frac{n_1 \varphi^6}{m_1^7} \left[ \ln \left( \frac{\xi}{\xi_0} \cdot \sqrt{\frac{m_1 - \varphi \xi_0^2}{m_1 - \varphi \xi^2}} \right) + \sum_{k=1}^6 \frac{m_1^k}{\varphi^{2k} (2k) (\xi_0^{2k} - \xi^{2k})} \right], \quad (3)$$

где

$$\varphi = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_2} \sin \alpha, \psi = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_2}, m_1 = 0,0244 \cdot \lambda \cdot Fr_{np}, n_1 = 2 \cdot (0,7021)^{1,5} Fr_{np} \cdot \beta,$$

где  $\beta = 1,045-1,1$  – коэффициент Кориолиса (поправочный коэффициент на неравномерность распределения скоростей);  $\xi_0, \xi$  – соотношения глубины залегания жидкостной пробки к ее гидравлическому радиусу для абсолютно чистого газопровода и газопровода с наличием жидкостной пробки соответственно;  $Fr_{np}$  – приведенное число Фруда.

Угол  $\varphi_{кр}$ , отвечающий критической глубине залегания зеркала жидкости  $H_{кр}$ , предложено определять из условия геометрии формирования жидкости в застойной зоне газопровода по формуле 4, что в графическом виде отвечает кривой на рис. 1.

$$\Phi_1(\varphi_{кр}) = \frac{\left(\pi - \varphi + \frac{1}{2} \sin 2\varphi\right)^3}{\sin \varphi}, \quad (4)$$

где  $\varphi$  – половина центрального угла поверхности зеркала жидкости, рад.

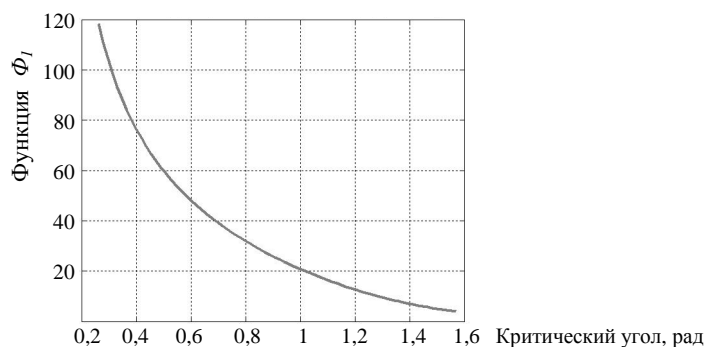


Рисунок 1– Зависимость функционального условия  $\Phi_1(\varphi_{кр})$  от половины центрального угла поверхности зеркала жидкости

Получены математические модели зависимости функционального условия  $\Phi_1(\varphi_{кр})$  от следующих факторов: скоростного режима работы газопровода, его технической характеристики, качественной характеристики жидкостных загрязнений в полости газопровода, рельефа местности, трассой, которой проложено газопровод, и среднего давления газа на участке газопровода

$$\Phi_1(\varphi_{кр}) = \frac{4\pi^2\beta\omega^2 P}{zRTDg \cos \alpha \left(\gamma_p - \frac{P}{zRT}\right)}, \quad (5)$$

где  $\omega$  – линейная скорость газа, м/с;  $P$  – среднее давление газа на участке газопровода, Па;  $Z$  – коэффициент сжимаемости газа для некомпримиованного газа ГКМ и газовых месторождений (ГМ) Украины – 0,96;  $R$  – газовая постоянная, Дж/кг·К;  $T$  – средняя температура газового потока на участке газопровода, К;  $D$  – внутренний диаметр газопровода, м;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\alpha$  – угол наклона участка газопровода к горизонтальной поверхности, рад;  $\gamma_p$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

Математическую модель реализовано в программном обеспечении в виде 3-D моделей  $\Phi_1(\varphi_{кр})$  для условий, учитывающих скоростной режим работы газопровода от 1,0 до 15,0 м/с, рельеф трассы прокладывания газопровода, диаметральный ряд (от шлейфов условного диаметра DN100 до МГ DN1400); режим работы газопроводов, качественный состав загрязнений в полости газопровода (вода пластовая, конденсационная, конденсат) (рис. 2).

Поскольку в каждом конкретном случае длина участка газопровода, занятого загрязнениями (длина зеркала жидкости), будет разной, учитывая геометрию жидкостной

пробки в застойной зоне газопровода, построено зависимость удельного критического объема загрязнений от диаметра газопровода  $D$  и критического значения половины центрального угла поверхности зеркала жидкости  $\varphi$  (рис. 3).

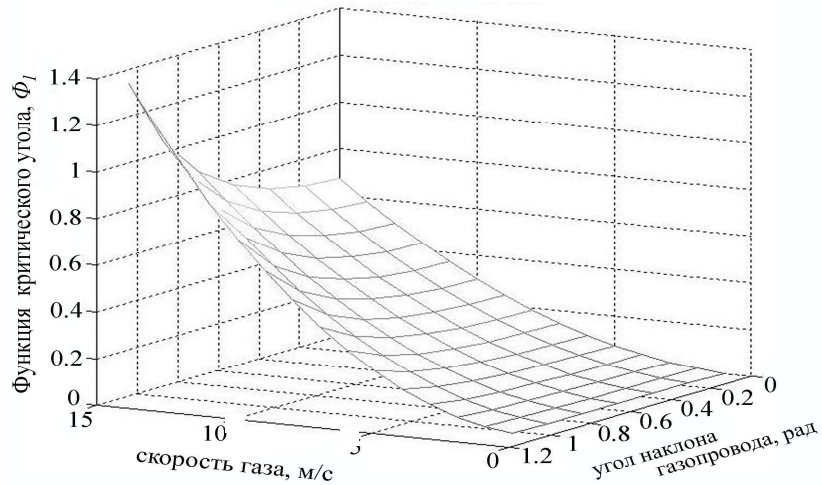


Рисунок 2 – Пример реализации в программном обеспечении математической модели зависимости  $\Phi_1(\varphi_{кр})$  для рельефных газопроводов

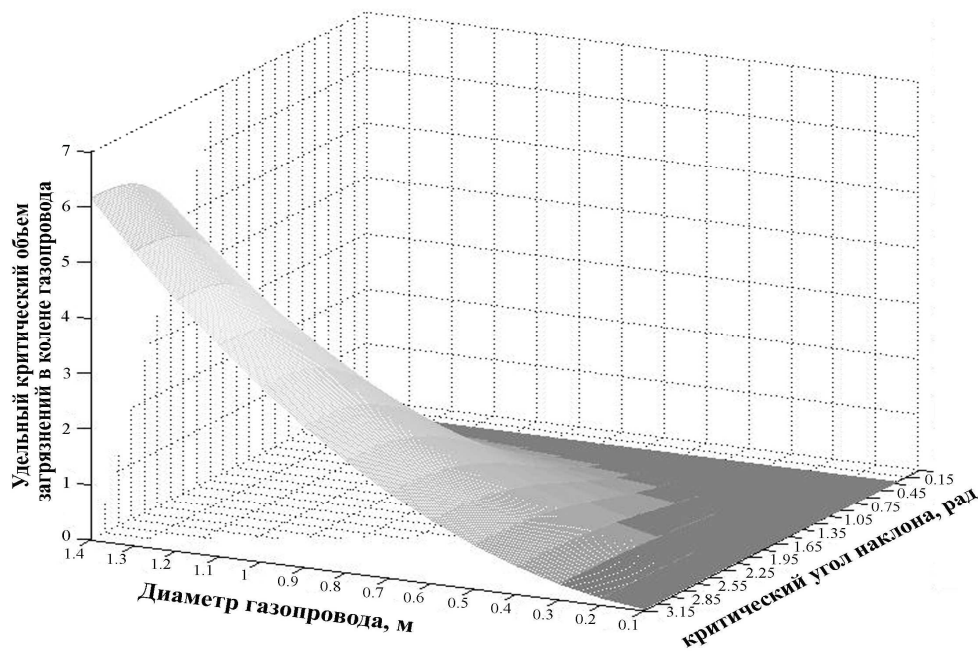


Рисунок 3 – Зависимость удельного критического объема  $V_{кр}$  загрязнений от критического угла  $\varphi$  и диаметра газопровода

Следовательно, условием залпового выброса жидкости при прогнозировании возможности возникновения процесса залпового выброса жидкости из участка газопровода для промышленных газопроводов Украины и МГ, транспортирующих газ, добытый в Украине, будет превышение величины критического объема загрязнений, определяемого по методике данной разработки, величиной объема загрязнений в определенный период года, зависящего от режима работы газопровода.

Поскольку объем загрязнений рельефного газопровода является функцией фактора режима работы участков газопровода, то целью экспериментальных исследований является определение объема загрязнений в полости газопроводов соответствующего режиму их работы и рельефу местности, по которой проложено трассу газопровода, то есть получение эмпирической регрессионной модели, описывающей зависимость степени заполнения жидкостью полости участка газопровода от ее режима работы, характеризующегося определенным значением коэффициента гидравлической эффективности, и угла наклона исследуемого участка газопровода.

Расчетный объем жидкостных загрязнений в полости газопровода определяют по формуле:

$$V_{загр} = a \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot L, \quad (6)$$

где  $D$ ,  $L$  – геометрические параметры газопровода: внутренний диаметр и длина соответственно, м;  $a$  – коэффициент, характеризующий степень заполнения геометрического объема газопровода жидкостью.

Результаты исследования регрессионной эмпирической модели зависимости степени заполнения участка газопровода жидкостью от его режима работы и геодезического наклона подтверждают:

- пригодность линейного уравнения регрессии для решения задачи поиска области оптимума – совокупности благоприятных условий;
- значимость коэффициентов уравнения, причем расчетная погрешность эксперимента составляет 3,86 %.

Определение динамики объема загрязнений на протяжении года вследствие активации процесса конденсации жидкости из газового потока (конденсация тяжелых углеводородов, влаги) при благоприятных термодинамических условиях даст возможность оценить  $V_{дин}$  и сравнить его со значением критического объема загрязнений для текущего режима работы газопровода. В случае выполнения условия

$$V_{дин} \geq V_{кр} \quad (7)$$

констатируется факт прохождения процесса залпового выброса жидкости из колена исследуемого газопровода.

Выводы:

1. Проведены теоретические исследования прогнозирования залпового выброса жидкости из колена газопровода на основании теории И.А. Чарного в части динамического равновесия жидкости в напорных трубопроводах при действиях движущей силы на слои воды и удерживающей силы тяжести.
2. Получено уравнение, характеризующее изменение глубины залегания зеркала жидкости в застойной зоне газопровода по ее длине, на основании которого определена критическая глубина, отвечающая условию залпового выброса жидкости из полости газопровода, и длина участка газопровода, занятого жидкостными загрязнениями.
3. Сформулировано условие залпового выброса и прогнозирования возникновения процесса залпового выброса жидкости из колена газопровода, транспортирующего газ ГКМ Украины, которое заключается в превышении величины критического объема

загрязнений, предложенного по данной методике, величиной объема загрязнений в определенный период года, определяющийся по режиму работы газопровода.

4. Уравнение критического объема загрязнений в полости газопровода, отвечающее условию залпового выброса жидкости, устанавливает взаимосвязь между технической характеристикой газопровода, геометрией жидкостной пробки, ее качественной характеристикой, режимом работы газопровода, включая скоростной.

5. Результаты проведенных научных исследований (разработанные способы оценки гидравлического состояния газопроводов, математические модели залпового выброса жидкости и процесса формирования жидкостной пробки в полости газопровода) могут использовать научно-исследовательские и проектные институты нефтегазового профиля при проведении проектных и научных работ, предприятия НАК «Нефтегаз Украины» в процессах постоянного мониторинга гидравлического состояния потенциально-опасных участков газопровода с целью разработки мероприятий по уменьшению потерь давления газа во время транспортировки системой газопроводов, уменьшения вероятности выбросов жидкости в технологическое оборудование КС, ГРС и в окружающую среду.

#### Литература

1. Чарный И.А. Влияние рельефа местности и неподвижных включений жидкости или газа на пропускную способность трубопроводов / И.А. Чарный // Нефтяное хозяйство – 1965: № 6. – С. 51–55.
2. Чертоусов М.Д. Гидравлика.– М.: Госэнергоиздат, 1962. – 462 с.
3. Гусейнов Ч.С. Влияние конденсата на производительность газопровода / Ч.С. Гусейнов // Трубопроводный транспорт нефти и газа.– М.: Труды МИНХиГП им. Губкина. вып. 45. Гостоптехиздат, 1963. – С. 12–15.

#### Bibliography (transliterated)

1. Charnyj I.A. Vlijanie rel'efa mestnosti i nepodviznyh vkljuchenij zhidko-sti ili gaza na propusknuju sposobnost' truboprovodov / I.A. Charnyj Neftjanoe hozjajstvo – 1965: # 6. – p. 51–55.
2. Chertousov M.D. Gidravlika.– M.: Gosjenergoizdat, 1962. – 462 p.
3. Gusejnov Ch.S. Vlijanie kondensata na proizvoditel'nost' gazoprovoda / Ch.S. Gusejnov Truboprovodnyj transport nefti i gaza.– M.: Trudy MINHiGP im. Gubkina. vyp. 45. Gostoptehizdat, 1963. – p. 12–15.

УДК 621.644.073

Братах М.І., Топоров В.Г., Варавіна О.П., Кутя М.М.

### **МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЗАЛПОВОГО ВИКИДУ РІДИНИ З ПОРОЖНИНИ ГАЗОПРОВОДУ**

Представлена математична модель залпового викиду рідини з порожнини промислового газопроводу, яка базується на теорії газової динаміки І.А. Чарного та ряді проведених експериментальних досліджень в лабораторних і польових умовах.

Bratakh M.I., Toporov V.G., Varavina E.P., Kutya M.M.

**MATHEMATIC MODEL OF VOLLEY LIQUID EMISSION FROM GAS PIPELINE**

The mathematical model of volley liquid emission from working gas pipeline based on the gas dynamic theory of L.A. Tcharny and on series of laboratory and field researches is presented.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.7

Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Масалитина Н.Ю.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ: ЭВОЛЮЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОДЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ДИССОЦИАЦИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ДНК**

**Постановка и актуальность задачи.** Радиационные технологии управляемой модификации свойств материалов являются одним из перспективных направлений развития современных технологий. Радиационные технологии в материаловедении уже имеют многолетнюю историю, но разработка новых высокоэффективных технологий радиационной модификации ван-дер-ваальсовых кристаллов и биологических полимеров электронными возбуждениями принадлежит к актуальным направлениям современного поиска в области высоких технологий, и использование облучения пучками фотонов и низкоэнергетичных частиц для управляемой модификации свойств подобных молекулярных материалов начато относительно недавно [1].

Потенциальными преимуществами подобных безреагентных технологий модификации материалов является экологическая чистота продуктов, а в некоторых случаях и возможность получения материалов с улучшенным или даже уникальным комплексом свойств, причём речь может идти об управлении радиационной чувствительностью молекулярных материалов с целью не только радиационной модификации, но и радиационной стабилизации материалов. Селективное возбуждение диссоциативных либо ридберговских состояний позволяет управлять процессами модификации образца как на ранних, дорадикальных, стадиях, так и на этапе возбуждения целевого полимера. Селективность радиационно-химических процессов выражается в разрыве определённых химических связей в молекулах, локализации радиационных изменений на структурных и химических дефектах макромолекул и неадитивных эффектах при облучении сложных систем [2]. Определение способов управления функциональными свойствами биополимеров и их ассоциатов с помощью воздействия на систему множественных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые стабилизируют функциональную глобулярную нативную конформацию, составляет одну из фундаментальных проблем молекулярной биотехнологии и биоматериаловедения. Именно облучение биоматериалов фотонами и частицами с энергиями, недостаточными для баллистического разрыва ковалентных связей в биомacroмолекулах, но достаточными для диссоциации этих связей за счет возбуждения антисвязывающих молекулярных состояний, и используется в клеточных системах свето-, тепло- и магнетосенсорике [3].

С другой стороны, именно процессы такого подпорогового возбуждения и дефектообразования достаточно хорошо исследованы в небиологических материалах кинетическими методами. Определение кинетических параметров процесса образования дефектов в радиационной технологии модификации структуры кристаллов облучением является одной из центральных проблем при внедрении в производство современных достижений радиационной физики и химии, и предусматривает аналитическое исследование процессов, происходящих в образцах, на модельных системах. Классической системой для такого моделирования являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых в настоящее время только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых

уже достаточно подробно исследованы [1]. В предыдущих работах использование кинетического анализа процесса дефектообразования в стационарных условиях позволило обнаружить агрегацию дефектов и формирование дефектной фазы в облучённых кристаллах [4]. Но стационарная кинетика может дать лишь предварительную информацию о механизмах процессов структурных превращений в образцах, поскольку она отображает лишь те стадии, которые лимитируют ход процесса, и практически не даёт информацию о быстрых, нелимитирующих стадиях процесса структурной перестройки образцов. В данной работе предлагается нестационарная кинетическая модель формирования точечного дефекта.

**Кинетическая модель.** Рассмотрим процесс образования точечного дефекта как комбинацию трёх разных процессов:



Процесс (1) отображает локализацию мобильного электронного возбуждения,  $E$ , с константой скорости  $k_1$  на центре захвата,  $T$ , и формирование возбуждённого метастабильного локального центра,  $MTE$ , который можно рассматривать как метастабильный короткоживущий дефект образца. В случае идеальной решётки автолокализация мобильного возбуждения может происходить вблизи любого атома решётки. Радиационный распад короткоживущего  $MTE$ -центра или возвращает образец в исходное состояние с константой скорости  $k_{-1}$  (процесс (2)), или формирует постоянный дефект  $D$  (например, пару Френкеля или разрыв в цепи ДНК) в процессе (3) с константой скорости  $k_2$ . Именно радиационный распад  $MTE$ -центров формирует характеристические полосы люминесценции атомарных кристаллов, так называемые "дефектные" компоненты, которые обычно отмечают индексом "1". Наиболее интенсивной особенностью спектров люминесценции Ar, Kr, Xe является так называемая  $M$ -полоса, формируемая  $^{1,3}\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  переходами в молекулярном автолокализованном экситоне (рис. 1(a)) [1].

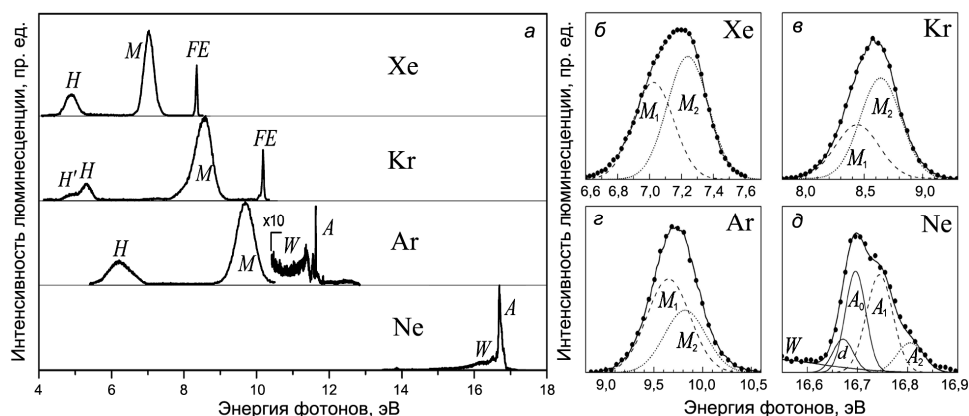


Рисунок 1 – Спектры фотолюминесценции кристаллов Xe, Kr, Ar, Ne при  $T = 5$  К и энергии возбуждающих фотонов  $h\nu = E_g$ :  $a$  – общий вид;  $b, c, d$  – тонкая структура полос



Те же переходы  $^{1,3}\Sigma_u^{+(\nu)} \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  в излучательном распаде эксимеров, колебательная релаксация которых не завершена, формируют  $W$ -полосы. Излучательный распад квазиатомных автолокализованных экситонов (A-STE) формирует систему узких квазиатомных полос  $A$  в спектрах аргона и неона. Отрицательное сродство к электрону является движущей силой образования микрополости вокруг A-STE в объёме кристалла и десорбции атомов и эксимеров с поверхности твердых Ne и Ar. Исследование заряженных центров в атомарных кристаллах позволили идентифицировать  $H$ -полосы как твердотельный аналог "третьих" молекулярных континуумов, которые формируются переходами в молекулярных ионах из состояний  $(R_2^+)^*$  ( $R$  – обозначает атом инертного элемента), асимптотически соответствующих основному состоянию иона  $R^+$  и возбужденному состоянию атома  $R^+(^3P_{1,2})$ , в состояния  $R_2^+$ , асимптотически соответствующие основным состояниям иона  $R^+$  и атома  $R$  [1].

Каждая из  $M$ -полос Xe, Kr и Ar может быть представлена в виде суммы двух компонент (рис. 1(б, в, г)): низкоэнергетичной "дефектной" полосы  $M_1$  и высокоэнергетичной полосы  $M_2$  [1]. Полоса  $M_2$  излучается экситонами, которые автолокализовались в регулярной решётке, а полоса  $M_1$  излучается центрами, которые сформированы при локализации экситонов вблизи дефектов. Полоса  $A$  твердого Ne, которая связана с переходами  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ , формируется двумя главными компонентами: высокоэнергетичной полосой  $A_2$  излучаемой A-STE в регулярной решётке и низкоэнергетичной полосой  $A_1$ , которая связана со структурными дефектами (рис. 1(д)). Дополнительная полоса  $A_0$  излучается десорбированными атомами. Компонента  $d$  связана с излучением метастабильного  $^3P_2$  состояния. Аналогичную структуру имеет  $A$ -полоса кристаллов Ar [5].

Нестационарные условия хода процесса дефектообразования существуют в начале облучения, когда материальные и энергетические потоки не достигают стационарных значений. В этом случае кинетика процесса описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} = k_1 n_E n_T - (k_{-1} + k_2) n_{MTE}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = k_2 n_{MTE}, \quad (5)$$

где  $n_E$ ,  $n_T$ ,  $n_{MTE}$ ,  $n_D$  – концентрации мобильных электронных возбуждений, центров захвата, мобильных локализованных возбуждений и радиационных дефектов, соответственно. Поскольку радиационно-индуцируемые электронные возбуждения могут быть или свободными, или локализованными, то  $N_0 = n_E + n_{MTE}$  или  $n_E = N_0 - n_{MTE}$ , где  $N_0$  – начальная концентрация электронных возбуждений, и в условиях исследования процесса в самом начале облучения, когда концентрация центров захвата почти не отличается от начальной,  $n_T \approx n_T^0$ , уравнение (4) может быть переписано в виде

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} + (k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) n_{MTE} = k_1 N_0 n_T^0. \quad (6)$$

Решение этого неоднородного дифференциального уравнения имеет вид

$$n_{MTE} = C \exp\left[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t\right]. \quad (7)$$

Множитель  $C$  определим, подставляя решение (7) в уравнение (6):

$$n_{MTE} = \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} + C \exp\left[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t\right]. \quad (8)$$

С учетом начальных условий  $n_{MTE}^0 = 0$  при  $t = 0$ , константа  $C$  определяется как

$$C = -\frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2}. \quad (9)$$

Таким образом, получаем уравнение (8) в виде

$$n_{MTE} = \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} - \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} \exp\left[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t\right]. \quad (10)$$

Если ввести константу  $A = (k_{-1} + k_2) / k_1$ , которая характеризует отношение скоростей процессов распада и образования локализованных электронных возбуждений, то уравнение (10) будет иметь вид

$$n_{MTE} = \frac{N_0 n_T^0}{A + n_T^0} \left(1 - \exp\left[-k_1 (n_T^0 + A) \cdot t\right]\right). \quad (11)$$

Таким образом, концентрация, а с ней и пропорциональная ей интенсивность характеристического параметра радиационно-стимулируемой модификации образца, увеличивается со временем и приближается к максимальной величине

$$n_{MTE}^{\max} = \frac{N_0 n_T^0}{A + n_T^0}, \quad (12)$$

а само уравнение (11) можно записать в виде

$$n_{MTE} = n_{MTE}^{\max} \left(1 - \exp\left[-k_1 (n_T^0 + A) \cdot t\right]\right). \quad (13)$$

Ход кинетической кривой накопления радиационных дефектов будет определяться соотношениям констант  $n_T^0$  и  $A$ . Так, в случае  $n_T^0 \gg A$ , то есть в случае большой начальной концентрации центров захвата и интенсивных процессов локализации электронных возбуждений на этих центрах, кинетика образования метастабильных локальных центров (13) описывается соотношением

$$n_{MTE} = N_0 \left( 1 - \exp \left[ -k_1 n_T^0 t \right] \right). \quad (14)$$

В противоположном случае, когда центров захвата мало и эффективность локализации электронных возбуждений на них низкая, кинетика образования метастабильных локальных (13) центров имеет вид

$$n_{MTE} = \frac{N_0 n_T^0}{A} \left( 1 - \exp \left[ -k_1 A t \right] \right). \quad (15)$$

**Результаты и обсуждение.** Рассмотрим практическое применение предложенной нестационарной кинетической модели в качестве метода анализа дозовых кривых разгорания полос характеристической люминесценции атомарных ван-дер-ваальсовых кристаллов инертных элементов. Именно для этих модельных систем наиболее подходит формула (14), поскольку, с одной стороны, кристаллические свойства образцов и технологии выращивания данных кристаллов характеризуются достаточно большими значениями  $n_T^0$ , а с другой стороны, эти системы отличаются интенсивными процессами автолокализации экситонов и дырок, что снижает значение константы  $A$  [1].

На рис. 2(а) представлены дозовые кривые характеристических полос люминесценции. Точками изображены экспериментальные данные работы [6], а сплошные линии изображают аппроксимацию этих данных с помощью формулы (14) при соотношениях  $n_T^0(\text{Xe}) = n_T^0(\text{Ne})$  и  $N_0(\text{Xe}) = 3N_0(\text{Ne})$ . Образцы возбуждались монохроматическими фотонами с энергиями  $h\nu_{\text{Xe}} = 9,15$  эВ и  $h\nu_{\text{Ne}} = 20$  эВ ниже ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{Xe}} = 9,298$  эВ и  $E_g^{\text{Ne}} = 21,58$  эВ, соответственно. Образцы Ne и Xe выращивались в идентичных условиях, и поэтому они содержат равные начальные концентрации центров автолокализации экситонов. Использование модели позволяет определить относительную эффективность образования экситонов в решетках двух образцов, сравнивая полученные при компьютерном моделировании значения начальных концентраций  $N_0$  экситонов в образцах. Поскольку  $N_0(\text{Xe}) = 3N_0(\text{Ne})$ , то образование экситонов в кристаллическом Xe происходит втрое эффективнее, чем в Ne.

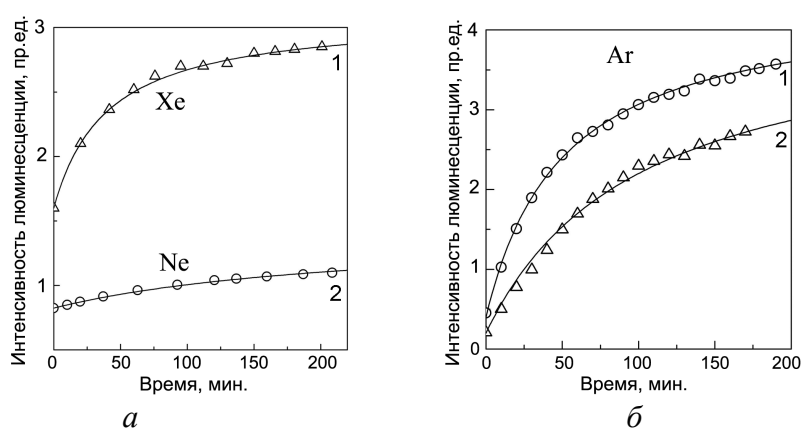


Рисунок 2 – Дозовые кривые характеристических полос люминесценции атомарных криокристаллов при  $T = 5$  К: а – полосы  $M_1$  (1) Xe и (2) Ne; б – люминесценция кристаллического Ar: (1) полоса  $M_1$ ; (2) полоса  $H$

Результаты другого эксперимента проанализированы с помощью предложенной модели на рис. 2(б), где представлены дозовые кривые из работы [7] двух полос люминесценции из одного образца кристаллического Ag при возбуждении пучком электронов с энергией 1000 эВ. Точками изображены экспериментальные данные, а линиями – их аппроксимация с помощью формулы (14). Кривая 1 на рис. 2 отвечает полосе дефектной люминесценции автолокализованных экситонов (как и в случае твердого Хе (рис. 2(а), кривая 1)), а кривая 2 является дозовой кривой полосы люминесценции автолокализованных дырок [5]. Поскольку обе дозовые кривые зарегистрированы на одном и том же образце, то эффективность образования электронных возбуждений в обоих случаях одинакова  $N_0(1) = N_0(2)$ . Второе соотношение в данном случае,  $n_T^0(1) = 2n_T^0(2)$ , является следствием превышения эффективности автолокализации экситонов над эффективностью автолокализации дырок в кристаллах инертных элементов [1].

Рассмотрим теперь случай диссоциации биополимеров ДНК, стимулированной захватом низкоэнергетичных электронов. Последовательность процессов в веществе, которые развиваются после поглощения энергии облучения, условно принято делить на физическую, физико-химическую и химическую стадии. Физическая стадия происходит за время  $10^{-16}$ – $10^{-15}$  с и включает процессы поглощения, перераспределения и релаксации поглощённой энергии. В результате ионизации и возбуждения молекул образуются ионы ( $M^+$ ), возбужденные ионы ( $M^{+*}$ ), электроны ( $e^-$ ), возбуждённые состояния молекул ( $M^*$ ), сверхвозбуждённые состояния молекул ( $M^{**}$ ) с энергией, которая превышает первый потенциал ионизации молекул, а также плазмоны, которые являются коллективным сверхвозбуждённым состоянием ансамбля молекул. Молекулярная система находится в энергетически неравновесном состоянии с негомогенным распределением активных частиц. Выход первичных заряженных и возбуждённых частиц на этой стадии составляет приблизительно 1 частица на 10 эВ. На физико-химической стадии за время  $10^{-13}$ – $10^{-10}$  с протекают реакции заряженных и возбуждённых частиц, энергетической релаксации, и молекулярная система переходит в состояние теплового равновесия. На химической стадии в шпорах, блоках и коротких треках протекают реакции образовавшихся ионов, электронов, свободных радикалов друг с другом и с молекулами среды. В жидкой фазе за время порядка  $10^{-7}$  с происходит выравнивание концентраций продуктов радиолитического разложения по объёму. В твёрдых матрицах сложно разделять негомогенные процессы, которые протекают в треках, и гомогенные – в объёме [3].

Биологическое действие облучения определяется, главным образом, вторичными частицами, которые генерируются вдоль треков. Поскольку эти частицы реагируют в пределах облучённых клеток, они могут вызывать мутагенные, генотоксичные и другие потенциально опасные повреждения ДНК, такие как, например, модификация азотистых оснований и пентоз, диссоциацию азотистых оснований, разрыв однонитевой полинуклеотидной цепи (одноцепочечный разрыв, ОЦР), комплексные, или кластерные, повреждения, которые включают комбинацию двух одиночных модификаций, например, разрыв двухнитевой ДНК (двухцепочечный разрыв, ДЦР) одновременно с образованием кросс-линков. Самыми многочисленными среди вторичных частиц являются вторичные электроны. Например, первичный электрон или  $\gamma$ -квант с энергией 1 МэВ при попадании в биологический субстрат порождает около  $3 \cdot 10^4$  вторичных низкоэнергетичных ( $E_e < 30$  эВ) электронов. После образования такие низкоэнергетические электроны генерируют большое количество чрезвычайно реактивных радикалов, катионов и анионов. Эти продукты в свою очередь образуют новые реакционные соединения, которые и повреждают биомолекулы в облучённых клетках. Если треки первичных частиц пролегают вблизи клеточной ДНК, такие соединения могут образовываться непо-

средственно из молекул ДНК, молекул воды и других смежных биомолекул, таких как, например, протеины гистона. Таким образом, вторичные низкоэнергетические электроны или повреждают ДНК непосредственно, или делают это с помощью образованных ими реакционных соединений. И потому актуальной проблемой является определение механизмов действия низкоэнергетических электронов на ДНК, где они способны индуцировать генотоксичные повреждения [8].

Экспериментальные исследования диссоциации ДНК под действием пучка низкоэнергетических электронов показали, что как ОЦР, так и ДЦР достаточно эффективно стимулируются электронами с энергиями  $E_e < 5$  эВ [9]. При таких энергиях электроны временно захватываются простейшими молекулами на незанятые молекулярные орбитали, формируя так называемые шейп-резонансы, которые, если соответствующий молекулярный терм является отталкивательным, могут приводить к диссоциации молекулы. Эффект захвата электрона, сопровождающийся диссоциацией молекулы, называют диссоциативным присоединением электрона. Для шейп-резонансов характерен рост сечения захвата электронов и времени жизни образующихся метастабильных анионов с уменьшением энергии электронов [10]. Сравнительно недавно в экспериментах по облучению ДНК электронами с энергиями  $E_e < 4$  эВ было показано [11], что ОЦР молекулы ДНК стимулируется даже электронами с энергиями, стремящимися к нулю, при этом выход ОЦР демонстрирует узкий пик при  $E_e < 0,8$  эВ и более широкую полосу при  $E_e \approx 2$  эВ (рис. 3(а)).

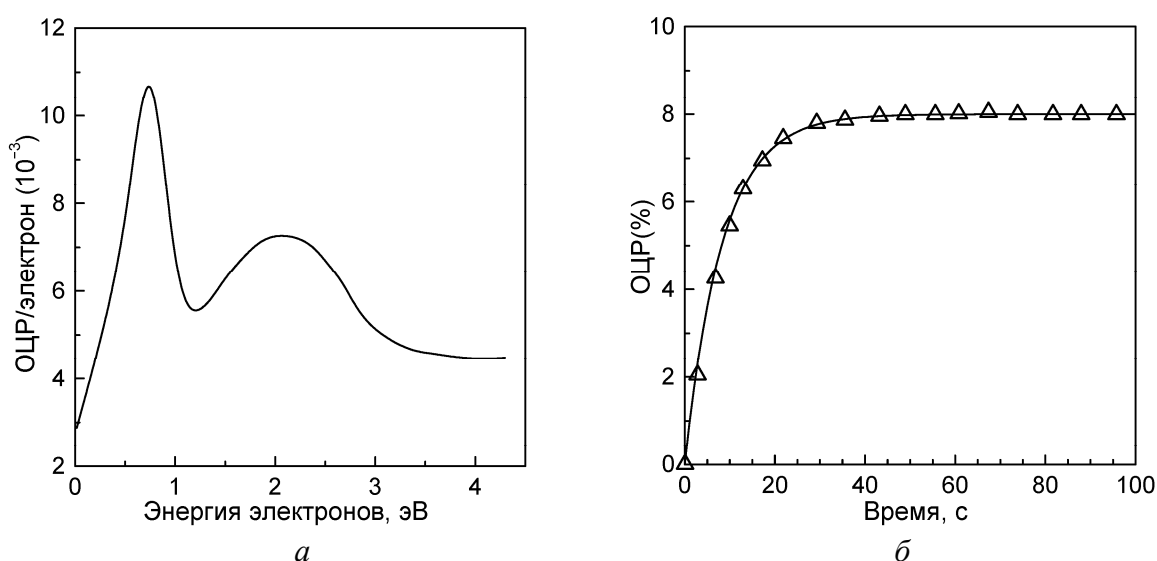


Рисунок 3 – Электронно-стимулированные одноцепочечные разрывы (ОЦР) ДНК: а – зависимость выхода ОЦР от энергии электронов; б – кинетическая кривая ОЦР при  $E_e = 0,6$  эВ

Такого рода эффект может быть стимулирован захватом электронов на свободные  $\pi^*$  молекулярные орбитали азотистых оснований ДНК [12] с последующей релаксацией электрона на антисвязывающий терм и диссоциацией молекулы ДНК. Кинетическая кривая реакции электронно-стимулированной диссоциации ДНК (рис. 3(б)) может быть интерполирована в рамках предложенной модели, причём, учитывая специфику образцов и процесса образования шейп-резонансов, кинетика процесса в данном случае более адекватно описывается формулой (15), поскольку значения  $n_T^0$  относительно низки, а константа  $A$ , наоборот, больше единицы, так как конверсия шейп-резонанса в акт диссоциации является достаточно малоэффективным процессом. На

рис. 3(б) експериментальні точки апроксимовані сплошною кривою, розрахованою за формулою (15) при значеннях параметрів  $N_0 n_T^0 A^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_1 A = 0,12 \text{ с}^{-1}$ . Видно, що при даних значеннях параметрів запропонована модель добре описує експериментально отриману кінетичну криву.

**Висновки.** Таким чином, запропонована нестационарна кінетична модель радіаційно-стимульованої модифікації матеріалів в результаті локалізації електронних збуджень, що характерно для радіаційної технології модифікації структури зразків облученням. В відмінність від попередньої, в цій моделі не використовується припущення про стаціонарність розглянутих процесів. Перевірка адекватності розробленого кінетичного методу здійснювалася на модельних системах, а саме, на ван-дер-ваальсових атомарних кристалах інертних елементів і препаратів ДНК, що дозволило однозначно інтерпретувати отримані кінетичні параметри. Новий метод дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз і сертифікацію зразків, що є необхідною умовою для порівняння даних експериментів з різними зразками, і може бути використаний при розробці дистанційного неперервного аналітичного методу контролю стану зразків під облученням.

#### Література

1. Огурцов А.Н. Модифікація кристалів електронними збудженнями: монографія / А.Н. Огурцов. – Харків : НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с.
2. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p.
3. Biomaterials Fabrication and Processing Handbook / Ed. by P.K. Chu, X. Liu. – Boca Raton : CRC Press, 2008. – 701 p.
4. Огурцов О.М. Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хімічна промисловість України. – 2009. – №4(93). – С. 10–13.
5. Ogurtsov A.N. Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / In: E.C. Faulques et al. (eds.), Spectroscopy of Emerging Materials. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
6. Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N. // Low Temperature Physics. – 2007. – V. 33, № 6/7. – P. 689–693.
7. Огурцов А.Н. Радіаційні нанотехнології модифікації модельних кристалів електронними збудженнями. 3. Рекомбінаційні механізми / Огурцов А.Н., Близнюк О.Н. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2006. – №3. – С. 47–56.
8. Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids / Ed. by M.K. Shukla, J. Leszczynski. – Dordrecht : Springer, 2008. – 677 p.
9. Boudaïffa B. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons / B. Boudaïffa, P. Clotier, D. Hunting [и др.] // Science. – 2000. – V. 287. – P.1658–1660.
10. Hotop H. Resonance and Threshold Phenomena in Low-Energy Electron Collisions with Molecules and Clusters / H. Hotop, M. Ruf, M. Allan [и др.] / In: B. Bederson, H. Walter (eds.) Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, v. 49. – Amsterdam : Academic Press, 2003. – P. 85–216.

11. DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances / F. Martin, P.D. Burrow, Z. Cai [и др.] // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, №6. – P. 68101–4.
12. Jorgensen W.L. The Organic Chemist's Book of Orbitals / W.L. Jorgensen, L. Salem. – New York : Academic Press, 1973. – 205 p.

Bibliography (transliterated)

1. Ogurcov A.N. Modifikacija kriokristallov jelektronnymi vozбуzhdenijami: monografija A.N. Ogurcov. – Har'kov : NTU "HPI", 2009. – 368 p.
2. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p.
3. Biomaterials Fabrication and Processing Handbook Ed. by P.K. Chu, X. Liu. – Boca Raton : CRC Press, 2008. – 701 p.
4. Ogurcov O.M. Radiacijna tehnologija modifikacii strukturi kristaliv opromi-nennjam. Modeljuvannja kinetiki nakopichennja defektiv O.M. Ogurcov, N.Ju. Masaliti-na Himichna promislovist' Ukraїni. – 2009. – #4(93). – p. 10–13.
5. Ogurtsov A.N. Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals In: E.C. Faulques et al. (eds.), Spectroscopy of Emerging Materials. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
6. Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N. Low Temperature Physics. – 2007. – V. 33, # 6/7. – P. 689–693.
7. Ogurcov A.N. Radiacionnye nanotehnologii modifikacii model'nyh kristallov jelektronnymi vozбуzhdenijami. 3. Rekombinacionnye mehanizmy Ogurcov A.N., Bliznjuk O.N. Integrovani tehnologii ta energozberezhenja. – 2006. – #3. – p. 47–56.
8. Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids Ed. by M.K. Shukla, J. Leszczynski. – Dordrecht : Springer, 2008. – 677 p.
9. Boudaiffa B. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons B. Boudaiffa, P. Clotier, D. Hunting [i dr.] Science. – 2000. – V. 287. – P.1658–1660.
10. Hotop H. Resonance and Threshold Phenomena in Low-Energy Electron Collisions with Molecules and Clusters H. Hotop, M. Ruf, M. Allan [i dr.] In: B. Bederson, H. Walter (eds.) Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, v. 49. – Amsterdam : Academic Press, 2003. – P. 85–216.
11. DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances F. Martin, P.D. Burrow, Z. Cai [i dr.] Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, #6. – P. 68101–4.
12. Jorgensen W.L. The Organic Chemist's Book of Orbitals W.L. Jorgensen, L. Salem. – New York : Academic Press, 1973. – 205 p.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.7

Огурцов О.М., Близнюк О.М., Масалітіна Н.Ю.

**МОДЕЛЮВАННЯ НЕСТАЦІОНАРНОЇ КІНЕТИКИ РАДІАЦІЙНОЇ  
МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ:  
ЕВОЛЮЦІЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОДЕЛЬНИХ  
КРИСТАЛІВ ТА ДИСОЦІАЦІЯ БІОПОЛІМЕРІВ ДНК**

Досліджено електронно-стимульовані процеси дефектоутворення в атомарних кристалах інертних елементів і дисоціації біополімерів ДНК в радіаційній технології модифікації матеріалів електронними збудженнями. Запропоновано нестационарну кінетичну модель і визначено кінетичні параметри процесів в межах цієї моделі.

Ogurtsov A.N., Bliznjuk O.N., Masalitina N.Yu.

**SIMULATION OF MATERIALS RADIATION MODIFICATION NONSTEADY KINETICS BY ELECTRONIC EXCITATIONS: CHARACTERISTIC LUMINESCENCE EVOLUTION OF MODEL CRYSTALS AND DISSOCIATION OF DNA BIOPOLYMERS**

The processes of electronically induced defect formation in rare-gas solids and DNA biopolymer dissociation in radiation technology of materials modification by electronic excitations were studied. The nonsteady kinetic model was proposed and the kinetic parameters of the processes within this model were determined.



Жуль Г.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРИОСОСУДОВ АДсорбЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

Возрастающие с каждым годом масштабы применения криогенных температур и ожиженных газов, потребовали решения важных проблем, связанных с использованием, транспортированием и длительным хранением больших количеств жидкого кислорода, азота, аргона, водорода и гелия с минимальными потерями. Для этого выпускаемые криогенные емкости, сосуды, криостаты и другие криоустройства стали изолировать (как в нашей стране, так и за рубежом) слоями экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ), которая на калориметрических образцах характеризуется самыми низкими коэффициентами теплопроводности ( $\lambda_{эф}$ ).

Однако на криоустройствах данные теплозащитные пакеты оказались неэффективными, так как имели в 11–13 раз более высокие коэффициенты теплопроводности в сравнении с калориметрическими значениями. Причины таких расхождений специалистам были непонятными, поскольку не существовали надежные экспериментальные методики и апробированные теоретические соотношения для исследования и анализа особенностей сложных многомерных процессов тепломассопереноса в сопряженных конструктивных элементах теплозащиты из пакетов ЭВТИ с целью разработки конструкций и технологий их совершенствования.

Пришли к мнению, что одной из причин низкого качества данной теплозащиты на криоустройствах является недостижение в ее слоях оптимального вакуума ( $P_0 \leq 10^{-3}$  Па) из-за неэффективности их откачки (вследствие значительной толщины) вакуумным адсорбционным насосом, смонтированным на холодной стенке внутреннего резервуара. В связи с этим предложено в пакетах ЭВТИ использовать в качестве прокладок материалы с развитой поверхностью, что превращало их в дополнительные адсорбционные вакуумные насосы в теплозащитных слоях и способствовало получению более высокого вакуума. Значительный интерес при этом также представляет выяснение состава веществ, которые покрывают поверхность исходных изоляционных материалов и, таким образом, являются продуктами газоотделения при вакуумировании.

Сделано предположение, что все материалы, в том числе изоляционные, находящиеся в условиях окружающей среды, должны быть покрытыми адсорбированными слоями молекул  $H_2O$ , поскольку из всех компонентов воздуха они имеют наибольшую теплоту адсорбции ( $\sim 50000$  Дж/моль), которая в 3–4 раза превышает данную характеристику для основных компонентов воздуха –  $N_2$  и  $O_2$  [1]. Для проверки этого различные изоляционные, стеклопластиковые, конструктивные и адсорбционные материалы после хранения в условиях окружающей среды вакуумировались при температуре 294 К в течение  $\tau_b = 5$  суток на специальной установке [2]. Затем в течение трех суток при аналогичной температуре данные материалы насыщались парами  $H_2O$  из специальной емкости. Далее исследуемые материалы снова вакуумировались  $P(\tau_b)$ . Проведенные после этого сравнения показали удовлетворительное согласие (с точностью 2–3 %) между данными зависимостями  $P(\tau_b)$  и полученными для исходных материалов после хранения их в условиях окружающей среды. Из этих результатов установлено, что в условиях окружающей среды поверхность всех материалов покрывается адсорбированными слоями молекул  $H_2O$ , поэтому при вакуумировании они будут являться ос-

новними продуктами газоотделения. Из данных результатов следует, что для улучшения условий вакуумирования внутренних слоев пакетов ЭВТИ на криососудах в качестве прокладок следует в них использовать материалы со значительной адсорбционной способностью к молекулам воды ( $\alpha_m$ ) и развитой удельной поверхностью  $S_y$ . Для выбора таких эффективных материалов необходимо было также разработать метод определения их удельной поверхности.

С данной целью проведен анализ существующих таких методик, широко используемых при исследовании и разработке новых катализаторов и адсорбентов для различных химико-технологических процессов [3–7]. Из него установлено, что наибольшее применение получили рентгеноструктурный способ, а также методики, основанные на определении параметра  $S_y$  по емкости молекул рабочих газов (аргона или азота)  $a_m$  в адсорбированном на поверхности материалов монослое. Они оказались сложными для применения и недостаточно обоснованными, требуют использования криогенных температур (жидкого азота), хроматографов и другой дорогостоящей аппаратуры.

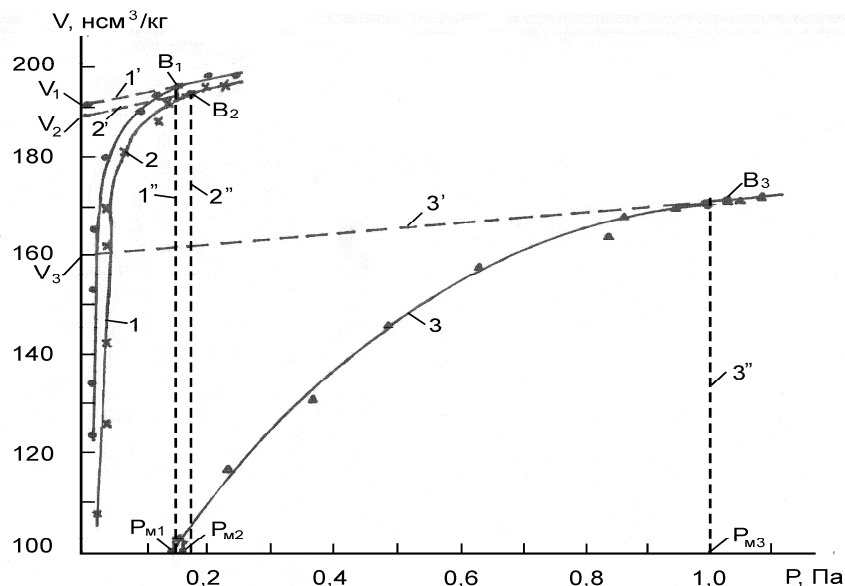


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции  $V(P)$  молекул  $H_2O$  на поверхности изоляции УСНТ-10:  
 1, 2, 3 – изотермы адсорбции при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно;  
 1', 2', 3' – продление спрямленных участков изотерм адсорбции  $V(P)$ , полученные после точек  $B_1, B_2$  и  $B_3$ , до пересечения их с осью ( $V$ ) для определения емкости молекул  $H_2O$   $V_1, V_2$  и  $V_3$  в адсорбированном монослое при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно;  
 1'', 2'' и 3'' –перпендикуляры от точек  $B_1, B_2$  и  $B_3$  к оси давления ( $P$ ) для определения давления молекул  $H_2O$  в заполненном монослое  $P_{m1}, P_{m2}$  и  $P_{m3}$  при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно; точки  $B_1, B_2$  и  $B_3$ , соответствующие заполнению молекулами  $H_2O$  монослоя на поверхности материала при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно

В связи с этим принято решение об определении удельной поверхности для исследуемых изоляционных материалов по более простой методике – по емкости молекул  $H_2O$  в заполненном на их поверхности монослое. При этом емкости  $a_m$  для молекул  $H_2O$  на материалах следовало находить из изотерм адсорбции. Далее на примере двух прокладочных изоляционных материалов ЭВТИ-7 и УСНТ-10 опишем выбранную методику определения их удельной поверхности.

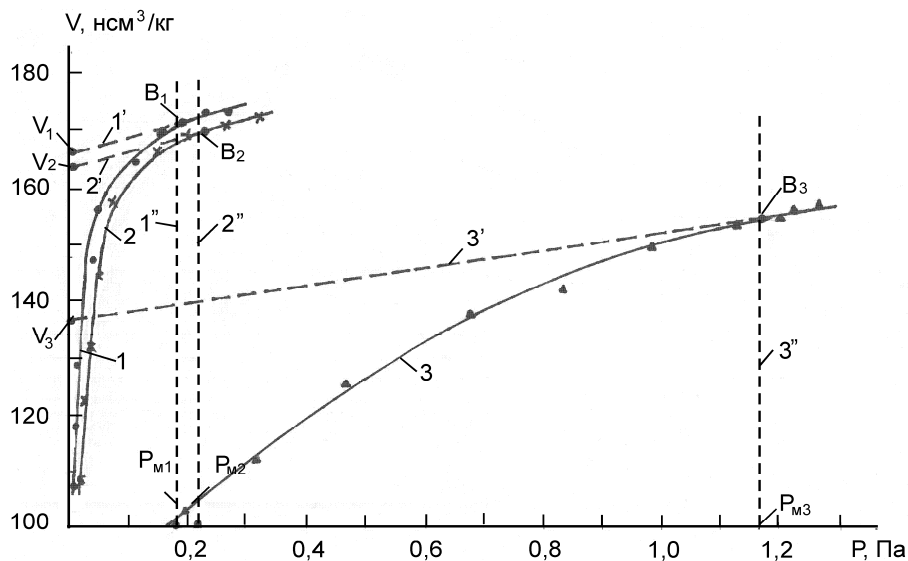


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции  $V(P)$  молекул  $H_2O$  на поверхности изоляции ЭВТИ-7: 1, 2, 3 – изотермы адсорбции при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно; остальные обозначения аналогичны представленным на рис. 1

Изотермы адсорбции для молекул  $H_2O$  на исследуемых материалах измеряли на экспериментальной установке, описанной в работе [8]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Анализ полученных результатов показывает, что на всех изотермах адсорбции  $V(P)$  образуются изломы, обозначенные (согласно [6, 7]) точками  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ . Они свидетельствуют об окончании заполнения молекулами  $H_2O$  монослоя на поверхности материалов при определенных температурах и давлениях  $P_{M1}$ ,  $P_{M2}$  и  $P_{M3}$ . Продление спрямленных участков изотерм адсорбции  $V(P)$ , образующихся после точек  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$  до пересечения с осью ( $V$ ) позволило определить (согласно [6, 7]) емкости молекул  $H_2O$  в заполненном на поверхности изоляций монослое  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  при температурах эксперимента. Полученные таким образом объемы, а также величина давления  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  для молекул  $H_2O$  в заполненном монослое представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Адсорбционная емкость ( $V$ ) молекул  $H_2O$  в заполненном монослое на поверхности изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7 при различных температурах и соответствующих им давлениях ( $P$ )

Изоляция	Параметры	Температура			
		275 К	278 К	294 К	350 К
УСНТ-10	$V$ , нсм <sup>3</sup> /кг	188	187	183	154
	$P$ , Па	0,15	0,16	0,17	0,98
ЭВТИ-7	$V$ , нсм <sup>3</sup> /кг	163	162	158	131
	$P$ , Па	0,2	0,2	0,21	1,15

Примечание к табл. 1. Представленные в табл. 1 данные для изотерм адсорбции молекул  $H_2O$  при 275 К на рис. 1 и 2 не показаны, так как они практически совпадают с результатами изотерм адсорбции для 278 К.

Из результатов табл. 1 следует, что объемы  $V$  адсорбированных молекул  $H_2O$  в заполненном монослое на поверхности изоляций при 294 К лишь на 2–3 % меньше в сравнении с аналогичными характеристиками, полученными при температурах 275 и 278 К. Емкость молекул  $H_2O$  в монослое на изоляции при 350 К оказалась значительно ниже (на 18–19 %). Из данных результатов установлено, что уже при комнатной температуре (294 К) для молекул  $H_2O$  в адсорбированном монослое достигается плотная упаковка. Это позволяет по измеренному объему  $V$  для молекул  $H_2O$  в монослое при 294 К определять удельные поверхности материалов  $S_y$  по известному соотношению [6]:

$$S_y = V \cdot \omega_0 \cdot N, \quad (1)$$

где  $\omega_0$  – посадочная площадка для молекул  $H_2O$  в заполненном на поверхности материалов монослое;  $N$  – число Авогадро.

Рассчитанные по уравнению (1) с использованием результатов табл. 1 удельные поверхности для исследуемых изоляций представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Удельные поверхности изоляций ( $S_y$ ), определенные по емкости молекулы  $H_2O$  в заполненном при различных температурах монослое

Изоляция	Удельная поверхность изоляций $S_y$ , м <sup>2</sup> /кг			
	275 К	278 К	294 К	350 К
УСНТ-10	656	652	639	537
ЭВТИ-7	568	565	551	458

Сравнение удельных поверхностей  $S_y$  для исследуемых материалов, рассчитанных из объемов молекул  $H_2O$  в монослое  $V$  при 294 К показывает, что изоляция УСНТ-10 характеризуется на ~19 % большим значением данного параметра в сравнении с ЭВТИ-7. Это обуславливается использованием в структуре прокладки УСНТ-10 нитей из углеродных адсорбционных материалов. В результате в пакете ЭВТИ с данными прокладками достигается на ~30 % снижение давления газов и теплопроводности.

Таким образом показано, что одним из способов совершенствования тепловых характеристик пакетов ЭВТИ на различных криоустройствах является разработка для них композиционных материалов с повышенной удельной поверхностью  $S_y$  и адсорбционной способностью к продуктам газоотделения.

#### Литература

1. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под. ред. проф. М.П. Малкова. – М.: Энергомаш. – 1985. – 432 с.
2. Жунь Г.Г. Исследование десорбционно-диффузионных процессов вакуирования и газоотделения материалов // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 1998. – №1(2). – С. 22–30.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. – Изд-во Моск. университета. – 1990. – 398 с.
4. Технология катализаторов. Под ред. И.П. Мухленова. – Изд-во «Химия». – 1979. – 328 с.

5. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масачутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Изд-во «Химия». – 1973. – 190 с.
6. Кальцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Изд-во «Химия». – 1976. – 512 с.
7. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. – Минск: Изд-во «Наука и техника». – 1977. – 248 с.
8. Жунь Г.Г. Разработка эффективного адсорбционно-десорбционного способа разделения газовых смесей на модульном адсорбере // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2002. – №1. – С. 22–29.

Bibliography (transliterated)

1. Spravochnik po fiziko-tehnicheskim osnovam kriogeniki. Pod. red. prof. M.P. Malkova. – M.: Jenergomash. – 1985. – 432 p.
2. Zhun' G.G. Issledovanie desorbcionno-diffuzionnyh processov vakumirovanija i gazootdelenija materialov Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Ser.: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki. – Har'kov: NNC HFTI. – 1998. – #1(2). – p. 22–30.
3. Jeksperimental'nye metody v adsorbicii i molekularnoj hromatografii. Pod red. Ju.S. Nikitina i R.S. Petrovoj. – Izd-vo Mosk. universiteta. – 1990. – 398 p.
4. Tehnologija katalizatorov. Pod red. I.P. Muhlenova. – Izd-vo «Himija». – 1979. – 328 p.
5. Galimov Zh.F., Dubinina G.G., Masachutov R.M. Metody analiza katalizatorov neftepererabotki. – M.: Izd-vo «Himija». – 1973. – 190 p.
6. Kal'cev N.V. Osnovy adsorbcionnoj tehniki. – M.: Izd-vo «Himija». – 1976. – 512 p.
7. Komarov V.S. Adsorbenty i ih svojstva. – Minsk: Izd-vo «Nauka i tehnika». – 1977. – 248 p.
8. Zhun' G.G. Razrabotka jeffektivnogo adsorbcionno-desorbcionnogo sposoba razdelenija gazovyh smesej na modul'nom adsorbere Integrovani tehnologii ta energozberezhenija. – 2002. – #1. – p. 22–29.

УДК 536.21; 536.48

Жунь Г.Г.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ  
ДЛЯ КРІОПОСУДІВ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ**

В статті описано розроблений метод визначення питомої поверхні ізоляційних матеріалів по ємності молекул  $H_2O$  в адсорбованому на них моношару при кімнатній температурі. Встановлено, що використання в теплозахисті на різних кріопосудах та кріосистемах прокладкових ізоляційних матеріалів із розвинутою поверхнею і адсорбційними властивостями до продуктів газовідділення з них забезпечує зменшення в пакеті ЄВТІ тиску газів та коефіцієнтів теплопровідності.

Zhun G.G.

**STUDY OF SURFACE OF INSULATING MATERIALS FOR CRYOVESSELS  
BY ADSORPTION METHOD**

The paper describes developed by us technique to determine specific surface of insulating materials by accounting total volume of H<sub>2</sub>O molecules adsorbed within monolayer on their surface at room temperature. It is shown that usage of the insulating materials with developed surface and good adsorption of gases emitted by them as separators within heat shielding in various cryovessels and cryosystems provides reduction of the gas pressure and heat conductivity factor in a thermal superinsulation packet.

УДК 678.5

Рассоха. А.Н., Черкашина А.Н.

### СТРУКТУРА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ: ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПОДХОД

Фурано-эпоксидные материалы находят широкое использование в строительной индустрии. Применение этих материалов в промышленном и других отраслях строительства обусловлено структурными особенностями фурано-эпоксидных полимеров: практическим отсутствием летучих компонентов при структурировании, способностью отверждаться в широком температурном интервале в слоях любой толщины, умеренной усадкой, удовлетворительными значениями механической и адгезионной прочности, высокой стойкостью к действию химически и физически агрессивных сред и температурного фактора, атмосферостойкостью, хорошей совместимостью с другими полимерами и способностью формировать с наполнителями (нуль-, одно-, дву- и трехмерными) композиционные системы с комплексом высоких прочностных, технологических и эксплуатационных свойств.

Представляло интерес оценить структурные особенности фурано-эпоксидного композита на основе реакционноспособного олигомера ФАЭД-50(20), структурированного аминифенольным отвердителем Агидол АФ-2, в широком диапазоне концентраций дисперсного наполнителя – кварцевого песка (КП).

Использовались постулаты теории перколяции [1], в результате чего представилась возможность проанализировать критические явления в топологически неоднородных системах с неупорядоченными элементами и оценить внутреннюю связь между физическими, механическими и геометрическими (структурными) параметрами неупорядоченных систем, которыми являются фурано-эпоксидные композиты. Перколяционный анализ структуры композитов осуществлялся в соответствии с теорией протекания по касающимся сферам в рамках подходов, разработанных Бобрышевым А.Н, Жариным Д.Е. и др. (рис. 1) [2–8].

Анализ проводился для мелкодисперсной фракции наполнителя менее 630 мкм (среднеэффективный диаметр частиц  $D = 120$  мкм), форма частиц – почти сферическая.

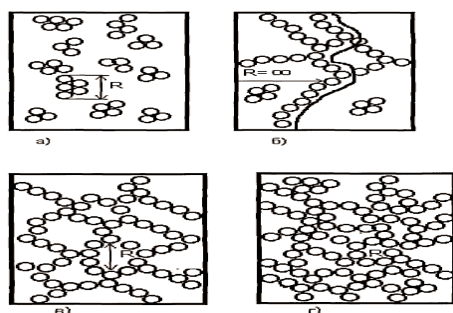


Рисунок 1 – Модель формирования бесконечного перколяционного кластера (БПК) по касающимся сферам из частиц КП при увеличении концентрации наполнителя в композите:  
а) – г) стадии формирования кластера;  $R$  – радиус ближней корреляции кластера, равный среднему размеру ячеек каркаса

Фрактальное поведение системы (структуры БПК) характерно в масштабах, близких к длине корреляции  $\xi$ . На больших масштабах система нефрактальна и практически однородна.

Оценка фрактальной размерности структуры дисперсно-наполненных фурано-эпоксидных композитов  $d_f$  с различным содержанием КП ( $\varphi$ ) может быть проведена по соотношению [5]  $d_f = (d-1)(1+\mu)$  при известном значении коэффициента Пуассона  $\mu$ , определяемого для исследованных систем по общепринятой методике [7].

Для наполненных фурано-эпоксидных покрытий (толщиной менее 500 мкм) структура перколяционного кластера условно может быть принята двумерной ( $d = 2$ ), для объемных образцов (изделий, конструкций) – трехмерной с  $d = 3$ .

Термодинамические критические показатели (индексы) бесконечного перколяционного кластера в дисперсно-наполненных фурано-эпоксидных материалах связаны между собой обычным соотношением подобия [4]:

$$\alpha = 2 - d\nu = 2 - 2\beta - \gamma; \delta = \frac{\gamma}{\beta} + 1; \eta = 2 - \frac{\gamma}{\nu}; d\nu = 2\beta + \gamma; \Delta = d\nu - \beta.$$

Основными термодинамическими критическими показателями, характеризующими структурные особенности фурано-эпоксидных дисперсно-наполненных композитов, являются следующие индексы:  $\beta, \nu, \gamma, t$ , оцениваемые исходя из следующих зависимостей [3]:

$$\beta = \frac{1}{d_f}; \nu = \frac{2}{d_f}; \gamma = \frac{3}{d_f}; t = \frac{4}{d_f}.$$

Показатель  $\Delta$  определяет наибольший размер конечных кластеров [4]:  $\Delta = d\nu - \beta$ .

Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствует о монотонном характере изменения основных термодинамических индексов ( $\alpha, \beta, \gamma, \nu$ ) характеризующих топологическую структуру разработанных фурано-эпоксидных композитов. Остальные индексы, полученные из скейлингового соотношения имеют фиксированное значение.

Как правило, выделяют [8] четыре основных типа структурных элементов перколяционного кластера, характеризующихся определенными универсальными критическими индексами: цепочка из частиц кварцевого песка, объединенных между собой упороченными пленочными прослойками полимера (индекс  $\beta$ ); ячейка, образованная цепочными элементами (индекс  $\nu$ ); структурный каркас, сформированный из цепочных и ячеистых элементов (индекс  $t$ ); структурный каркас, сформированный в основном из ячеистых элементов (индекс  $\gamma$  характеризует тупиковые ветви бесконечного перколяционного кластера).

Параметр  $S$  характеризует свойства перколяционного кластера в самоподобном режиме и описывает скорость роста сопротивления фрактала с увеличением его пространственного масштаба [3]. Скелет бесконечного перколяционного кластера фрактальной структуры в фурано-эпоксидных композитах характеризуется фрактальной размерностью  $d_b$  с учетом критического индекса  $\beta_b$ , описывающего мощность скелета кластера (для  $d = 2$  индекс  $\beta_b = 1,67$  и для  $d = 3$  -  $\beta_b = 1,68$ , т.е. практически одинаков). Величина аномальной диффузии  $\Theta$  позволяет при анализе сорбционных свойств композита косвенным образом учитывать влияние масштаба на коэффициент диффузии эксплуатационных сред. Характеристика других анализируемых параметров (размерность блужданий  $d_w$ , внутренняя размерность блужданий  $d_w'$ , спектральная размер-



ность  $d_s$ , размерность внешней границы БПК  $d_h$ , «геодезическая» размерность  $d_k$  и др.) приведены в известных литературных источниках [4,5].

Таблица 1 – Термодинамические критические показатели фурано-эпоксидных композитов

$\varphi$ , об. доли	$\mu$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu$	$t$	$\delta$	$\eta$	$\Delta$
0,1	0,288	$\frac{0,448}{-0,298}$	0,388	1,164	0,776	1,552	4	0,5	$\frac{1,164}{1,910}$
0,2	0,276	$\frac{0,432}{-0,352}$	0,392	1,176	0,784	1,568	4	0,5	$\frac{1,176}{1,960}$
0,3	0,264	$\frac{0,416}{-0,376}$	0,396	1,188	0,792	1,584	4	0,5	$\frac{1,188}{1,980}$
0,4	0,252	$\frac{0,404}{-0,394}$	0,399	1,197	0,798	1,596	4	0,5	$\frac{1,197}{1,995}$
0,5	0,240	$\frac{0,388}{-0,418}$	0,403	1,209	0,806	1,612	4	0,5	$\frac{1,209}{2,015}$
0,6	0,228	$\frac{0,372}{-0,442}$	0,407	1,221	0,814	1,628	4	0,5	$\frac{1,221}{2,035}$
0,7	0,216	$\frac{0,356}{-0,466}$	0,411	1,233	0,822	1,644	4	0,5	$\frac{1,353}{2,055}$
0,8	0,204	$\frac{0,340}{-0,490}$	0,415	1,245	0,830	1,660	4	0,5	$\frac{1,245}{2,075}$
0,9	0,192	$\frac{0,324}{-0,514}$	0,419	1,257	0,838	1,676	4	0,5	$\frac{1,257}{2,095}$

Примечание: числитель – параметры для плоского перколяционного кластера (покрытие), знаменатель – для объемных образцов.

Оценка анализируемых параметров для исследованных фурано-эпоксидных композитов (табл. 2) проводилась с учетом следующих соотношений [4]:

$$\Theta = \frac{t - \beta}{\nu}; S = \frac{t}{\nu} + d - 2; d_b = d - \frac{\beta_b}{\nu}; d_w = \frac{d_f}{2 + \Theta}; d_{w'} = 2 + \Theta; \xi = d_{w'} - d_f; d_s = \frac{2d_f}{d_{w'}};$$

$$d_h = 1 + \frac{1}{\nu}; d_k = \frac{d_f}{d_c} \text{ (для } d = 2 \text{ } d_c = 1,72); \psi = (d_k - 1)\nu; Z = \left(\frac{T}{\nu}\right) + d - 2$$

(для однородных фрактальных кластеров  $T = t$ );  $\xi' = \frac{\xi}{\nu}$ .

Как видно из приведенных данных (табл. 1 и табл. 2) с увеличением степени наполнения  $\varphi$  кварцевым песком фурано-эпоксидного полимера фрактальная размерность структуры дисперсно-наполненного композита  $d_f$  снижается с 2,576 до 2,384, т.е. на 7,45 %. При этом в области концентраций КП 0,35–0,8 об. дол. формирование фрактального кластера в трехмерном пространстве приближается к модели сборки по механизму «случайное блуждание, присоединение частица – кластер» [8].

Упругие свойства (модуль упругости Юнга) полимерных композитов главным образом зависят от характера жесткости структурного каркаса, сформированного частицами дисперсного наполнителя (кварцевого песка), т.е. в первом приближении могут быть охарактеризованы термодинамическим индексом  $t$ . С увеличением степени наполнения в фурано-эпоксидном композите (с 0,1 до 0,9 об. дол.) формируется более плотный каркас бесконечного перколяционного кластера и в среднем на 8 % возрастает

индекс  $t$ . Модуль упругости Юнга разработанных фурано-эпоксидных композитов при этом возрастает в среднем в 6 раз и достигает значения порядка 45000 МПа.

Таблица 2 – Некоторые параметры фрактальной размерности перколяционного кластера

$\varphi$ , об. доли	$d_f$	$\Theta$	$S$	$d_b^*$	$d_w$	$\xi$	$d_w'$	$d_s$	$d_h$	$d_k^{**}$	$\psi$	$Z$	$\xi'$
0,1	2,576	1,5	$\frac{2}{3}$	0,84	0,74	0,92	3,5	0,37	2,29	1,50	0,39	$\frac{2}{3}$	1,19
0,2	2,552	1,5	$\frac{2}{3}$	0,86	0,73	0,95	3,5	0,36	2,27	1,48	0,38	$\frac{2}{3}$	1,21
0,3	2,528	1,5	$\frac{2}{3}$	0,88	0,72	0,97	3,5	0,36	2,26	1,47	0,37	$\frac{2}{3}$	1,24
0,4	2,504	1,5	$\frac{2}{3}$	0,89	0,71	1,00	3,5	0,35	2,25	1,46	0,37	$\frac{2}{3}$	1,25
0,5	2,48	1,5	$\frac{2}{3}$	0,92	0,71	1,02	3,5	0,35	2,24	1,44	0,35	$\frac{2}{3}$	1,26
0,6	2,456	1,5	$\frac{2}{3}$	0,94	0,70	1,04	3,5	0,36	2,23	1,43	0,35	$\frac{2}{3}$	1,28
0,7	2,432	1,5	$\frac{2}{3}$	0,96	0,69	1,07	3,5	0,34	2,22	1,41	0,34	$\frac{2}{3}$	1,30
0,8	2,408	1,5	$\frac{2}{3}$	0,98	0,69	1,09	3,5	0,34	2,20	1,40	0,33	$\frac{2}{3}$	1,31
0,9	2,384	1,5	$\frac{2}{3}$	0,99	0,68	1,12	3,5	0,34	2,19	1,39	0,33	$\frac{2}{3}$	1,31

*Примечание:* числитель – параметры для плоского БПК (покрытие), знаменатель – для объемных образцов; \* и \*\* – для трехмерного и двумерного БПК соответственно.

Механические свойства фурано-эпоксидных композитных материалов (главным образом, разрушающее напряжение при статическом изгибе  $\sigma_u$ ) практически не зависят от общего количества структурных элементов бесконечного перколяционного кластера, образующих как жесткий каркас, так и свободно свисающих в центре, по бокам каркаса и пересекающих образующую поверхность разрушения. При этом учитывается термодинамический индекс  $\nu$ , отвечающий за все элементы, входящих в структуру БПК. С ростом степени наполнения фурано-эпоксидного материала кварцевым песком в диапазоне исследованных концентраций наполнителя индекс  $\nu$  увеличивается также в среднем на 8 %, а прочность при изгибе  $\sigma_u$  зависит от содержания дисперсной фазы с оптимальной (максимальное значение) величиной  $\sigma_u = 82$  МПа при  $\varphi \approx 60$  об. %, т.е зависимость прочности от концентрации КП носит четко выраженный мономодальный экстремальный характер..

Эксплуатационные свойства разработанных фурано-эпоксидных полимерных композитов (в частности, стойкость к действию физически и химически агрессивных сред – вода, водные растворы солей, кислот, оснований различной концентрации) в области высоких степеней наполнения  $\varphi$  (более 0,7 об. дол.), главным образом зависят от ячеистой структуры БПК, которые могут быть охарактеризованы термодинамическими индексами  $\gamma, \beta$  и показателем аномальной диффузии  $\Theta$ , а в области малых и средних значений  $\varphi$  (менее 0,7 об. дол.), как правило, только параметрами  $\gamma$  и  $\Theta$ . При этом термодинамические индексы  $\gamma, \beta$  с ростом концентрации КП увеличиваются на 7,4 %, а показатель аномальной диффузии в исследуемой области стабилен и равен  $\Theta = 1,5$ .

На основі аналізу структури досліджуваних фурано-епоксидних композитів представляється можливим оцінити мінімальний розмір елементів нескінченного перколяційного кластера, всередині якого густина частинок кварцевого піску при будь-якому їх взаємному розташуванні залишається практично постійною. Таким структурним елементом можна умовно представити в вигляді сфери діаметром  $D_1$ , складеної з двох і більше частинок дисперсного наповнювача, контактуючих між собою або непрямою, або через тонкий (фейзонний) шар фурано-епоксидної матриці (рис. 2) [8].

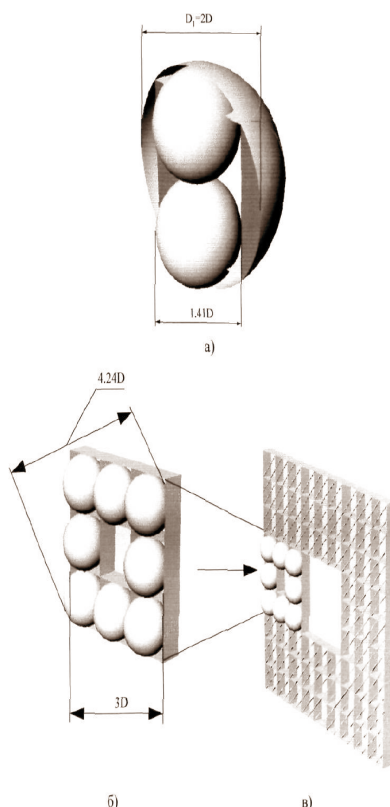


Рисунок 2 – Фрагменти фрактальних елементів нескінченного перколяційного кластера:  
а) – б) різні рівні структурної організації кластера (плоский елемент)

З урахуванням середнефективного діаметра частинок  $D_1$  аналізованого наповнювача (120 мкм) мінімальний розмір ячеек нескінченного перколяційного кластера в фурано-епоксидних композитах в середньому для двохчастинних елементів становить 240 мкм, а для трьохчастинних – приблизно 509 мкм. В реальних поліфракційних дисперсних системах картина суттєво ускладнюється. Збільшуючи кількість елементів структури, можна формувати більш крупні фрактальні фрагменти БПК в фурано-епоксидних композитах з досліджуваним дисперсним наповнювачем. На даному підході оснований принцип автосхоплюваності, що дозволяє з достаточною точністю і достовірністю оцінити характер і направленість процесів при формуванні нескінченного перколяційного кластера з частинок кварцевого піску, що має фрактальність на різних рівнях структурної ієрархії.

Таким чином, проведене в межах фрактально-перколяційного аналізу вивчення структури розроблених фурано-епоксидних полімерних систем, що містять дисперсний кварцевий пісок, дозволяє розробляти композитні матеріали з

рациональной структурой и рекомендуемые для использования в строительной индустрии в качестве защитных и конструкционных материалов, эксплуатируемых при постоянном воздействии термических и механических факторов.

Литература

1. Челидзе Т.Л. Методы теории протекания в механике геоматериалов.– М.: Наука, 1987.– 136 с.
2. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова.– М.: Стройиздат, 1988.– 312 с.
3. Займан Дж. Модели беспорядка . – М.: Мир, 1982 . – 591 с.
4. Соколов М.И. Размерности и другие геометрически критические показатели в теории протекания // Успехи физических наук.– 1986.– Т. 150.– Вып.2.– С. 221–255.
5. Шмидт Ф.К. Фрактальный анализ и физико–химия гетерогенных систем и полимеров.– Иркутск: Иркутский ун-т.– 2001.– 180 с.
6. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Механизм формирования межфазных областей в эластомерных дисперсно-наполненных композитах и его описание в рамках фрактального подхода // Механика конструкционных материалов и конструкций. – 2011.– Т. 17.– № 3.– С. 351–361.
7. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского.– М.: Химия, 1980.– 256 с.
8. Жарин Д.Е., Бобрышев А.Н., Гумеров А.Ф. Оценка структуры вибродемпфирующих полимерных композитов с позиций технологического рассмотрения.– Пластические массы.– 2002.– № 5.– С. 34–37.

Bibliography (transliterated)

1. Chelidze T.L. Metody teorii protekaniya v mehanike geomaterialov.– M.: Nauka, 1987.– 136 pp.
2. Solomatov V.I., Bobryshev A.N., Himmler K.G. Polimernye kompozicionnye materialy v stroitel'stve Pod red. V.I. Solomatova.– M.: Strojizdat, 1988.– 312 p.
3. Zajman Dzh. Modeli besporjadka . – M.: Mir, 1982 . – 591 p.
4. Sokolov M.I. Razmernosti i drugie geometricheski kriticheskie pokazateli v teorii protekaniya Uspehi fizicheskikh nauk.– 1986.– T. 150.– Vyp.2.– p. 221–255.
5. Shmidt F.K. Fraktal'nyj analiz i fiziko–himija geterogennyh sistem i polimerov.– Irkutsk: Irkutskij un-t.– 2001.– 180 p.
6. Janovskij Ju.G., Kozlov G.V., Karnet Ju.N. Mehanizm formirovaniya mezhfaznyh oblastej v jelastomernyh dispersno-napolnennyh kompozitah i ego opisanie v ramkah fraktal'nogo podhoda Mehanika konstrukcionnyh materialov i konstrukcij. – 2011.– T. 17.– # 3.– p. 351–361.
7. Praktikum po polimernomu materialovedeniju Pod red. P.G. Babaevskogo.– M.: Himija, 1980.– 256 p.
8. Zharin D.E., Bobryshev A.N., Gumerov A.F. Ocenka struktury vibrodempfirujushchih polimernyh kompozitov s pozicij tehnologicheskogo rassmotrenija.– Plasticheskie massy.– 2002.– # 5.– p. 34–37.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

**СТРУКТУРА ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ:  
ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦІЙНИЙ ПІДХІД**

В рамках теорії перколяції проаналізована структура фурано-епоксидних композитів будівельного призначення. Визначені основні параметри структури композитів з урахуванням фрактально-перколяційного кластеру з часток дисперсного наповнювача, що формується.

Rassokha A.N. Cherkashyna A.N.

**THE STRUCTURE OF THE FURAN-EPOXY COMPOSITES:  
FRACTAL-PERCOLATION APPROACH**

In terms of percolation theory the structure of the furan-epoxy construction composites is analyzed. The main parameters of the composites structure taking into account the emerging fractal percolation cluster consisting of particles dispersed filler are identified.

УДК 553.98.550.84

Цимбал О.О., Омельченко Н.О., Галкін С.С., Варавіна О.П., Кутя М.М.

### КОМПЛЕКСНІ ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЛЯ ПОШУКУ ПОКЛАДІВ ВУГЛЕВОДНІВ

Згідно існуючих на сьогоднішній день уявлень, в районах територіального розміщення покладів нафти і газу осадочний масив наділений особливою динамікою, яка обумовила виникнення над ними системи вертикально орієнтованих мікротріщин, здатних пропускати через себе флюїдальні потоки. Міграція легких вуглеводнів по цих каналах розвантаження глибинної енергії забезпечила насичення ними осадочного матеріалу, завдяки чому він набув особливого хімічного стану. Стовпи перетворених порід під впливом вертикально мігруючих нафтидів є своєрідними геологічними тілами, хімічні та фізичні особливості яких фіксуються інструментально і можуть відігравати роль індикаторів продуктивних вуглеводнями ділянок. Причому, ці своєрідні тіла у своєму поширенні сягають поверхні Землі і у верхніх стратиграфічних комплексах набувають особливої параметричної виразності завдяки специфічним властивостям ґрунту.

У той же час необхідно зазначити, що дослідження останніх років [1–3] засвідчили високу стохастичність геохімічної інформації, згідно якої здійснюється прогнозування покладів нафти і газу. Ця особливість заважає ідентифікації об'єктів, що генеруються вуглеводневими покладами. Для її коректного подолання необхідні великі масиви оброблюваної математичними засобами різноманітної кількісної інформації, отримання якої в ґрунті не викликає особливих труднощів. Крім того, надчутлива реакція ґрунту на присутність щонайменших надлишків розсіяних алканів відкриває певні можливості використання його характеристик для прогнозних цілей. У зв'язку з цим виникла потреба в детальному вивченні властивостей ґрунту, які забезпечують можливість використання його як носія важливої нафтогазопошукової інформації.

Ґрунт, згідно визначення В.В. Докучаєва, це особлива геологічна природно-історична формація, що виникла як результат взаємодії в часі поверхневих порід з живою субстанцією під впливом клімату та рельєфу місцевості. Це багатофазна полідисперсна система окремої біогенної оболонки земної кулі, яка майже суцільно покриває поверхню суходолу материків та мілководдя водоймищ.

Поверхневі горизонти гірських порід під впливом атмосфери, гідросфери, рослинності та організмів перетворилися в наділений родючістю ґрунтовий покрив, який відіграв величезну геологічну, геофізичну та біогеохімічну роль в історії Землі.

Ґрунту, як важливій основі життєдіяльності людини, присвячено немало публікацій, в тому числі узагальнюючого характеру, і його визначальні риси в цілому детально описані [4–7]. Разом з тим, розгляд його властивостей під кутом зору використання для нафтогазопошукових цілей вимагає окремої уваги.

Вертикальний розріз ґрунту складають його генетичні горизонти. Ці горизонти в своєму утворенні тісно пов'язані між собою і є продуктом етапів ресинтезу, акумуляції, міграції, диференціації та інтеграції речовини при ґрунтоутворенні. Генетичні горизонти складають окремі рівні організації ґрунтової системи. У той же час кожний генетичний шар ґрунту може розглядатися як самостійна система з власними зовнішніми зв'язками та внутрішнім саморозвитком.

Найсуттєвішим і найхарактернішим горизонтом ґрунту є, звичайно, його верхня, насичена гумусом, темнобарвна елювіальна (перегнійно-акумулятивна) частина.

Ґрунт є розпушеною сукупністю агрегованих коагулятивів, відносно стійких до вивітрювання та розмивання інфільтраційною водою. Його фракційний склад позначений різноманітністю. Діаметри мінеральних часток, що його утворюють, мають широкий діапазон величин: від  $>3$  мм (каміння) до  $<0,0001$  мм (колоїди).

Ґрунт має ряд специфічних хімічних та фізичних властивостей, яких немає в гірських породах. Він пухкий і має особливий агрегатний стан – структуру. Добра аерованість, водонасиченість, легка проникність для повітря та води – ці якості, на відміну від гірських порід, обумовлюють легкий розвиток у ґрунті коріння рослин та заселення його вищими і нижчими організмами. Структурність ґрунту забезпечує в основному гумус, який є продуктом існування та відмирання в ньому рослин, тварин і мікроорганізмів. Його вміст у ґрунті може сягати 5–10 % від загальної маси. Наявні в гумусі гумінові та фульвові кислоти є посередником для органічних, мінеральних та органо-мінеральних фрагментів і завдяки своїй хімічній активності багато в чому визначають хімічні властивості субстрату. Крім того, гумус утримує органічні речовини, які є харчовою базою для різних мікроорганізмів. Хімічна активність гумусу породжує рухливість молекулярних кластерів, що мають у своєму складі ряд важливих для живлення рослин елементів, таких як азот, фосфор, кальцій, калій, сірка, мідь, цинк, кобальт та ін. У складі матеріалу ґрунтових горизонтів багато високодисперсних аморфних та кристалічних фрагментів – ґрунтових колоїдів та мінералів. Кількість колоїднодисперсних часток з діаметром менше 0,25 мм в ґрунтах сягає 10–30 % по вазі.

Утворення ґрунту розглядається [8] як перетворення базового мінерального та органічного матеріалу шляхом виділення з нього складових частин ґрунту і синтез на їх основі нових хімічних сполук. Між вихідною сировиною та кінцевим продуктом (вторинними мінералами та органо-мінеральними комплексами) завжди присутні проміжні речовини у вигляді істинних та колоїдних розчинів. Ці перехідні форми є хімічно найактивнішою частиною ґрунту, яка обумовлює функціонування його системи, її динамічність та хімічну своєрідність. Проявляється це і реалізується в різноманітності реакцій взаємодії, здатності рухатися в просторі, синтезувати нові сполуки, каталітично впливати на хід різних хімічних перетворень. Отже, ґрунтоутворення можна розглядати як безперервний процес розкладу вихідної речовини та синтезу нових сполук в сукупності з явищами міграції проміжних продуктів та структурування ґрунту як окремої оболонки Землі.

Визначальна особливість ґрунту як термодинамічної фізико-хімічної системи полягає у тому, що наявні в ньому тверда, рідка та газова фази знаходяться у стані нестійкої рівноваги, яка може зміщуватися у той чи інший бік зі зміною зовнішніх умов. Оскільки зовнішні умови регулюються природними циклами і не можуть бути строго фіксованими, термодинамічна рівновага в ґрунті постійно зазнає тих чи інших флуктуацій, у зв'язку з якими геохімічні та геофізичні параметри мають циклічну динаміку прояву, яка посилює їх стохастичну природу. Тому, вимірювання характеристик ґрунту при пошуках нафти і газу повинні бути статистично репрезентативними із обов'язковим зазначенням ймовірності здійснених визначень та оцінки можливих їх похибок.

Тверда, рідка та газова фази ґрунту рівноважні як між собою, так і з навколишнім середовищем. Аберация хоча б одного з параметрів веде за собою цілу низку змін інших параметрів, хоча, на перший погляд, вони можуть бути зовсім не пов'язаними між собою.

Розглянемо окрему фізико-хімічну обстановку, яка формується у випадку рівноваги у взаємодіях тверда фаза ↔ рідка фаза, рідка фаза ↔ газова фаза, газова фаза ↔ тверда фаза.

До твердої фази відносяться первинні мінерали (кварц, каолін та ін.), вторинні (монтморилоніт), гумус, ґрунтові колоїди, які мають у своєму складі речовини органічного, мінерального та органо-мінерального походженням. Первинні мінерали в результаті дії зовнішніх факторів поступово розкладаються, залишаючи у ґрунті катіони металів. До складу вторинних мінералів входить монтморилоніт, який за своїми властивостями є адсорбційно активною сполукою, що визначає катіонний обмін. Гумус або залишкова рослинна речовина – високополімерна сполука, яка відповідає за створення хелатних сполук з катіонами металів, грає захисну роль часток ґрунту, здатна зберігати в кінетично стабільному колоїдному стані мінеральні частки ґрунту. Всі компоненти твердої фази ґрунту входять до складу ґрунтового поглинаючого комплексу – високодисперсної складової ґрунту, яка вміщує в собі колоїдні продукти вивітрювання гірських порід, гумінові речовини, гумати та продукти взаємодії органічних та мінеральних речовин.

Рідку фазу складає вода з розчиненими в ній органічними та мінеральними компонентами, а також газами. У цьому середовищі проходять процеси руйнації первинних мінералів, захоплення катіонів з твердої фази, утворення ґрунтового поглинаючого комплексу, коагуляції високодисперсних сполук, реакції заміщення, адсорбції, абсорбції, утворення конгломератів комплексних та високополімерних сполук.

До газової фази входять гази повітря:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , інертні гази восьмої групи періодичної системи елементів, гази техногенного походження та ювенільні гази.

Фізико-хімічна взаємодія вище перерахованих фаз створює у ґрунті нестійку рівновагу, в якій стабільність твердої частини забезпечує ґрунтовий поглинаючий комплекс, що формує структуру, обмінні властивості, поглинаючу ємність ґрунту і залежить від тієї колоїдної фракції, яку формує.

Окрім вище перерахованих факторів впливу на ґрунт, особливу увагу слід приділити впливу ґрунтового повітря на його фізико-хімічні параметри, тобто газів, які знаходяться в порах ґрунту, і розглянути процеси, які при цьому проходять. Інертні гази He, Ar, Ne, Kr, Xe знаходяться у рівновазі з їх концентрацією у повітрі, хоча їх вміст і залежить від температури, присутності солей та зростає з підвищенням тиску. Але, з огляду на завершеність своїх електричних оболонок, вони не приймають участі в ґрунтових процесах. Кисень, є активним окисником, він проникає в товщу Землі до ґрунтових вод, де знаходиться область з низькою напругою кисню. З більшістю простих елементів кисень взаємодіє безпосередньо, утворюючи оксиди. Це впливає на фізико-хімічні властивості ґрунту, зокрема на окислювально-відновний потенціал Eh та показник кислотності pH. Водень завдяки своїй структурі відзначається великою міцністю, малою поляризацією, невеликими розмірами і малою масою та великою рухливістю, тому він в незначній кількості розчиняється у воді та органічних розчинниках. У зв'язку з цим водень майже не порушує систему рівноваг в ґрунті. Азот по своїх хімічних властивостях аналогічний до водню, а тому в молекулярній формі він малоактивний і також мало впливає на фізико-хімічний стан ґрунту.

Окремо слід виділити дію діоксиду вуглецю  $\text{CO}_2$  на ґрунт. Вуглекислий газ доволі легко розчиняється у воді шляхом хімічної взаємодії, при цьому утворюючи  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  та молекулу  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Знаходження у ґрунті двоосновної вугільної кислоти та продуктів її дисоціації призводить до створення консервативної хімічної карбонатно-бікарбонатної буферної системи, що впливає на величини pH та Eh, утворюючи мало-



розчинні солі вугільної кислоти, зміщуючи рівновагу у ґрунті до збільшення величини рН та зменшення Eh. Цей процес схематично можна показати так:  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{MeCO}_3$ .

Як уже зазначалося, з глибини до поверхні Землі мігрують вуглеводні. На інтенсивність їхньої міграції впливають, по-перше, наявність покладів, по-друге – дрібні тріщини в породах, їх поровий простір, поверхневий натяг та капілярні сили, адсорбція та адгезія зерен порід, питома вага, пластовий тиск та інше. Частково вуглеводні залишаються у вільному стані і поступово переходять до атмосфери, це фіксується вимірюванням їх концентрацій в приповерхневій зоні досліджень при прямих пошуках нафти та газу. Але більшість легких алканів окисляються до  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Вуглекислий газ, що утворюється з вуглеводнів, діє за тією ж схемою, що і вуглекислий газ з повітря. Тим самим над родовищем нафти і газу має місце зона аномальних збурень фізико-хімічних параметрів Eh та рН, викликаних присутністю надлишку розсіяних вуглеводнів.

Зміна фізико-хімічної обстановки у приповерхневій зоні визначає характер та масштаби вторинного мінералоутворення, перерозподіл мікроелементів та їх сполук і зміну хімічних та фізичних властивостей сполук. Внаслідок перманентності підтоку вуглеводнів та їх окислення процеси вторинного мінералоутворення над родовищами нафти і газу є константними. Це знаходить своє відображення в аберациях багатьох геохімічних та геофізичних полів ґрунтового шару.

Тут, в залежності від вмісту у ґрунті гумусу та поглинаючого комплексу, які є “банком” іонів металів, над родовищами в приповерхневій зоні спостерігаються різної амплітуди аномальні зміщення концентрацій іонів металів у порівнянні з фоновими значеннями, які своєю кількісною зміною впливають на окислювально-відновний потенціал нестійкої рівноваги ґрунту, що дає змогу констатувати вплив мігруючих з надр Землі насичених вуглеводнів на фізико-хімічні параметри ґрунту.

Таким чином, локальні прирости значень фізико-хімічних параметрів ґрунту - Eh та рН можуть класифікуватися як індикатори родовищ нафти та газу [9–17]. Мігруючі з покладів вуглеводні впливають на систему процесів, які проходять в ґрунті, в той чи інший бік зі зміною Eh, що можна виміряти інструментально [18,19].

При дослідженнях територіальних розподілів значень параметрів рН, Eh та йодид-іону здійснювалося у гумусному горизонті шляхом відбору проб осадового матеріалу з наступним лабораторним вимірюванням засобами потенціометрії.

Картографічною основою для відбору зазначених літогеохімічних проб були топографічні карти масштабу 1:50 000. Після рекогносцирувального огляду досліджуваної території на картографічну основу було нанесено сітку елементарних ділянок визначеного наперед розміру. Геологічному середовищу притаманна значна просторова мінливість багатьох характеристик, тому, для найбільшої репрезентативності даних проб в межах кожної елементарної ділянки, відбирали 9 або 16 проб за ортогональною сіткою з розміром чарунок 1×1 м. Точкові проби ретельно об’єднували, перемішуючи їх у рівних вагових пропорціях. Для збереження природного хімічного стану об’єднані проби транспортували та зберігали у закритих поліетиленових пакетах [19–20]. У лабораторних умовах об’єднані проби висушували до повітряно-сухого стану протягом доби, очищували від можливих випадкових механічних домішок і проводили дослідження індикаторів нафтогазоносності [21].

Фізико-хімічні параметри середовища рН та Eh є кількісними характеристиками. Зокрема, рН є характеристикою рівноважної концентрації іонів водню у вимірюваному середовищі, яка кількісно визначається як від’ємний десятковий логарифм активності іонів водню ( $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ). Eh є мірою напруги системи, яка виникає внаслідок процесів передачі електронів при зміні валентного стану елементів (металів) системи.

У літературних джерелах [15–18] вказуються два види вимірювань – польові та лабораторні. Польові – вимірювання фізико-хімічних показників безпосередньо у ґрунті, лабораторні – в водних суспензіях з деякою пробопідготовкою [20–23]. В своїх дослідженнях ми зупинилися на розробці лабораторних вимірювань, так як при польових іонометричних роботах виникають проблеми з достовірністю отриманих даних.

На йодид-іон, як можливий високоінформативний показник нафтогазоносності надр, дослідники звернули увагу лише останнім часом [24–27], коли стали більш-менш зрозумілими механізми його накопичення в ґрунті [28–32].

Йодид-іон належить до числа розсіяних мікроелементів. Завдяки своїй органічності та спорідненості з мінеральними, органічними та органомінеральними колоїдами, якими винятково збагачений ґрунт, цей галоген інтенсивно поглинається його тонкими фракціями. При цьому джерелом надходження йоду в ґрунт є атмосферне повітря, до якого галоїд потрапляє з вулканів та морської води у вигляді йодид-іону. Як свідчать літературні джерела [26–29, 31], в районах розташування родовищ нафти і газу відбувається закономірна диференціація фонові концентрації йодид-іону в ґрунті, викликана впливом вертикально мігруючих від покладів нафтидів до поверхні Землі легких вуглеводнів, показники рН ґрунту зростають над покладами, а окислювально-відновний потенціал  $E_h$  має нижчі значення, ніж за межами структури. Завдяки такому специфічному територіальному розподілу фізико-хімічних параметрів у відкладах гумусного горизонту на нафтогазоносних територіях безпосередньо над покладами вуглеводнів спостерігається зниження концентрації рухливого йоду, в той час, як за межами продуктивної структури – зростання. Цей контраст концентрацій ґрунтового йоду можна використовувати як показник нафтогазової продуктивності надр. На даний спосіб геохімічних пошуків покладів вуглеводнів Державним департаментом інтелектуальної власності України видано патент на корисну модель за номером 8625, М. кл. 7 G01V9/00.

За результатами застосування методик, розроблених у відділі дистанційних досліджень УкрНДІгазу, вимірювання дискретних значень фізико-хімічних показників рН та  $E_h$  та концентрації хімічного елементу-індикатора вуглеводнів йодид-іону методик в матеріалі ґрунту були побудовані карти територіального розподілу інтегрального параметру на ряді перспективних ділянок. Побудова карт здійснювалася за допомогою ГІС-технологій. Згідно розташувань на картах зон, позначених аномальними (статистично значущими) значеннями в ґрунті зазначених параметрів по відношенню до оточуючого нормального геохімічного фону, за даним показником робився висновок про їхню перспективність для постановки подальших пошукових робіт.

Дані методики були апробовані та виявили себе інформативними в нафтогазопошуковому відношенні. Для прикладу, розглянемо розподілення фізико-хімічних параметрів на Аксютівській площі.

На рис. 1 зображено поля величин водневого показника рН у водних витяжках з проб ґрунтового шару відкладів дослідженої території. За даним параметром вона поділилася на дві смуги високих його значень ( $pH > 7$ ), розділених між собою зоною низьких величин. У межах останньої рН знижується до 4–4,5. Показово, що найвищі значення рН (8,5–9) припадають на Аксютівський прогнозний об'єкт. Така особливість поля водневого показника дозволила позитивно розцінити перспективність його нафтогазоносності.

У розповсюдженні окислювально-відновлювального потенціалу  $E_h$  на Аксютівській площі, зображеному на рис. 2, виявлено ділянку аномального локального знижен-

ня його величин (до 180–240 мв у мінімумі проти 440–460 мв у максимумі), що підтверджує означені вище дані водневого показника рН.

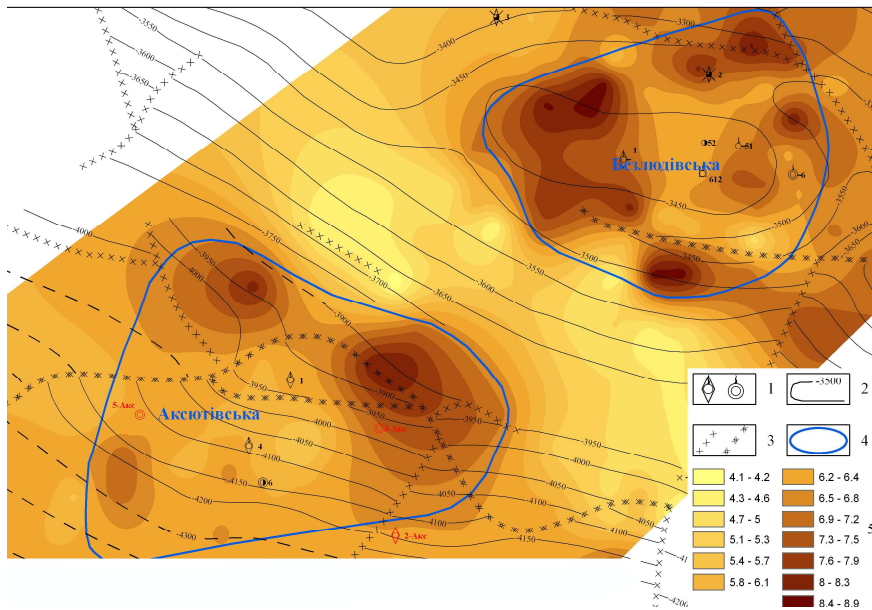


Рисунок 1 – Карта розподілу водневого показника рН в межах Аксютівської площі.  
Масштаб 1 : 50000

- 1 – свердловини глибокого буріння; 2 – ізогіпса підшови візейського ярусу нижнього карбону;
- 3 – тектонічні порушення у візейському ярусі нижнього карбону;
- 4 – аномалія розподілу показника рН; 5 – шкала значень рН

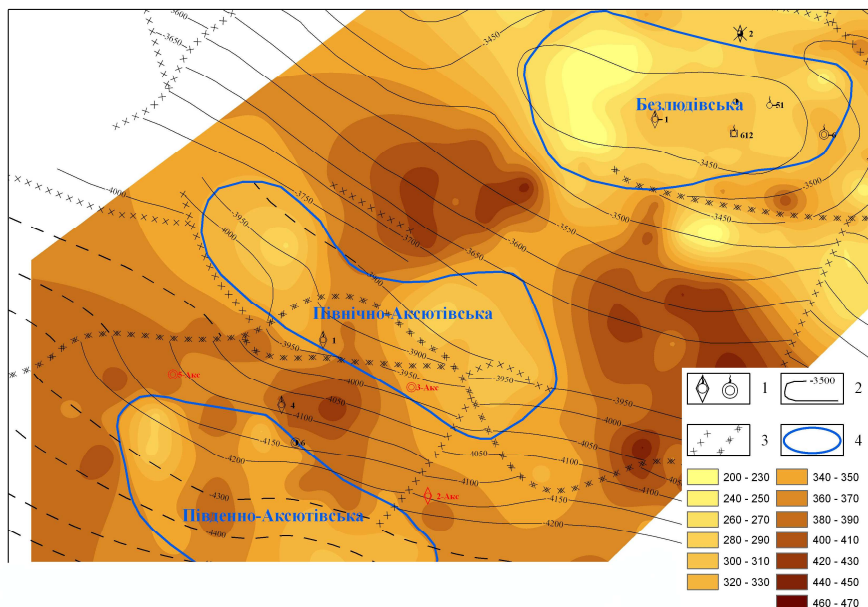


Рисунок 2 – Карта розподілу окислювально-відновного потенціалу Eh в межах Аксютівської площі. Масштаб 1 : 50000

- 1 – свердловини глибокого буріння; 2 – ізогіпса підшови візейського ярусу нижнього карбону;
- 3 – тектонічні порушення у візейському ярусі нижнього карбону; 4 – аномалія розподілу окислювально-відновного потенціалу Eh; 5 – шкала значень Eh

За результатами проведених робіт було констатовано нафтогазову перспективність площі, на якій в подальшому було відкрито Аксютівське газоконденсатне родовище.

Прикладом апробації елемента-індикатора вуглеводнів йодид-іону можна назвати Вишневецьке газоконденсатне родовище, морфологія поля якого наведена на рис. 3.

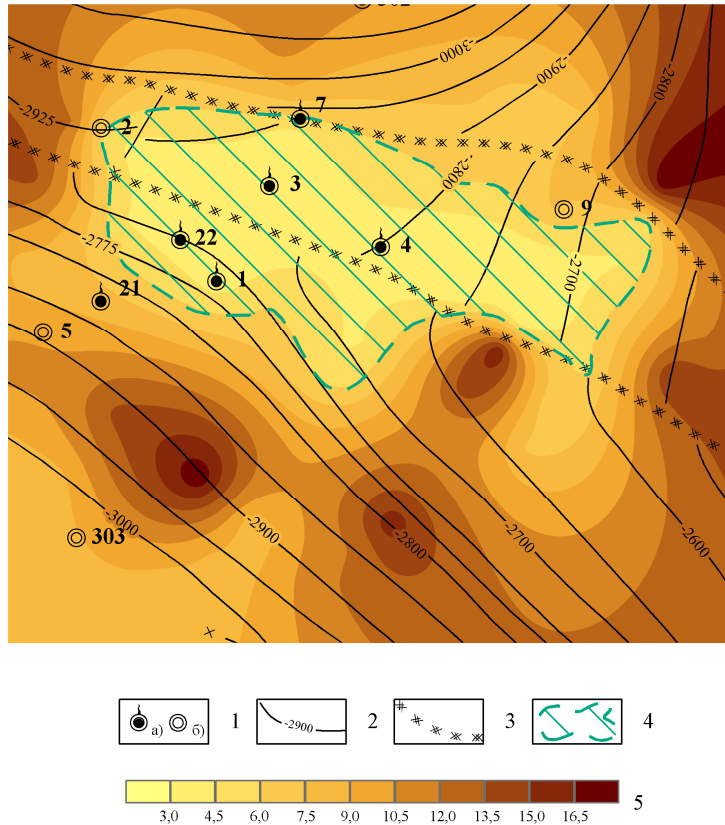


Рисунок 3 – Карта розподілу активного йоду в ґрунті на території Вишневецького ГР.  
Масштаб 1 : 50000

1 – свердловини, які: а) розкрили газоносні горизонти, б) не розкрили газоносні горизонти;  
2 – ізогіпса відбиваючого горизонту московського ярусу; 3 – тектонічне порушення на рівні відбиваючого горизонту московського ярусу; 4 – аномалія розподілу концентрації йодид-іону в ґрунті; 5 – шкала концентрацій йодид-іону в ґрунті, мг/кг

Дане родовище розташоване в межах північної прибортової частини Південного Сходу Дніпровсько-Донецької западини. Поклади вуглеводнів на родовищі знаходяться у відкладах московського ярусу середнього карбону, що залягає на глибині 3000 м. Пастка є літологічно екранованою і не контролюється структурним фактором. За результатами випробувань ґрунту на вміст хімічного елемента-індикатора вуглеводнів йодид-іону видно, що розкритій глибокими свердловинами частині родовища відповідають аномально знижені концентрації хімічного елемента-індикатора вуглеводнів йодид-іону (середня величина – 4,1 мг/кг, мінімум – 1,9 мг/кг, максимум – 6,0 мг/кг) по відношенню до оточуючого фону, якому притаманні високі концентрації хімічного елемента-індикатора вуглеводнів йодид-іону (середня величина – 10,6 мг/кг, мінімум –

5,2 мг/кг, максимум – 17,9 мг/кг). Причому найнижчі значення концентрації хімічного елемента-індикатора вуглеводнів йодид-іону припадають на центральну частину родовища. Коефіцієнт контрастності виявленої аномалії у порівнянні з фоном сягнув 2,6. Виділена за результатами досліджень перспективна аномалія охопила як установлену бурінням продуктивну частину пастки, так і її ймовірне продовження на ділянці, що прилягає до неї зі сходу. Результати виконаних робіт свідчать, що подальшу розвідку Вишневського родовища доцільно проводити в східному напрямку.

Технічний результат запропонованих способів прямих пошуків нафти і газу фізико-хімічних індикаторів вуглеводнів та рухомих форм йодиду в ґрунті полягають в тому, що ці показники не залежать від геохімічних процесів трансформації ландшафту, які обумовлені загальною тектонічною еволюцією регіону. Вони генетично пов'язані з наявними покладами вуглеводнів, розташованими безпосередньо під ґрунтом, що аналізується.

### Література

1. Бенько В.М. До питання про комплексування методів пошуку нафти і газу / В.М. Бенько, В.В. Бабаєв, В.С. Келеберда, А.В. Лизанець // *Нафтова і газова промисловість*. – 2004: № 4. – С. 3–4.
2. Дячук В. Технологія комплексних пошуків нафти і газу: нові можливості / В. Дячук, А. Лизанець, В. Келеберда, А. Ковшиков // *Питання розвитку газової промисловості України*. – 2004. – В. XXXIII. – С. 48–54.
3. Дячук В.В. Нова методологія пошуків нафти та газу / В.В. Дячук, А.В. Лизанець, М.В. Гордійчук, В.С. Келеберда, А.О. Ковшиков // *Питання розвитку газової промисловості України*. – 2005: В. XXXIV. – С. 14–19.
4. Ковда В.А. Основы учения о почвах. Книга 1. – М.: Наука, 1973. – 448 с.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: изд. АН СССР, 1957. – 238 с.
6. Ермоленко Н.Ф. Микроэлементы и коллоиды почв. – Минск: Наука и техника, 1966. – 324 с.
7. Сапрыкин Ф.Я. Геохимия почв и охрана природы. – Л.: Недра, 1984. – 232 с.
8. Ивлев А.М. Теория почвообразования. – Вл-сток: изд. Даль-вост. ун-та, 1984. – 106 с.
9. Литогеохимические исследования при поисках месторождений нефти и газа / Под ред. О.Л. Кузнецова. – М.: Недра, 1987. – 184 с.
10. Физико-химические основы прямых поисков залежей нефти и газа / Под. ред. Е.В. Каруса. – М.: Недра, 1986. – 336 с.
11. Сидоренко А.В. Роль углеводородного дыхания в формировании физических и геохимических полей / А.В. Сидоренко, Н.И. Белоликов, Л.М. Зорькин и др // *Доклады АН СССР*, 1979. – т. 246, №6 – С. 1475–1477.
12. Pirson S.L. Physical and chemical signals around oil and gas traps // *The log analyst*, 1978. – XIX, №2. – P. 18–23.
13. Архипов А.Д. Геохимические методы поисков месторождений нефти и газа. *Итоги науки и техники. Сер. геолог. и геохим. методы поисков полезных ископаемых.*

Методы разведки и оценки месторождений. Разведочная и промысловая геофизика. Т.5 / А.Д. Архипов, Е.В. Кучерук, А.В. Петухов. – М.: ВИНТИ, 1980. – 142 с.

14. Зубайраев С.Л. Нефтегазопроисковая литогеохимия в СССР и за рубежом / С.Л. Зубайраев, А.В. Петухов, О.В. Зверева. – М.: ВИМЭС, 1982. – 60 с.

15. Дорокупец Т.И. О связи рН и Eh перекрывающих пород с нефтегазонасностью подстилающих отложений / Т.И. Дорокупец, М.Е. Романкевич // Научно-методические основы и опыт использования геохимических поисков месторождений нефти и газа. – М.: ВНИИЯГ, 1982. – С. 79–81.

16. Ковда В.А. Почвенно-геохимические показатели нефтеносности недр / В.А. Ковда, П.С. Славин. – М.: Изд. АН СССР, 1951. – 72 с.

17. Поливцев А.В. О проблеме геохимической диагностики геодинамических явлений / А.В. Поливцев, Р.М. Смишко, Я.С. Роскош, Р.И. Финюс // Прикладные геодинамические исследования. – Кемерово: КГТУ, 1995. – С. 118–126.

18. ГОСТ 28168–89 Почвы. Отбор проб.

19. ГОСТ 17.4.4.02–84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

20. ГОСТ 26423–85 – ГОСТ 26428–85 Почвы. Методы определения катионно-анионного состава водной вытяжки.

21. Зыкика Г.К. Использование ионоселективных электродов для лабораторных и полевых исследований почв / Г.И. Зыкина, Т.Л. Быстрицкая, Е.А. Матерова и др. – Пущино, 1975. – 15 с.

22. Кисилев Г.Г. Ионоселективные электроды. Методы и средства потенциометрических измерений

23. Philip R.P. Surface Geochemical Methods used for Oil and Gas Prospecting – a Review / R.P. Philip, P.T. Crisp // J. of Geochemical Exploration, 1982. – № 17. – P.1–24.

24. Iodine: A Part Finger for Petroleum Deposits // Unconv. Meth. Explor. Petrol. And Gas: 3rd Symp. Under Auspices Inst. Study Earth And Man, Dallas, Tex., 8–9 Sept., 1982. – Dallas. – 1984. – P. 148–159.

25. Tedesco S.A. Integration of Seismic Data, Iodine Geochemistry Yield Lodgepole Exploration Model / S.A Tedesco, J.A. Andrew // Oil & Gas J, 1995. – Vol.95, №18. – P.56–60.

26. Tedesco S.A. Anomaly Shifts in Dicate Rapid Surface Seep Rates // Oil & Gas J, 1999. – Vol.97, №13. – P.69–72.

27. Розен Б.Я. Геохимия брома и йода. – М.: Недра, 1970. – 144 с.

28. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – 238 с.

29. Никаноров А.М. Взаимодействие йода з различными типами органических веществ / А.М. Никаноров, Н.А. Кузнецова // Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтегазоносных областей. – М.: ИГиРГИ, 1971. – С. 41–57.

30. Селезнев Ю.М. К изучению поглощения йода почвами / Ю.М. Селезнев, А.Н. Тюрюканов // Почвоведение, 1970. – №10. – С. 26–30.

31. Гуревич В.И. Некоторые данные об ассимиляции йода растениями в районе распространения йодных вод / Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – М.: Изд-во МГРИ им. С. Ордженикидзе, 1963. – №7. – С.123–125.

32. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко. – Равделя: Госхимиздат, 1961. – С. 214–215.

Bibliography (transliterated)

1. Ben'ko V.M. Do pitannja pro kompleksuvannja metodiv poshuku nafti i gazu V.M. Ben'ko, V.V. Babaev, V.S. Keleberda, A.V. Lizanec' Naftova i gazova promislovist'. – 2004: # 4. – p. 3–4.
2. Djachuk V. Tehnologija kompleksnih poshukiv nafti i gazu: novi mozhlivosti V. Djachuk, A. Lizanec', V. Keleberda, A. Kovshikov Pitannja rozvitku gazovoї promislovosti Ukraїni. – 2004. – V. XXXIII. – p. 48–54.
3. Djachuk V.V. Nova metodologija poshukiv nafti ta gazu V.V. Djachuk, A.V. Lizanec', M.V. Gordijchuk, V.S. Keleberda, A.O. Kovshikov Pitannja rozvitku gazovoї promislovosti Ukraїni. – 2005: V. XXXIV. – p. 14–19.
4. Kovda V.A. Osnovy uchenija o pochvah. Kniga 1. – M.: Nauka, 1973. – 448 p.
5. Vinogradov A.P. Geohimija redkih i rassejannyh himicheskikh jelementov v pochvah. – M.: izd. AN SSSR, 1957. – 238 p.
6. Ermolenko N.F. Mikrojelementy i kolloidy pochv. – Minsk: Nauka i tehnika, 1966. – 324 p.
7. Saprykin F.Ja. Geohimija pochv i ohrana prirody. – L.: Nedra, 1984. – 232 p.
8. Ivlev A.M. Teorija pochvoobrazovanija. – VI-stok: izd. Dal'-vost. un-ta, 1984. – 106 p.
9. Litogeohimicheskie issledovanija pri poiskah mestorozhdenij nafti i gaza Pod red. O.L. Kuznecova. – M.: Nedra, 1987. – 184 p.
10. Fiziko-himicheskie osnovy prjamyh poiskov zalezhej nafti i gaza Pod. red. E.V. Karusa. – M.: Nedra, 1986. – 336 p.
11. Sidorenko A.V. Rol' uglevodородного dyhanija v formirovanii fizicheskikh i geohimicheskikh polej A.V. Sidorenko, N.I. Belolikov, L.M. Zor'kin i dr Doklady AN SSSR, 1979. – t. 246, #6 – p. 1475–1477.
12. Pirson S.L. Physical and chemical signals around oil and gas traps The log analyst, 1978. – XIX, #2. – P. 18–23.
13. Arhipov A.D. Geohimicheskie metody poiskov mestorozhdenij nafti i gaza. Itogi nauki i tehniki. Ser. geolog. i geohim. metody poiskov poleznyh iskopaemyh. Metody razvedki i ocenki mestorozhdenij. Razvedochnaja i promyslovaja geofizika. T.5 A.D. Arhipov, E.V. Kucheruk, A.V. Petuhov. – M.: VINITI, 1980. – 142 p.
14. Zubajraev S.L. Neftegazoposkovaja litogeohimija v SSSR i za rubezhom S.L. Zubajraev, A.V. Petuhov, O.V. Zvereva. – M.: VIMJeS, 1982. – 60 p.
15. Dorokupec T.I. O svjazi pH i Eh perekryvajushhijh porod s neftegazonosno-st'ju podstilajushhijh otlozhenij T.I. Dorokupec, M.E. Romankevich Nauchno-metodicheskie osnovy i opyt ispol'zovanija geohimicheskikh poiskov mestorozhdenij nafti i gaza. – M.: VNIJaG, 1982. – p. 79–81.
16. Kovda V.A. Pochvenno-geohimicheskie pokazateli neftenosnosti nedr V.A. Kovda, P.S. Slavin. – M.: Izd. AN SSSR, 1951. – 72 p.

17. Polivcev A.V. O probleme geohimicheskoy diagnostiki geodinamicheskikh javlenij A.V. Polivcev, R.M. Smishko, Ja.S. Roskosh, R.I. Finjus Prikladnye geodinamicheskie issledovaniya. – Kemerevo: KGTU, 1995. – p. 118–126.
18. GOST 28168–89 Pochvy. Otbor prob.
19. GOST 17.4.4.02–84 Ohrana prirody. Pochvy. Metody otbora prob dlja himicheskogo, bakteriologicheskogo, gel'mintologicheskogo analiza.
20. GOST 26423–85 – GOST 26428–85 Pochvy. Metody opredelenija kationno-anionnogo sostava vodnoj vytjazhki.
21. Zykika G.K. Ispol'zovanie ionoselektivnyh jelektrodov dlja laboratornyh i polevyh issledovaniy pochv G.I. Zykina, T.L. Bystrickaja, E.A. Materova i dr. – Pushhino, 1975. –15 p.
22. Kisilev G.G. Ionoselektivnyje jelektrody. Metody i sredstva potenciomet-richeskih izmerenij
23. Philip R.P. Surface Geochemical Methods used for Oil and Gas Prospecting – a Review R.P. Philip, P.T. Crisp J. of Geochemical Exploration, 1982. – # 17. – P.1–24.
24. Iodine: A Part Finger for Petroleum Deposits Unconv. Meth. Explor. Petrol. And Gas: 3rd Symp. Under Auspices Inst. Study Earth And Man, Dallas, Tex., 8–9 Sept.,1982. – Dallas. – 1984. –P. 148–159.
25. Tedesco S.A. Integration of Seismic Data, Iodine Geochemistry Yield Lodgepole Exploration Model S.A Tedesco, J.A. Andrew Oil & Gas J, 1995. – Vol.95, #18. – P.56–60.
26. Tedesco S.A. Anomaly Shifts in Diccate Rapid Surface Seep Rates Oil & Gas J, 1999. – Vol.97, #13. – P.69–72.
27. Rozen B.Ja. Geohimija broma i joda. – M.: Nedra, 1970. –144 p.
28. Vinogradov A.P. Geohimija redkih i rassejannyh himicheskikh jelementov v pochvah. – M.: Izd. AN SSSR, 1957. – 238 p.
29. Nikanorov A.M. Vzaimodejstvie joda z razlichnymi tipami organicheskikh veshhestv A.M. Nikanorov, N.A. Kuznecova Geohimija joda i broma v osadochnoj tolshhe neftegazonosnyh oblastej. – M.: IGI RGI, 1971. – p. 41–57.
30. Seleznev Ju.M. K izucheniju pogloshhenija joda pochvami Ju.M. Seleznev, A.N. Tjurjukanov Pochvovedenie, 1970. – #10. – p. 26–30.
31. Gurevich V.I. Nekotorye dannye ob assimiljacii joda rastenijami v rajone rasprostraneniya jodnyh vod Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Geologija i razvedka. – M.: Izd-vo MGRI im. S. Ordzhenikidze, 1963. – #7. – p.123–125.
32. Prakticheskie raboty po fizicheskoy himii Pod red. K.P. Mishhenko. – Ravdelja: Goshimizdat, 1961. – p. 214–215.

УДК 553.98.550.84

Цимбал О.О., Омельченко Н.О., Галкин С.С., Варавина Е.П., Кутя М.М.

## КОМПЛЕКСНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ



Представлена информация о физико-химической специфике грунтовой прослойки нефтегазовых областей. Засвидетельствовано, что в физико-химическом отношении грунт представляет собой нестойкую равновесную систему, легко смещающуюся в ту или другую сторону под влиянием мигрирующих с глубин углеводородов. Показана возможность использования качества показателей нефтегазоносности локальных структур методики экспрессного определения йод-ионов и физико-химических параметров рН и Eh в грунте.

Cimbal O.O., Omelchenko N.O., Galkin S.S. Varavina O.P. Kutya M.M.

**COMPLEX OF GEOCHEMICAL RESEARCHES FOR  
HYDROCARBON DEPOSITS SEARCH**

The information about physical and chemical specificity of soil layer in oil and gas production areas is presented. It is testified that by physical and chemical indicators the soil is unstable system easily displaced in this or that party under the influence of hydrocarbons migrating from depth. The possibility to use as oil and gas bearing capacity indicators of local structures of iodide-ions, physical and chemical parameters Ph and Eh express definition in soil is shown.

УДК 622.691.4

Братах М.І.

## ОЦІНКА ВПЛИВУ ВТРАТ ТИСКУ В СИСТЕМІ ЗБОРУ ГАЗУ НА ОБСЯГИ ЙОГО ВИДОБУТКУ

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Відомо, що заощадження енергетичних ресурсів в Україні є доволі серйозною задачею, на вирішення якої на даний час спрямовано:

- розвідку та розробку шельфу Чорного моря;
- аналіз запасів, розробку проектів та подальшу експлуатацію родовищ сланцевого газу;
- зменшення витоків газу через негерметичність обладнання газотранспортної системи від станції вимірювання газу на кордоні з експортними державами до стояка газу, що підводить газ до споживача;
- переведення споживачів на альтернативні джерела енергії тощо.

Але усі ці способи, принаймні, є затратними, а їх реалізація та окупність в часі буде сягати декількох років. В умовах загальної значної потреби України у видобутку власного газу, як найбільш розвіданої та відомої галузі, спробуємо знайти простий та економічний шлях зростання обсягів видобутку газу діючих родовищ на прикладі родовищ Західного регіону держави.

Родовища Західного видобувного регіону експлуатують вже доволі тривалий час. Переважна більшість з них увійшла в стадію завершальної розробки, а, отже, обсяги видобутку газу залежать, насамперед, від обсягів його споживання і ефективності роботи обладнання об'єктів надземної частини родовищ, на яких здійснюється збір, підготовка і транспортування газу.

Оскільки Україна орієнтована на перекачування значних обсягів експортного газу, а власна газотранспортна система (ГТС) у видобувній галузі не є розвинутою, то технологічний режим роботи свердловини родовища залежить від режимів експлуатації окремих газопроводів ГТС України. Переважно, визначальним чинником є величина робочого тиску в магістральному газопроводі (МГ), яка визначає як обсяг перекачування газу, так і величину тиску в окремих точках об'єктів родовища, газ якого подається до магістралі.

Розподіл величин тиску по об'єктах родовища буде залежати від схеми збору і транспортування природного газу власного видобутку, які класифікуємо для умов експлуатації родовищ України, як:

- централізовані безкомпресорні (збір і підготовка на установці попередньої підготовки газу (УППГ), подача на установку комплексної підготовки газу (УКПГ) або промислову газорозподільну станцію (ПГРС) і далі – споживачу або в магістраль). Для прикладу можна представити Свидницьку та Віжомлянську ділянку Свидницького родовища;
- децентралізовані безкомпресорні (на яких підготовка і збір газу проводиться одразу на УКПГ і далі доведений до вимог якості газ подається в МГ або споживачу по газопроводу-відводу). Приклад: Малогорожанське, Рубанівське та Турабівське родовища, газ яких збирається та підготовлюється на УКПГ Рубанівка і розподіляється на ВАТ «Миколаївцемент» та МГ Комарно-Яворів, Локачівське родовище;
- централізовані або децентралізовані компресорні (у випадку, коли зібраний і підготовлений газ піддається компримуванню для подачі в МГ або потужним споживачам).

чам). Приклад: родовища Комарнівського промислу, Любешівське та Бережницьке, Гавіське, Летнянське, Битків-Бабченське родовища [1].

У випадках безкомпресорної подачі газу ми завжди володіємо величиною кінцевого тиску в окремі періоди року, а в умовах компресорної подачі – діапазоном його зміни залежно від технологічного режиму експлуатації компресорних агрегатів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** В подальших аналітичних операціях з визначення величини робочих тисків свердловин фахівці свідомо закладають похибку, приймаючи, що

$$P_{\text{поч}} = P_{\text{кін}} + \Delta P, \quad (1)$$

де  $P_{\text{поч}}$  – робочий тиск на гирлі середньої свердловини, кгс/см<sup>2</sup>;  $\Delta P$  – втрати в процесі збору, підготовки та транспортування газу, кгс/см<sup>2</sup>.

В принципі, із справедливістю формули важко сперечатися, але для прогнозування зміни величини робочого тиску свердловини застосування такої лінійної залежності є неприпустимим, оскільки на величину перепаду тиску під час експлуатації родовища буде впливати як зміна обсягів видобутку, так і фазові перетворення в порожнині трубопроводу, перерозподіли мас рідини, поява твердих відкладень в сепараційному обладнанні, зміна вимірювальних діафрагм, зношеність обладнання тощо.

**Формулювання цілі статті.** За мету цієї роботи ми оберемо розробку моделі зміни робочого тиску середньої свердловини родовища і реалізацію її на практиці. Звісно, що в основу розробки покладено ітераційний метод визначення величини початкового тиску в трубопроводі за єдиної відмінності: під час проектування і експлуатації надземної частини родовища фахівці мають справу далеко не з ідеальним трубопроводом, а зі складною моделлю трубопроводу, що імітує режим роботи об'єктів всього родовища, в якій об'єкти на шляху транспортування газу від гирла свердловини до пункту передачі газу розглядають як потужні місцеві опори, а всі фазові перетворення – як частину гідравлічного опору.

**Виклад основного матеріалу досліджень.** Оскільки найскладніша модель системи видобутку і збору газу буде містити всі елементи найпростіших моделей, покладемо в основу алгоритму саме її (див. рис. 1).

Тобто, у найскладнішому варіанті збір, підготовку і транспортування природного газу провадять у шести зонах, кожна з яких ми будемо розглядати як потужний гідравлічний опір на шляху транспортування газу від гирла свердловини до споживача. Очевидно, що у випадку відсутності у схемі збору і транспортування газу родовища окремих зон, чинити гідроопір процесу транспортування вони не будуть, а, отже,  $\Delta P_{\text{зони}} = 0$ . Також зрозуміло, що кількість об'єктів, що входять до окремої зони є різною, а, отже, дані по них будуть усереднюватися.

Насамперед задамося умовами моделювання, а саме:

- всі чинники, що впливають на зміну технологічних особливостей моделі мають володіти областю визначення, тобто змінюватись в певному діапазоні від мінімального до максимального значення;
- зміна одного чинника не повинна тотально змінювати значення інших чинників;
- модель має бути адекватною, придатною для пошуку функцій оптимуму, а отже описувати реальний режим роботи об'єктів родовища з мінімальною похибкою.

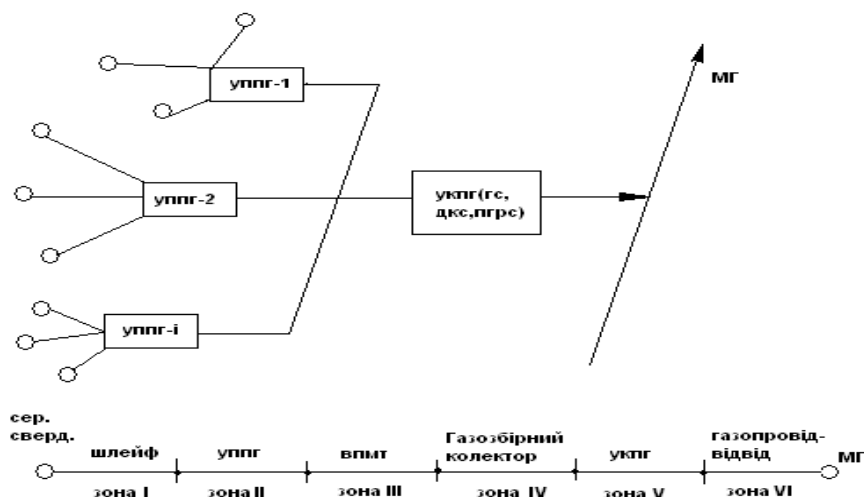


Рисунок 1 – Модель складної системи видобутку та збору газу

Для задоволення таких вимог найлегше скористатися режимами роботи об'єктів діючого родовища на умовно стаціонарному режимі, тобто коли параметри технологічного процесу (тиск, температура, дебіт, компонентний склад газової суміші) змінюються шляхом транспортування газу, але практично незмінні у часі експлуатації. Такої незмінності параметрів в часі в процесі експлуатації родовища можна досягти лише в короткотривалий термін, скажімо, протягом світлого часу доби, адже саме в цей період практично виключається вплив добової нерівномірності споживання.

З метою розробки моделі роботи родовища розрахуємо коефіцієнт пропускної здатності системи, використовуючи основне рівняння газопроводів

$$q = 0,326 \cdot 10^{-6} \cdot d^{2.5} \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{поч}}^2 - P_{\text{кін}}^2}{\lambda \cdot \Delta \cdot T_{\text{ср}} \cdot Z_{\text{ср}} \cdot l}}, \quad (2)$$

де  $q$  – пропускна здатність газопроводу, млн.м<sup>3</sup>/добу;  $d$  – внутрішній діаметр газопроводу, мм;  $P_{\text{поч}}$ ,  $P_{\text{кін}}$  – тиск відповідно на початку та в кінці газопроводу, кгс/см<sup>2</sup>;  $\lambda$  – коефіцієнт гідравлічного опору;  $\Delta$  – відносна густина газу за повітрям;  $T_{\text{ср}}$  – середня температура по довжині газопроводу, К;  $Z_{\text{ср}}$  – коефіцієнт стисливості газу по довжині газопроводу;  $l$  – довжина газопроводу, км.

Оскільки прийнято, що система працює в квазістаціонарному режимі, то параметри, що відповідають технічній характеристиці, компонентному складу газової суміші та температурному режиму приймаємо умовно постійними і спрощуємо формулу до такого вигляду [2,3]:

$$P_{\text{поч}}^2 - P_{\text{кін}}^2 = K \cdot q^2, \quad (3)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропускної здатності системи, як функція відгуку на сумарний гідравлічний опір об'єктів системи:

$$K = f(\lambda). \quad (4)$$

При знаходженні теоретичного значення  $K$  системи “вхід в УППГ – точка під’єднання в газозбірний колектор”, що відповідає зонам II і III моделі, матимемо на увазі той факт, що вищезгаданий параметр складається з двох величин. Перша – коефіцієнт пропускної здатності УППГ, друга – коефіцієнт пропускної здатності внутрішньопромислового газопроводу:

$$K_{\text{теор}} = K_{\text{УКПГ}} + K_{\text{ВПМГ}} \quad (5)$$

Враховуючи формули (2) і (3) для знаходження теоретичної величини коефіцієнту пропускної здатності газопроводу, використаємо співвідношення:

$$K_{\text{ВПМГ}} = \frac{\Delta \cdot \lambda \cdot Z \cdot T_{\text{cp}} \cdot l}{0,326^2 \cdot 10^{-12} \cdot d^5} \quad (6)$$

Розрахунок  $K_{\text{УКПГ}}$  здійснімо, використавши методи трубої гідравліки для визначення теоретичної величини втрат тиску в сепараторі, на яку найбільший вплив чинять опори у вхідних та вихідних патрубках та насадці сепаратора (залежно від типу: жалюзійній, сітковій тощо).

Тобто цей коефіцієнт буде функцією від типу місцевого опору, швидкості газу в обладнанні та компонентного складу продукту  $K_{\text{УКПГ}} = f(\xi, \omega, \rho_e)$  [4].

Задаючись значенням кінцевого тиску (тиску на виході з УППГ  $P_{\text{кін}} = \text{const}$ ), та, виконавши прості алгебраїчні перетворення, отримаємо:

$$\begin{aligned} P_{\text{поч}}^2 - P_{\text{кін}}^2 &= K \cdot q^2, \\ (P_{\text{поч}} - P_{\text{кін}}) \cdot (P_{\text{поч}} + P_{\text{кін}}) &= \Delta P \cdot (P_{\text{поч}} + P_{\text{кін}}) = \Delta P \cdot (P_{\text{кін}} + \Delta P + P_{\text{кін}}) = \\ &= \Delta P \cdot (2P_{\text{кін}} + \Delta P) = 2P_{\text{кін}} \cdot \Delta P + \Delta P^2 = K \cdot q^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогічно до зон II і III виконується розрахунок втрат тиску газового потоку під час проходження операцій по доведенню до кондиційності на УКПГ і транспортуванню в газопроводах-відводах. Єдиною відмінністю таких аналітичних операцій є збільшення кількості гідравлічних опорів та складність структури підготовки газу на УКПГ.

Залишається оцінити вплив процесу транспортування газу в системі збору і видобутку газу і знайти дійсні величини втрат тиску на ділянках колекторів та їх «ефективні» показники. Ефективність експлуатації газопроводу характеризує коефіцієнт гідравлічної ефективності роботи, як відношення теоретичного значення коефіцієнту гідроопору до його фактичного значення

$$E = \frac{\sqrt{\lambda_{\text{T}}}}{\sqrt{\lambda_{\text{ф}}}} \quad (8)$$

Очевидно, що чим більше забруднень в трубопроводі і чим більше місцевих опорів його трасою, тим більший фактичний коефіцієнт гідроопору, а отже, і більші втрати тиску на його додання. Ці втрати, що входять до складу загальних втрат тиску

на транспортування газу в газозбірній системі, назвемо надлишковими, а для їх розрахунку застосуємо формулу:

$$\Delta P_{\text{надл}} = \sqrt{P_{\text{поч}}^2 (1 - E^2) + E^2 \cdot P_{\text{к}}^2 - P_{\text{к}}^2} . \quad (9)$$

Фізичний зміст формули (9) полягає в тому, що при наближенні коефіцієнту гідравлічної ефективності до одиниці (ефективна робота газопроводу), надлишкові втрати прямують до нуля, а отже вони є зменшуваними і, внаслідок впровадження певних заходів, їх вплив може бути знівелюваним. Втрати тиску, що відповідають ефективній роботі системи будуть різницею між дійсними втратами тиску та їх надлишковими значеннями.

Отже, маючи дійсні дані щодо режимів роботи об'єктів системи видобування, збору, підготовки та транспортування газу, які можна отримати за експериментальними дослідженнями, за наведеною методикою можна оцінити надмірні показники втрат тиску:

- в ланці системи збору газу (індивідуальні або групові лінії збору газу);
- в ланці системи підготовки газу УППГ і УКПГ (блок вхідних ниток, сепараційне і теплообмінне обладнання, діафрагми, підвідні газопроводи);
- в ланці системи транспортування газу (газозбірні колектори, внутрішньопромислові газопроводи, газопроводи-відводи).

Дані, отримані в процесі експериментальних досліджень, будуть відповідати дійсним параметрам режимів роботи системи, тобто дають змогу побудувати для родовища модель його роботи за типом «як воно є». Усунення надлишкових або надмірних втрат тиску, що змінить режим роботи об'єктів родовища у перспективі, можливе лише за умови впровадження певного комплексу заходів щодо скорочення їх величини.

Розглянемо практичне впровадження результатів для Свидницької ділянки Свидницького газового родовища (ГР). Для цього представимо ряд схем, діафрагм та графіків. Розподіл тиску в системі транспортування газу власного видобутку представлено на принциповій схемі на рис. 2, а середньозважені показники втрат тиску в системі по окремих УКПГ родовища зведено до рис. 3.

Дані рисунків та представлених діафрагм свідчать про значні втрати тиску, що притаманні процесам збору, підготовки та транспортування газу власного видобутку для ділянок цього родовища. За представленою вище методикою оцінімо на яку саме величину можна їх скоротити, щоб підвищити рівень ефективності роботи обладнання.

Як вже згадувалось, впровадження певного переліку заходів по скороченню втрат тиску в системі збору, підготовки, транспортування і розподілення природного газу власного видобутку дає змогу зменшити різницю між тиском в кінцевому пункті (споживач) і гирлом свердловин. Для ділянок Свидницького ГР у випадку, якщо  $P_{\text{кін}} = \text{const}$ , тиск на гирлі свердловини зменшиться на величину втрат, тобто, впровадивши заходи, можливо досягти зменшення величини тиску на гирлі «середньої» свердловини родовища на 1,73–2,62 кгс/см<sup>2</sup>. Спробуємо для свердловин окремих горизонтів проаналізувати прогнозне максимально можливе зростання видобутку газу в умовах зниження величини робочого тиску свердловин (див. табл. 1). Прогноз виконано за стандартною методикою для газового режиму родовища, що працює на виснаження, на період опалювального сезону наступного року, оскільки в літній період обсяги видобутку газу для родовищ, орієнтованих на споживача, залежать від обсягів його споживан-

ня, а подолати таку залежність можливо лише за рахунок встановлення та введення в роботу компресорних агрегатів.

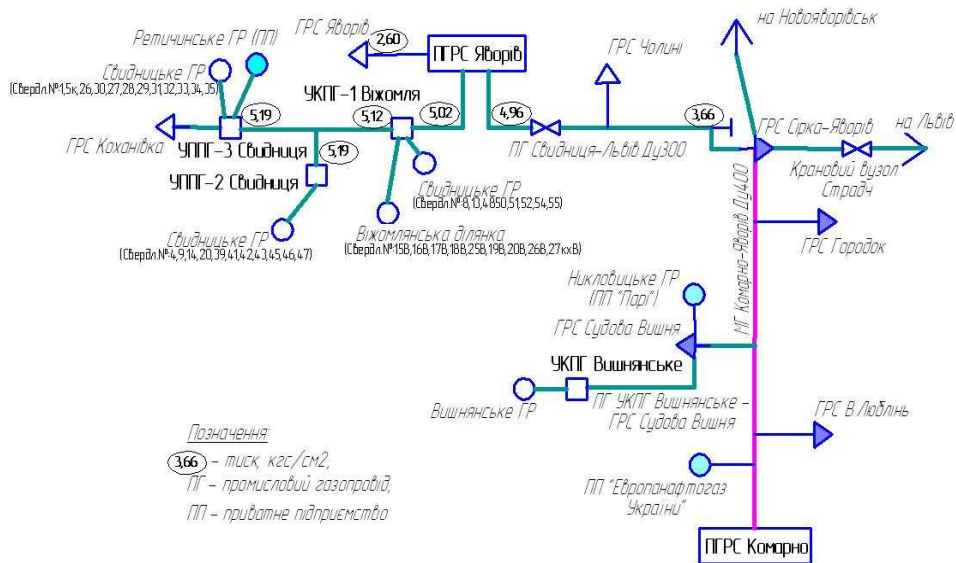


Рисунок 2 – Принципова технологічна схема збору і транспортування газу Свидницького ГР

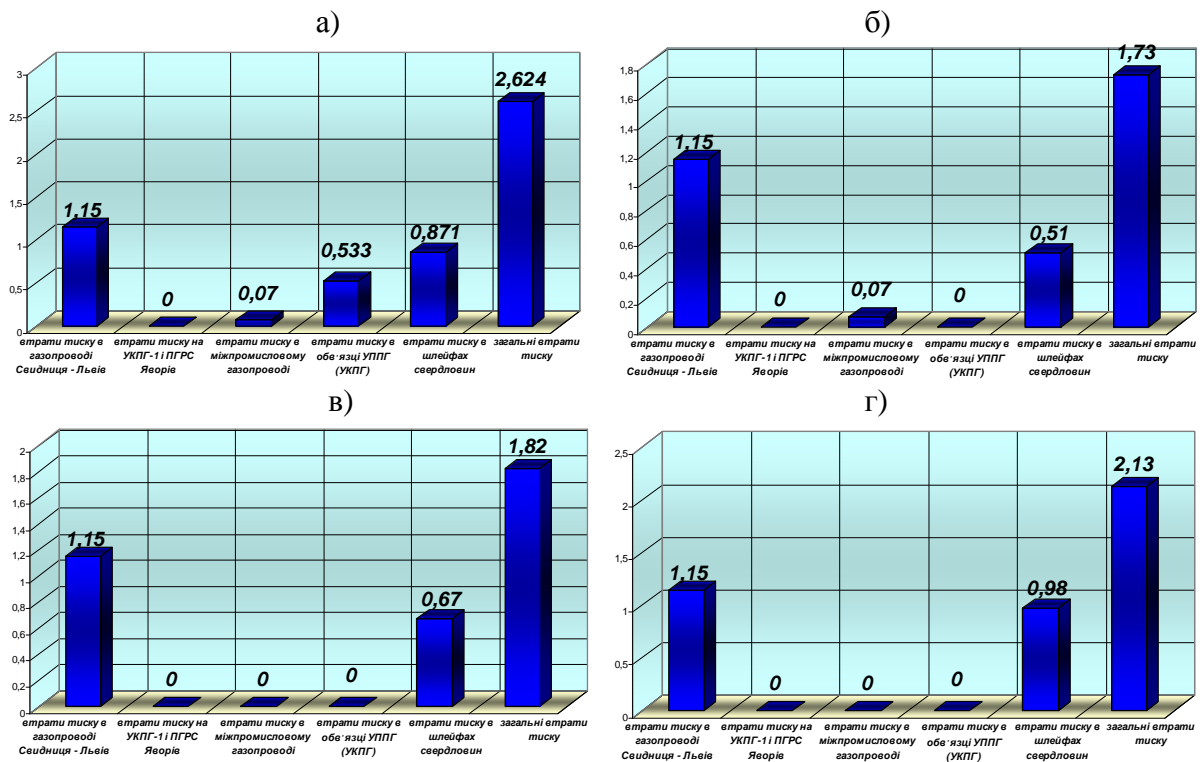


Рисунок 3 – Розподіл втрат тиску у ланках системи, величину яких можна скоротити для досягнення більш ефективної роботи системи (для свердловин Свидницької та Віжомлянської ділянок, газ яких збирається на УППГ та УКПГ)

а) свердловини Свидницької ділянки, що працюють на УППГ-3; б) свердловини Свидницької ділянки, що працюють на УППГ-2; в) свердловини Свидницької ділянки, що працюють на УППГ-1; г) свердловини Віжомлянської ділянки, що працюють на УППГ-1

Таблиця 1 – Вплив зменшення величини робочого тиску свердловин Свидницького ГР на обсяг видобутку газу

Горизонт	Перелік робочих свердловин	Показники до зниження робочого тиску свердловин за рахунок зменшення втрат		Показники після зниження робочого тиску свердловин за рахунок зменшення втрат	
		Величина робочого тиску, кгс/см <sup>2</sup>	Обсяг видобутого газу, млн.м <sup>3</sup> /півріччя	Величина робочого тиску, кгс/см <sup>2</sup>	Обсяг видобутого газу, млн.м <sup>3</sup> /півріччя
ВД-9 – ВД-14	32, 31, 35, 39, 43, 45, 55	6,37	9,925*	4,24	11,075
ВД-7 – ВД-8	30, 20, 26, 28, 42, 47, 51, 52, 29, 33, 41, 46, 54	6,28	6,575*	4,18	7,325
ВД-6	5-к, 8, 27, 50, 48	6,04	4,305*	3,89	4,6
ВД-5	4, 1, 9, 13, 14, 34	6,00	4,06*	3,95	4,4

\* – за даними досліджень.

**Висновки.** В таблиці представлено результати, що відповідають максимально можливому збільшенню видобутку газу з свердловин родовища, хоча, виходячи з реальних умов експлуатації свердловин та газозбірної системи досягнути скорочення величини надлишкових та надмірних втрат в повному обсязі неможливо. На основі апріорної інформації щодо очистки шлейфів свердловин інших родовищ та ревізії обладнання установок збору та підготовки газу максимальне зменшення втрат сягало 60 %. Тому максимально можливий обсяг додатково видобутого газу для опалювального (осінньо-зимового) сезону експлуатації складе близько 1,5 млн. м<sup>3</sup>/рік.

Звісно, що серед рекомендованих заходів слід провести:

– очистку шлейфів свердловин Свидницької ділянки від накопиченої рідини та побічних продуктів видобутку. Низькі дебіти свердловин є причиною руху потоку газу із низькою швидкістю, що відшаровує потік води і сприяє її локалізації. Цей процес закінчується накопиченням певної маси рідини в шлейфі, яка буде чинити постійний гідравлічний опір;

– ревізію та заміну замірних діафрагм, регулюючих шайб, сепараційного обладнання на УППГ-3 та УКППГ-1 Свидницького ГР, які чинять додатковий гідравлічний опір через можливість утворення на їх поверхні твердих відкладів;

– ревізію лінійних кранів на газопроводі Свидниця–Львів. Оскільки запірна арматура на цьому газопроводі є нерівнопрохідною, що притаманно газопроводам, побудованим в 60–70 рр. минулого сторіччя, неповне відкриття крану або його робота по байпасу в умовах низького робочого тиску призводять до виникнення додаткових втрат тиску. У разі виявлення проблемних ділянок провести заходи щодо усунення причин появи проблеми;

– перепад тиску трасою газопроводу Свидниця–Львів під час перекачування газу Свидницького ГР і значення коефіцієнту гідравлічної ефективності свідчать про наяв-



ність мас забруднень в понижених місцях траси, тому слід провести моніторинг гідравлічного стану газопроводу по ділянках, визначити забруднені, на основі причини появи забруднень, впровадити комплекс заходів по очистці проблемних ділянок газопроводів.

Враховуючи те, що впровадження перелічених заходів здійснюється власними силами газовидобувного підприємства, тобто вимагає мінімальні капіталовкладення, термін їх окупності та практичний результат від реалізації наступає в перший рік експлуатації.

#### Література

1. Коршак А.А. Основы нефтегазового дела /А.А. Коршак, А.М. Шаммазов.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004.– 336 с.
2. Деточенко А.В. Спутник газовика: справочник /А.В. Деточенко, А.Л. Михеев, М.М. Волков.– М.: Недра, 1978.– 311 с.
3. Бойко В.С. Довідник з нафтогазової справи / В.С. Бойко, Р.М. Кондрат., Р.С. Яремійчук.– К.: Львів, 1996. – 620 с.
4. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. – М.: Недра, 1977.– 193 с.

#### Bibliography (transliterated)

1. Korshak A.A. Osnovy neftegazovogo dela /A.A. Korshak, A.M. Shammazov.– М.: CNIIITJeneftehim, 2004.– 336 p.
2. Detochenko A.V. Sputnik gazovika: spravochnik A.V. Detochenko, A.L. Miheev, M.M. Volkov.– М.: Nedra, 1978.– 311 p.
3. Bojko V.S. Dovidnik z naftogazovoї справи V.S. Bojko, R.M. Kondrat., R.S. Jaremijchuk.– К.: L'viv, 1996. – 620 p.
4. Lutoshkin G.S. Sbor i podgotovka nefiti, gaza i vody. – М.: Nedra, 1977.– 193 p.

УДК 622.691.4

Братах М.І.

### **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОТЕРЬ ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ СБОРА ГАЗА НА ОБЪЕМЫ ЕГО ДОБЫЧИ**

В статье представлено теоретическое обоснование поиска резерва рабочего давления скважин месторождений на завершающей стадии разработки на примере Свидницкого участка Свидницкого месторождения и пути его реализации на практике эксплуатации объектов наземной части с оценкой ориентировочных объемов дополнительно добытого газа.

Bratakh M.I.

### **ASSESSMENT OF PRESSURE LOSSES IN THE GAS GATHERING FACILITIES ON GAS VOLUMES**

Theoretical justification of flowing pressure reserve search in wells on the closing stage of development are presented in the paper by example of Svidnitsky zone of Svidnitsky field and the ways of its realization in practice of running surface facility with evaluation of indicative volume of additional produced gas.

УДК 665.765

Григоров А.Б.

## ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА КАК ОСНОВНОЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Украина является страной, весьма зависимой от импорта зарубежных смазочных материалов, потребление которых растет из года в год. В этой ситуации совершенствование методов регенерации отработанных масел позволит с одной стороны, значительно снизить затраты нашей страны, связанные с закупкой дорогостоящих смазочных материалов, с другой – частично решить проблему их утилизации.

До недавнего времени в нашей стране отработанные масла использовались как топливо для котельных, что является весьма нерациональным как с экономической, так и с экологической точек зрения.

Однако в последние годы ситуация заметно изменилась в лучшую сторону. Благодаря коллективам научно-исследовательских институтов и некоторых заводов стали бурно развиваться и внедряться технологии и технические средства, обеспечивающие частичную или полную регенерацию отработанных масел.

Регенерация отработанных масел осуществляется путем совместного использования физических (отстаивание, фильтрация, центробежная очистка, выпаривание и вакуумная перегонка), химических (сернокислотная очистка, гидроочистка) и физико-химических (коагуляция, адсорбция) методов [1].

Опираясь на литературные источники, посвященные регенерации масел за рубежом, отметим, что мировыми лидерами в этой отрасли являются США и Россия [2].

В США очистку отработанных гидравлических масел осуществляют посредством системы Aquanetics Inc, где используется тонкое фильтрование в сочетании с низкотемпературным вакуумом. Фирма «Booth Oil Co» реализует регенерацию отработанных масел в тонкоплёночном испарителе по схеме: отделение твёрдых частиц на сетчатом фильтре, испарение воды, вакуумная перегонка низкокипящих компонентов, высоковакуумное пленочное испарение масляных фракций, адсорбционная очистка, контактная очистка масла и фильтрация [3]. Установка регенерации Ecoil [5] совмещает в себе систему очистки VPH Top, включающую в себя вакуумную установку, нагреватель, дегазатор, несколько фильтров сепараторов/коагуляторов удаления макрочастиц и воды, специальную реактивирующую систему. В технологическом процессе Mohawk Lubricants, разработанном в Канаде, предусмотрены однократное испарение сырья, вакуумная перегонка, двухступенчатая перегонка в тонкопленочных испарителях и гидроочистка с последующей обработкой масла гидроксидом натрия.

Российскими учеными ВИИТиН разработаны передвижные малогабаритные установки УОМ-1А и УОМ-3 центробежной очистки моторных и промышленных масел [4]. Разработанные ВНИПТИМЭСХ [6] технология «холодной» регенерации масел основана на удалении механических примесей из масла в центробежном потоке, очистка от топлива и воды осуществляется за счет испарительного эффекта и вытяжной вентиляции. Автор работы [7] предлагает малогабаритную мобильную регенерационную установку для восстановления гидравлических и моторных масел, в основе которой – фильтр из ПГС-полимеров (пространственно-глобулярная структура полимеров).

Великобританія пропонує процес регенерації масел розроблений компанією «MOR», базуючийся на попередній отгонці палива з наступним підігрівом масла до 300 °С і його подачею в тонкопленочний випарувач [2].

В останні роки в Китаї також почали успішно освоювати технології регенерації використаних масел. Наприклад, запропонована маслорегенеруюча установка серії LGUER, що використовує фільтруючу систему спільно з рідким склом і активованою глиною [8].

Українськими ученими спільно з ООО «Завод УКРБУДМАШ» (г. Полтава) запропонована установка по регенерації гідравлических масел, що включає в себе модуль регенерації, що складається з абсорбента і фільтрувальної тканини [9].

Существенними недоліками перерахованих вище установок є в одних випадках висока ціна і низька продуктивність, в інших – недостатня глибина регенерації і необхідність застосування витратних матеріалів з обмеженим терміном експлуатації (фільтруючі елементи і різні адсорбенти).

Опираючись на багаторічний світовий досвід регенерації використаних масел, відзначимо, що невід'ємною частиною будь-якої ефективною установки є блок вакуумної перегонки. Крім того, як основний апарат за кордоном застосовують роторно-пленочні апарати, в українській нафтопереробній промисловості – вакуумні колонни.

Роторно-пленочні апарати здійснюють випаровування масла в тонкій плівці, що, безсумнівно, підвищує ступінь очищення масла порівняно з регенерацією в вакуумній колонні, але у них низька продуктивність. Тому в умовах нашої країни, де щороку накопичуються мільйони тонн використаних масел, раціональним рішенням може стати використання вакуумної колонни.

Тому, на наш погляд, необхідно вдосконалити процеси регенерації використаних масел з використанням вакуумних колонн для отримання продуктів (дистильованих фракцій) високої якості і одночасним зниженням собівартості технологічного процесу.

Гідравлическі масла застосовують як робочі рідини в гідравлических системах станочного обладнання, автоматичних ліній, пресів, де в них накопичуються механічні домішки, сконденсована волога і продукти окислення вуглеводородної основи.

Віддалити з них механічні домішки і вологу можна при отстаиванні або центрифугуванні, а продукти окислення вуглеводородної основи за допомогою вакуумної перегонки. Крім того, позитивним моментом для вакуумної перегонки є те, що гідравлическі масла виготовляються на основі мінеральних масел глибокої селективної очищення, а значить, їх розкладання в процесі перегонки буде незначальним.

Лабораторні дослідження проводилися з використаними в гідравлических системах автоматичних ліній (час роботи 500 годин) маслами марок «ТНК Гідравлік HLP 46» і «ROWE HLP 46». Досліджувані масла піддавалися отстаиванню (час отстаивання 5 годин при  $t = 60$  °С) з наступною вакуумною перегонкою на лабораторній установці при залишковому тиску 1–5 мм.рт.ст. Вихід регенерованих масел склав 95 % (мас.) від сировини. Далі в них визначалися деякі фізико-хімічні показники якості (див. табл. 1).

Таблица 1 – Результаты лабораторных исследований

№ пп	Наименование показателя	Численные значения					
		Масло ТНК			Масло ROWE		
		Чист.	Отраб.	Регенер.	Чист.	Раб.	Регенер.
1.	Вязкость Кинематическая при 40°С, мм <sup>2</sup> /с	45,37	49,09	44,10	43,20	45,77	42,12
2.	Массовая доля воды, % (масс)	Отс.	Следы	Отс.	Отс.	Следы	Отс.
3.	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,875	0,875	0,873	0,866	0,869	0,865
4.	Цвет на колориметре ЦНТ, ед	1,0	3,0	1,0	0,5	1,5	0,5
5.	Кислотное число, мг КОН/г	0,51	0,87	0,65	0,43	0,53	0,47
6.	Класс чистоты по ГОСТ 17216 2001	9	16	7	8	14	7

По результатам, приведенным в табл. 1, видно, что в данном случае, используя простое отстаивание и вакуумную перегонку, можно достаточно успешно регенерировать отработанные гидравлические масла. Однако состав регенерированных масел отличается от состава чистых масел, о чем свидетельствует их меньшее значение кинематической вязкости, плотности и класса чистоты (см. табл. 1). Это объясняется незначительным разложением углеводородной основы масел, частичным срабатыванием присадок и их удалением из объема масла, а также удалением окисленных, высокомолекулярных соединений.

Для количественной оценки регенерации введем понятие показателя эффективности регенерации (ПЭР), численное значение которого в % можно определить по формуле следующего вида

$$\text{ПЭР} = \frac{\sum_{i=1}^n [100 - ((x_i - x_0) / x_0) \cdot 100]}{n}, \quad (1)$$

где  $x_i$  – численное значение  $i$ -го показателя для регенерированного гидравлического масла;  $x_0$  – численное значение  $i$ -го показателя для чистого гидравлического масла;  $n$  – количество выбранных показателей качества.

В данном случае для расчета ПЭР целесообразно выбрать наиболее информативные показатели качества (см. табл. 1), т.е. показатели, адекватно характеризующие фактическое состояние регенерированного гидравлического масла. К таким показателям можно отнести: кинематическую вязкость, цвет, кислотное число и класс чистоты.

Расчет численного значения ПЭР по выбранным информативным показателям составляет:

- для масла марки «ТНК Гидравлик HLP 46», 86,9 %;
- для масла марки «ROWE HLP 46», 93,9 %.

### **Выводы**

1. Вакуумная перегонка является одним из основных способов регенерации отработанных смазочных масел, который достаточно хорошо себя зарекомендовал в мировой практике. Выход регенерированных гидравлических масел составляет 95 % (масс.) от сырья, что является достаточно хорошим результатом.

2. По представленным физико-химическим показателям качества регенерированные масла пригодны к дальнейшему применению как самостоятельно, так и как компонент в смеси со свежими гидравлическими маслами. Для уменьшения кислотного числа регенерированного масла необходимо дополнительно провести его адсорбционную очистку.

3. Используя показатель эффективности регенерации, установлено, что масло марки «ТНК Гидравлик HLP 46» регенерировано на 86,9 % относительно чистого масла, а масло марки «ROWE HLP 46» – на 93,9 %.

Однако ПЭР является весьма условным показателем, так как учитывает изменение показателей качества регенерированных масел относительно чистого масла, качество которого может не соответствовать нормативной документации.

4. Если регенерации подвергалось гидравлическое масло, содержащее пакет присадок, то их содержание в регенерированном масле будет, естественно, ниже чем в свежем масле. В этом случае в полученные масляные дистилляты необходимо ввести утраченное количество присадок.

### **Литература**

1. Утилизация отработанных масел / А.Р. Хафизов, Н.Р. Сайфуллин, Р.М. Ишмаков, А.Ю. Абызгильдин.– Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 1996.– 260 с.

2. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, В.Л. Лашхи, Ш.М. Самойхмедов // – М.: Издательство «Нефть и газ», 1993. – 164 с.

3. Пиковская, Е.В. Регенерация отработанных масел в США / Е.В. Пиковская, С.А. Сурин // Мир нефтепродуктов. – 2000. – №4. – С. 23–25.

4. Остриков В.В. Повышение эффективности использования смазочных материалов в узлах и агрегатах сельскохозяйственной техники / В.В. Остриков, О.А Клейменов, П.Н. Тупотилов.– Воронеж: изд-во Истоки, 2008.– 160 с.

5. Официальный сайт компании ООО «ФИЛТЕРВАК» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://filtervac.ru/>.

6. Официальный сайт ЭПП ВНИПТИМЭСХ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.vniptimz.by.ru/>.

7. Гусев С.С. Регенерация отработанных моторных и гидравлических масел при эксплуатации автотранспортной и сельскохозяйственной техники /С.С. Гусев, В.Н. Боярский // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина». – 2009.– №2. – С. 76–78.

8. Официальный сайт корпорации «Мега Пауэр Гонконг Груп Лимитед» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.asia-business.biz>.

9. Официальный сайт ООО «Завод УКРБУДМАШ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ukrbudmash.com.ua>.

Bibliography (transliterated)

1. Utilizacija otrabotannyh masel A.R. Hafizov, N.R. Sajfullin, R.M. Ishma-kov, A.Ju. Abyzgil'din.– Ufa: Gosudarstvennoe izdatel'stvo nauchno-tehnicheskoy literatury «Reaktiv», 1996.– 260 p.

2. Jekologicheskie problemy racional'nogo ispol'zovanija smazochnyh materialov I.G. Fuks, A.Ju. Evdokimov, V.L. Lashhi, Sh.M. Samojhmedov – M.: Izdatel'st-vo «Nef't' i gaz», 1993. – 164 p.

3. Pikovskaja, E.V. Regeneracija otrabotannyh masel v SShA E.V. Pikovskaja, S.A. Surin Mir nefteproduktov. – 2000. – #4. – p. 23–25.

4. Ostrikov V.V. Povyszenie jeffektivnosti ispol'zovanija smazochnyh materialov v uzlah i agregatah sel'skohozjajstvennoj tehniki V.V. Ostrikov, O.A Klejmenov, P.N. Tupotilov.– Voronezh: izd-vo Istoki, 2008.– 160 p.

5. Oficial'nyj sajt kompanii ООО «FILTERVAK» [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://filtervac.ru/>.

6. Oficial'nyj sajt JePP VNIPTIMJeSH [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dos-tupa: <http://www.vniptimz.by.ru/>.

7. Gusev S.S. Regeneracija otrabotannyh motornyh i gidravlicheskih masel pri jekspluatacii avtotransportnoj i sel'skohozjajstvennoj tehniki S.S. Gusev, V.N. Bojarskij Vestnik Federal'nogo gosudarstvennogo obrazovatel'nogo uchrezhdenija vysshego professional'nogo obrazovanija «Moskovskij gosudarstvennyj agroinzhenernyj universitet im. V.P. Gorjachkina». – 2009.– #2. – p. 76–78.

8. Oficial'nyj sajt korporacii «Мега Пауер Гонконг Груп Limited» [Jelek-tronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.asia-business.biz>.

9. Oficial'nyj sajt ООО «Zavod UKRBUDMASh» [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.ukrbudmash.com.ua>.

УДК 665.765

Григоров А.Б.

**ВАКУУМНА ПЕРЕГОНКА ЯК ОСНОВНИЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦІЇ  
ГІДРАВЛІЧНИХ ОЛИВ**

У статті наведений огляд вітчизняних і закордонних методів регенерації відпрацьованих гідравлічних олив. Описано переваги застосування вакуумної перегонки на прикладі регенерації олив марок «ТНК Гідравлік HLP 46» і «ROWE HLP 46», що відпрацювали 500 годин у гідравлічних системах автоматичних ліній.

Grigorov A.B.

**VACUUM DISTILLATION AS BASIC METHOD REGENERATIONS  
OF HYDRAULIC OILS**

In article the review on domestic and foreign methods of regeneration of the fulfilled hydraulic oils is resulted. Advantages of application of vacuum distillation are described by the example of regeneration of oils of marks «TOC Hydraulic HLP 46» and «ROWE HLP 46», the fulfilled 500 hours per hydraulic systems automatic lines.



УДК 622.691.4

Братах М.И., Кутя М.М., Петрова А.В., Лавров В.С., Сероус В.С.

**КОМПЬЮТЕРИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА КОНТРОЛЯ  
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ  
ГАЗОПРОВОДОВ СИСТЕМЫ ДОБЫЧИ И СБОРА ГАЗА**

Понятие промыслового транспорта газа (фактически транспорт газа собственной добычи), прежде всего, предусматривает обоснование комплексного названия целой системы газопроводов: шлейфов скважин, технологических трубопроводов УКПГ, газопроводов-отводов, промысловых, межпромысловых газопроводов и коллекторов. Специалистами отдела транспорта газа предложено общее понятие для этих газопроводов, как газопроводы системы добычи и сбора газа, причем к системе добычи газа следует отнести шлейфы скважин, а к системе сбора – технологическую обвязку УКПГ, промысловые, межпромысловые и газопроводы-отводы к МГ.

Основными проблемными вопросами в эксплуатации этих газопроводов являются непродолжительные изменения режима работы, сопровождающиеся сменой параметров давления, температуры и расхода газа как по длине газопровода, так и во времени. Базовыми причинами таких непродолжительных изменений являются:

- суточная неравномерность потребления газа, влияющая на продуктивность газопровода;
- поступление масс жидкости в полость газопровода как следствие ее выноса из скважины, простого перераспределения между природными ловушками или отказов во время эксплуатации сепарационного оборудования;
- термодинамические процессы, сопровождающие транспорт газа, результатом которых является конденсация жидкости из газового потока или образование гидратов в полости газопровода.

В любом случае квазистационарный режим эксплуатации вышеперечисленных газопроводов сопровождается перераспределением масс жидкости и гидратообразованием и является причиной увеличения аварийных отказов при транспорте газа, что, в итоге, приводит к снижению объемов добычи газа.

Реагирование персонала газодобывающих компаний происходит уже «по факту» возникновения потенциально опасной ситуации. Обычно, принятие мер для преодоления последствий аварии происходит, опережая поиск причины ее возникновения. Вследствие чего выполняются действия, направленные на немедленное обновление параметров режима работы газопровода, которые предшествовали аварийной ситуации, но не всегда в правильном русле. Результат – необоснованное стравливание газа для продувки участков газопровода, увеличение расхода метанола и т.д.

Вопрос выноса жидкости из колена газопровода потоком более легкой жидкости или газовым потоком внимательно рассматривался в аспекте геометрии потоков жидкости, газа и легкой нефти Чарным И.А., Гусейновым Ч.С., Галлимовым А.К и другими исследователями в трудах [1]. Но, следует заметить, что исследования, в основном, проведены только для геометрии газового и жидкостного потоков с целью увеличения пропускной способности газопроводов и продуктопроводов, вследствие чего, результаты этих работ являются оторванными от практики эксплуатации газопроводов системы сбора и добычи газа газоконденсатных месторождений (ГКМ) Украины и системы МГ, которыми газ собственной добычи подают потребителям.

Анализ научно-технической и патентной информации показал, что проблеме контроля гидратообразования в газопроводах также уделено значительное внимание [2]. По своему принципу все запатентованные способы контроля образования гидратов базируются на измерении расхода, давления и температуры, определении плотности газа и выборе, на их основании, равновесной кривой образования гидратов. Полученные значения давления и температуры газа в каждой из расчетных точек газопровода запоминают и, сравнивая давление в каждой из них с граничной величиной давления, соответствующей рабочему давлению и температуре, определяют момент начала образования гидратов. Недостаток – все та же оторванность от практики эксплуатации газопроводов, а также слишком большая база данных, которую необходимо обработать, даже в границах одного промысла.

Целью работы является предупреждение возникновения аварийных ситуаций, связанных с процессом транспорта газа газопроводами, в полости которых накоплен определенный объем жидкостных и твердых загрязнений.

Для этого необходимо своевременно провести ряд мероприятий, выбор которых базируется на основе разработки, способной оценить объем загрязнений на определенных участках газопровода и термодинамические условия транспорта газа, спрогнозировать аварийные ситуации, связанные с сезонным перераспределением жидкости, залповыми выбросами из пониженных мест, сократить потери давления на трасе газопроводов.

По своей сути, основной задачей разработки является мониторинг гидравлического состояния системы газопроводов добычи и сбора газа и условий гидратообразования. Осуществлять такой мониторинг проще всего и быстрее с помощью программно-расчетных комплексов.

Предложенный программно-расчетный комплекс состоит из трех взаимосвязанных программ:

- определение гидравлической эффективности участков газопровода и характеристик газового потока;
- определение количества жидкостных загрязнений в полости газопровода (объем жидкостных загрязнений) и прогнозирование динамики загрязнений в полости газопровода, сопровождающейся активацией процессов залповых выбросов жидкости в течение года;
- определение условий гидратообразования на участке газопровода.

Контроль гидравлического состояния газопроводов системы добычи и сбора газа предложено провести по методике диагностики параметрического состояния газопровода [3], использование которой обусловлено:

- большими погрешностями в определении коэффициента гидравлической эффективности при расчетах, в основу которых положены методы и уравнения стационарного движения газа по трубопроводу;
- сложностью определения коэффициента гидравлической эффективности участков сложных газотранспортных систем, если расход газа измеряется по всей системе;
- отсутствием точных и дешевых методов определения объема жидкостных накоплений в газопроводе.

С методикой определения ориентировочного объема загрязнений в аспекте адекватности модели к описанию природы процесса можно ознакомиться в [4]. Для прогнозирования динамики объема загрязнений во внедренных в производство программно-расчетных комплексах используется разработка [5], которая предусматривает проверку условия и прогнозирование времени возникновения залпового выброса жидкости

из колена газопровода, транспортирующего газ ГКМ Украины. Это условие заключается в превышении величины критического объема загрязнений величиной объема загрязнений в определенный период эксплуатации, рассчитанной исходя из данных о режиме работы газопровода.

Изменения режима работы газопровода являются функцией отклика на совместное влияние факторов на процесс формирования определенного объема загрязнений в полости газопровода, а их величины выбирают исходя из моделей для разных диаметральных рядов рельефного газопровода. Модели связывает влияние таких факторов:

- режим работы газопровода (скоростной режим работы и среднее давление на участке газопровода);
- техническая характеристика газопровода;
- рельеф трасы газопровода (угол наклона нисходящего участка газопровода к горизонтальной поверхности);
- характеристика жидкости в колене газопровода (конденсат, вода конденсационная, пластовая).

Для расчета условий гидратообразования используются графики гидратообразования газа с разной относительной плотностью по воздуху  $\Delta$  (рис. 1). Относительная плотность газа изменяется в границах от  $\Delta = 0,5545$  (чистый метан) до  $\Delta = 1,0$ . Слева от соответствующей кривой находится зона с возможным гидратообразованием, справа – зона без гидратов.

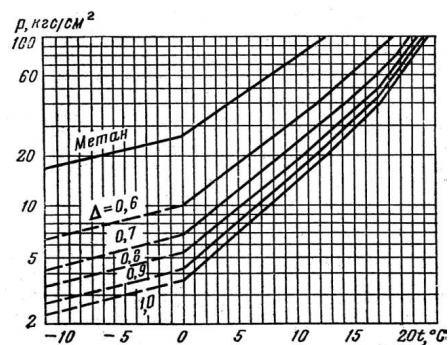


Рисунок 1 – График условий гидратообразования для газов с разной относительной плотностью

Проведено математическую аппроксимацию кривых, изображенных на рис. 1, для разных  $\Delta$ . Например, при относительной плотности  $\Delta = 0,6$  зависимость температуры гидратообразования  $T_{го}$  от давления  $P$  может быть аппроксимирована с высокой вероятностью ( $R^2 \geq 0,9982$ ) следующими уравнениями:

$$T_{го} = 27,764 \cdot \ln(P) - 64,012, \text{ при } P \leq 10;$$

$$T_{го} = 7,9963 \cdot \ln(P) - 18,177, \text{ при } P > 10.$$

Расчет температур  $T_{го}$  для промежуточных значений относительной плотности  $\Delta$  проводится с помощью интерполяционной формулы Лагранжа 4-го порядка.

Преимуществами предложенных в рамках выполнения научно-исследовательских работ и внедренных на промыслах газопромыслового управления программно-расчетных комплексов является, в первую очередь, возможность работы со значительной базой данных газопроводов системы добычи и сбора газа, особенно, учитывая немалое количество эксплуатационных шлейфов скважин и участков газопроводов. База данных режимов работы шлейфов скважин и газопроводов предусматривает их смену не только под действием смены параметров газового потока и других факторов влияния, но и во времени. Кроме того, комплексы подтвердили как свою простоту в

процессе ввода необходимых для расчетов данных (рис. 2), так и возможность получения мгновенного результата расчета (рис. 3) или работы с архивом базы данных по времени мониторинга (рис. 4).

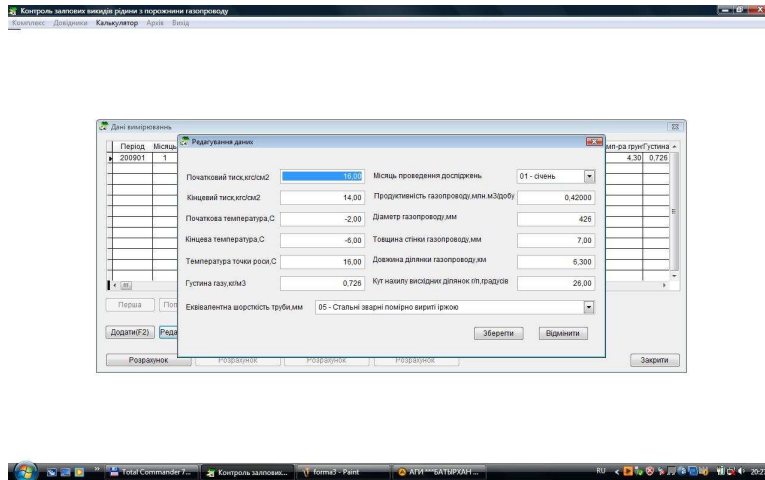


Рисунок 2 – Вид окна изменения данных в программе «Гидравлическая эффективность»

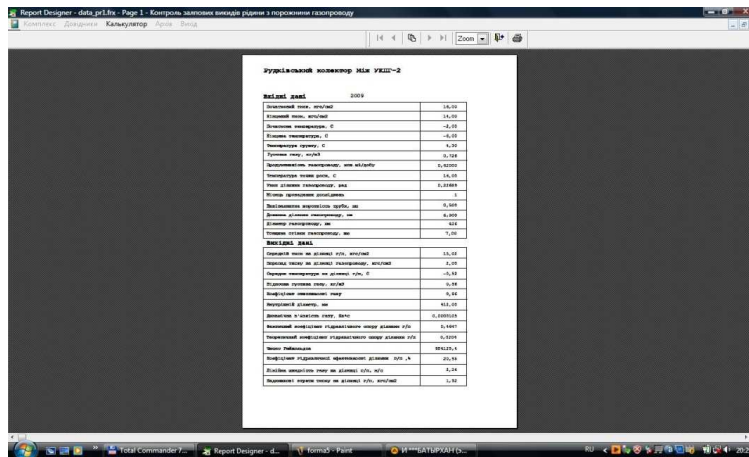


Рисунок 3 – Вид распечатки данных расчета гидравлической эффективности

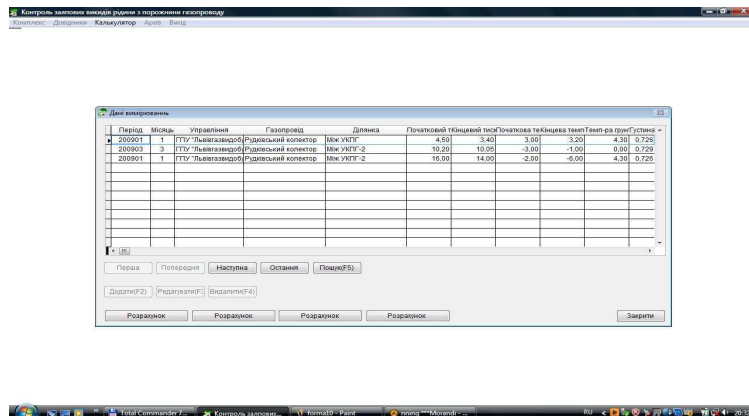


Рисунок 4 – Вид окна архива

Мониторинг, проведенный с помощью программно-расчетных комплексов, предусматривает введение комплекса мероприятий или единичной операции по устранению вероятности возникновения аварийной ситуации. В зависимости от принятых и введенных мероприятий можно достигнуть таких форм определения эффективности:

- повышение пропускной способности газопроводов в случае необходимости подачи газа потребителям в увеличенном объеме;
- уменьшение затрат на сжатие газа на компрессорной станции;
- уменьшение затрат давления во время транспорта газа, что соответственно снизит рабочее давление скважин месторождения и увеличит добычу углеводородов;
- реализация газового конденсата, которая становится собственностью газодобывающего предприятия после проведения мер по очистке;
- устранение возможности предъявления штрафов по загрязнению окружающей среды продуктами очистки вследствие утилизации из емкостей для сбора, подобранных по необходимому расчетному объему;
- устранение возможности предъявления штрафов по несоответствию качества газа требованиям ГОСТ 5542-87 “Газы природные горючие для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия”;
- устранение вероятности возникновения аварийных ситуаций и прекращения подачи газа потребителям в результате залпового выброса жидкости или гидратообразования на участке газопровода;
- уменьшение затрат на ремонт оборудования за счет прогнозирования периодов активации процессов залповых выбросов и гидратообразования в полости газопровода;
- уменьшение затрат на заливку метанола.

По состоянию на 2011 год комплексы прошли процессы внедрения и тестирования на промыслах ДК «Укргаздобыча», подтверждены патентами, с их помощью ведется мониторинг отдельных газопроводов: низконапорный газопровод к с. Ст. Мерчик; межпромысловый газопровод Юльевская УКПГ – Богодухов – Степовая УКПГ – ШПК и система его отводов; Кременовская УКПНГ – Перещепинская УКПГ; Рудковский коллектор; МГ Хидновичи – Дроздовичи; шлейфы скважин газопромысловых управлений.

Для значительного количества из перечисленных газопроводов системы сбора и добычи газа разработаны планы мер по предупреждению возникновения аварийных ситуаций, улучшение гидравлического состояния, борьбы с гидратообразованием и т.д.

В 2011 г. после доработки комплексы внедрены в учебный процесс, что значительно упростило понимание студентом алгоритма расчета, сократило часовые ресурсы при изложении материала и сэкономило время. Кроме этого, на данный момент, студенты кафедры могут пользоваться программно-расчетными комплексами, как составляющей САЕ-системы проектирования режимов работы действующих газопроводов. Аналоги таких систем в мире, разработанные фирмами AspenTech или же Hysys, являются слишком дорогими и направлены на обслуживание крупных газодобывающих компаний.

### Литература

1. Чарный И.А. Влияние рельефа местности и неподвижных включений жидкости или газа на пропускную способность трубопроводов / И.А. Чарный // Нефтяное хозяйство – 1965: № 6. – С. 51–55.

2. Деточенко А.В. Спутник газовика: справочник / А.В. Деточенко, А.Л. Михеев, М.М. Волков //.– М.: Недра, 1978.– 311 с.

3. СОУ 60.3-30019801-026:2005. Газопроводи магістральні. Методичні положення для визначення об'єму забруднень в газопроводах-відводах. – Введ. 2005-12-13.- Київ: ДК «Укртрансгаз», 2005. – 64 с.

4. Братах М.І. Спосіб визначення об'єму забруднень в порожнині газопроводів, що транспортують газ власного видобутку / М.І. Братах // Проблеми нафтогазової промисловості. – К.: Зб. наук. праць, вип. 5., ДП «Науканафтогаз», 2007.– С. 628–634.

5. СОУ 60.3-30019801-055:2008. Магістральні газопроводи. Потенційно-небезпечні ділянки після точок підключення газових промислів. Методика визначення.– Введ. 2005-06-15.– Київ: ДК «Укртрансгаз», 2008. – 41 с.

#### Bibliography (transliterated)

1. Charnyj I.A. Vlianie rel'efa mestnosti i nepodviznyh vkljuchenij zhidkosti ili gaza na propusknuju sposobnost' truboprovodov I.A. Charnyj Neftjanoe hozjajstvo – 1965: # 6. – p. 51–55.

2. Detochenko A.V. Sputnik gazovika: spravochnik A.V. Detochenko, A.L. Miheev, M.M. Volkov .– М.: Nedra, 1978.– 311 p.

3. SOU 60.3-30019801-026:2005. Gazoprovodi magistral'ni. Metodichni polozhennja dlja viznachennja ob'emu zabrudnen' v gazoprovodah-vidvodah. – Vved. 2005-12-13.- Kiiv: DK «Ukrtransgaz», 2005. – 64 p.

4. Bratah M.I. Sposib viznachennja ob'emu zabrudnen' v porozhnini gazoprovodiv, shho transportujut' gaz vlasnogo vidobutku M.I. Bratah Problemi naftogazovoi promislovosti. – К.: Zb. nauk. prac', vip. 5., DP «Naukanaftogaz», 2007.– p. 628–634.

5. SOU 60.3-30019801-055:2008. Magistral'ni gazoprovodi. Potencijno-nebezpečni diljanki pislja tochok pidkljuchennja gazovih promisliv. Metodika viznachen-nja.– Vved. 2005-06-15.– Kiiv: DK «Ukrtransgaz», 2008. – 41 p.

УДК 622.691.4

Братах М.І., Кутя М.М., Петрова А.В., Лавров В.С., Сіроус В.С.

#### **КОМП'ЮТЕРИЗАЦІЯ УЧБОВОГО ПРОЦЕСУ КОНТРОЛЮ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КВАЗІСТАЦІОНАРНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ ГАЗОПРОВІДІВ СИСТЕМИ ВИДОБУТКУ ТА ЗБОРУ ГАЗУ**

В статті представлена розробка по моніторингу гідравлічного стану та термодинамічних умов експлуатації газопроводів системи видобутку та збору газу. Розробка являє собою програмно-розрахунковий комплекс, алгоритм розрахунку в якому базується на вимогах нормативних документів та результатах дослідження.

Bratakh M.I., Kutya M.M., Petrova A.V., Lavrov V.S., Serous V.S.

#### **COMPUTERIZATION OF EDUCATIONAL PROCESS OF CONTROL OF HYDRATES FORMATION AND QUASISTATIONARY MODES OF OPERATION OF GAS PIPINGS OF SYSTEM OF GAZ EXTRACTION AND GAZ COLLECTION**

The development after monitoring hydraulic and thermodynamic conditions of gas pipelines gathering systems in gas production is presented in the paper. It is the software-calculated complex which algorithm based on requirements of regulatory documents and research findings.

УДК 662.76; 622.7.002.82; 661.961.1

Трошенькин В.Б., Зипунников Н.Н., Трошенькин Б.А.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ  
АВТОНОМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА  
(обзорная статья)**

В настоящее время для производства водорода в автономных условиях применяют силиколевый способ. В качестве реагентов используют воду и едкий натр [1].

Альтернативой силиколевому способу является электролитический метод получения водорода [2]. В союзный период времени завод "Уралхиммаш" выпускал электролизеры типа БЭУ-600 производительностью по водороду 500 м<sup>3</sup>/ч и выше. БЭУ-600 существенно уступает по характеристикам зарубежным серийным аппаратам и превосходит их по капазатам. Энергозатраты зарубежных образцов на треть меньше отечественных. Фундаментальные исследования по созданию электролизеров проводят в ИЭЛАН, Дзержинском филиале ЛенНИИхиммаш и ряде других организаций.

В последующие годы рядом предприятий, возглавляемых ИАЭ им. И.В. Курчатова: ОНПО "Пластполимер", МЭИ, БТИ им. С.М. Кирова, ГИРЕДмет, созданы опытные образцы твердополимерных электролизеров, производительностью 5 и 25 м<sup>3</sup>/ч водорода. Удельный расход электроэнергии в твердополимерных электролизерах на 20...25 % ниже, чем у воднощелочных аппаратов. США в создании таких аппаратов существенно опережают СНГ. Дженерал электрик – основной разработчик твердополимерных электролизеров, в настоящее время изготавливает аппараты для спеццелей, реанимационных машин, хроматографов.

Для сравнения с силиколевым способом получения водорода важно знать состав оборудования и условия его эксплуатации. Это оборудование размещается в помещениях: электролиза воды, очистки и осушки водорода и кислорода, наружных установок водорода (мокрых газгольдеров), приготовления электролита, компрессии водорода, наполнения баллонов водородом, баллонов и специальных контейнеров, наполненных водородом, датчиков газоанализаторов, вторичных приборов электроустановок и электроаппаратуры, окраски и сушки баллонов, ремонтно-испытательных мастерских, складирования масел.

Вокруг газгольдеров на расстоянии не менее 5 м должно быть устроено ограждение легкого типа высотой не менее 1,2 м. Объем помещений, где установлены электролизеры, должен в пять и более раз превышать произведение газовой производительности по водороду на давление при электролизе. Расстояние между складом баллонов, наполненных газом и производственными помещениями должно быть не менее 20 м [3].

Дополнительные сведения, необходимые для сравнения способов, дают результаты обследования различных предприятий.

В производстве водорода, хлора и каустика в настоящее время эксплуатируются электролизеры типа БГК-50/25. Производительность по водороду – 50 кг/ч, габариты (ширина, длина, высота) 2160x2050x2115 мм, масса электролизера 5070 кг. В качестве анода используют титановые пластины, катод выполнен из стальной сетки с асбестовой диафрагмой. При изготовлении катода мембрана насасывается из асбестовой пульпы с латексом и высушивается. Эта операция повторяется каждые четыре месяца. Требуется специальное помещение с ванной для пульпы, насосами, сушилкой.

На Славянском масложиркомбинате установлены электролизеры типа ФВ-250:



производительность 250 м<sup>3</sup>/ч водорода и 125 м<sup>3</sup>/ч кислорода. В год производится 2,8 млн. м<sup>3</sup> водорода при мощности двух электролизеров 4 млн. м<sup>3</sup>/год. Водородная установка стоила 892 тыс. руб (в ценах 1989 г), в т. ч. здание 55 тыс. руб, оборудование - 827 тыс. руб., в т.ч. 2 электролизера – 182 тыс. руб, КИП и А – 10 тыс. руб. Установка включает: электролизеры, силовые трансформаторы, дистиллятор, насосы, резервуары, компрессоры, выпрямители тока и др. оборудование. Для обслуживания установки предусмотрено 15 чел. По приближенной оценке себестоимость 1000 м<sup>3</sup> водорода составляла (в 1990 г) 205 руб. при цене электроэнергии 1,4 коп./кВт · ч. Близкими характеристиками обладают электролизеры, установленные на Славянской ГРЭС и Шебекинском химзаводе. Затраты электроэнергии составляют 4,6...6,0 кВт · ч на 1 м<sup>3</sup> водорода [4, 5]

Из приведенного анализа видно, что электролизное оборудование достаточно сложное и требует значительного количества помещений. Обслуживающий персонал должен обладать высокой квалификацией, причем требуются специальные штаты для обслуживания электролизного цеха.

Поэтому при том оборудовании, что выпускает промышленность, логично рассматривать лишь кустовое снабжение аэрологических станций от одного электролизного цеха, расположенного вблизи мощных электросетей. Для более глубокого сравнения необходимо на основе имеющихся разработок твердополимерных электролизеров выполнить технический проект электролизного производства водорода на конкретной аэрологической станции и дать его технико-экономическое обоснование. Результаты, вытекающие из ТЭО, следует сравнить с экономическими расчетами производства водорода из воды с помощью сплавов ферросиликоалюминия (ФСА).

Вместе с тем, электролизное производство водорода на станциях, удаленных от энергосетей, на данном этапе развития техники представляется нецелесообразным. Как известно, в автономных условиях электроэнергия вырабатывается дизель-генераторными установками. При максимальном КПД дизель-генераторной установки 0,4 и КПД электролизера 0,5 суммарный КПД составляет 0,2.

При расходе на получение 1 м<sup>3</sup> водорода примерно 6,0 кВт · ч электроэнергии затраты эквивалентной тепловой энергии будут на уровне 24,2 кДж, а с учетом КПД дизеля – 60,5 кДж. При калорийности дизельного топлива около 42 кДж/кг на 1 м<sup>3</sup> водорода затрачивается примерно 1,5 кг жидкого топлива. Учитывая крайне низкий КПД энергоустановок отечественного производства и дефицит жидкого топлива следует считать мало обоснованным применение электролизного способа на удаленных от энергосистем аэрологических станциях. В этом случае для производства 1 м<sup>3</sup> водорода применяют 1 кг сплава ферросилиция (ФС 75) и 0,5 кг NaOH. Вместо ФС 75 целесообразно использовать сплав ферросиликоалюминия (ФСА), который выплавляют из неорганических компонентов угля. Ориентация на угольные месторождения при получении химических реагентов для производства водорода является экономически наиболее обоснованным.

Нами проведены исследования химической активности сплавов ФСА, как полученных восстановлением оксидов неорганической части украинских углей (ФСА 11 и ФСА 16), так и синтетических, производимых промышленностью сплавлением чистых компонентов (ФСА 17, ФСА 18 и ФСА 34) [6–8]. Скорость вытеснения водорода из водных растворов щелочи сплавами ФСА 11 и ФСА 16 в 1,8...2 раза, и полнота реакции на 15...20 % выше, чем у синтетических сплавов. Максимальная скорость выделения водорода зафиксирована –  $7,96 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/(кг·с) у ФСА 11 и  $13,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/(кг·с) у ФСА 16.

Высокая активность сплавов из неорганической части угля обусловлена наличием широкого ряда микропримесей металлов (основные – титан, магний, марганец, кальций), изначально содержащихся в угле. Применение сплавов, выплавленных из неорганической части угля (ФСА 11 и ФСА 16), позволяет примерно вдвое сократить расход щелочи и воды. При этом продукты реакции свободно удаляются из газогенератора.

Проверена также активность сплавов ФСА подвергнутых аморфизации (сверхбыстрая закалка) [9]. Аморфизация приводит к возрастанию скорости вытеснения водорода из воды сплавом ФСА 11 до значения  $11,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ , что примерно втрое превышает максимальную скорость в процессе с синтетическими сплавами. При этом обеспечивается полное взаимодействие компонентов сплавов с водой, включая железо.

Кроме того, нами исследованы сплавы эвтектических составов, приготовленные на базе ФСА 11 и подвергнутых аморфизации. Максимальная скорость выделения водорода зафиксирована у сплава ФСА 62 –  $11,59 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ .

Таким образом, аморфно-кристаллические сплавы удовлетворяют двум основным требованиям, предъявляемым к реагентам в условиях автономного производства водорода: не окисляться при хранении и проявлять высокую активность с повышением температуры. Следует отметить, что аморфизация является наиболее простым и самым дешевым способом активации сплавов.

Поскольку ферросплавные производства продолжают осваивать новые типы ферросплавов и, в частности, с добавками щелочноземельных металлов таких, как кальций, стронций и барий нами проверена их химическая активность.

В настоящее время по результатам проведенных исследований разработана технология получения водорода из воды с использованием железокремниевых сплавов с добавками бария (ФС 75 Ba1, ФС 75 Ba4 и ФС 90 Ba4), а также с добавкой кальция (ФС 90) [10].

Установлено, что скорость выделения водорода из воды этими сплавами в 1,5...2 раза выше, чем сплавом ФС 75. Максимальная скорость установлена при взаимодействии с водой сплава ФС 75 Ba1 –  $8,97 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ .

Эксперименты показали, что барий и кальций при взаимодействии с водой образует дополнительную щелочную среду, что позволяет сократить расход едкого натра на 15 %.

Рассмотренный силиколевый метод применяют для получения водорода в автономных условиях. В частности, в метеосети большинства стран, включая СНГ, используют баллонные реакторы. Перевод реакторных установок на предлагаемую технологию с применением вместо стандартного сплава ФС 75 высокоэффективных аморфно-кристаллических сплавов ФСА, получаемых из неорганической части угля, а также сплавов с добавками бария позволяет сократить материальные затраты на получение водорода на 15...20 %.

В дальнейших исследованиях необходимо выяснить, как повлияют на активность сплавов микропримеси других металлов (вольфрам, ванадий, марганец, магний и т.д.), попадающих при выплавке сплавов из углеотходов и низкокалорийного угля.

### Литература

1. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеиздат, 1978. – 32 с.
2. Якименко Л.М. Электролиз воды / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская,

З.А. Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 264 с.

3. Правила безопасности при производстве водорода методом электролиза воды. – М.: Металлургия, 1974. – 40 с.

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

5. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 26 с.

6. Jurmanov V.A., Troshenkin B.A. Automatic facility for generation of hydrogen from water using aluminium/silicic fusion // WMO Techn. Conf. on Instruments and Meth. of Observ. (TESO-92). – Vienna, Austria, 11–15 May 1992, – Rep. No. 462. – P. 77–80.

7. Трошенькин В.Б. Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1999. – 17 с.

8. Зипунников Н.Н. Термодинамика и кинетика вытеснения водорода из воды многокомпонентными сплавами / Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенькин // Інтегровані технології та енергосбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – № 4. – С. 35–42.

9. Трошенькин Б.А. Тепломассообмен при выделении водорода в реакциях аморфно-кристаллических сплавов с водой / Б.А. Трошенькин, В.Б. Трошенькин // Инж. физ. журн. – 1996. – 69, – №6. – С. 1006–1008.

10. Зипунников Н.Н. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Інтегровані технології та енергосбереження. – 2008. – № 3. – С. 51–55.

11. Зипунников Н.Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ „ХПИ“. – 2009. – № 8. – С. 22–27.

#### Bibliography (transliterated)

1. Instrukcija po bezopasnoj jekspluatacii ballonnyh gazogeneratorov AVG-45 i ballonov s vodorodom. – М.: Gidrometeoizdat, 1978. – 32 p.

2. Jakimenko L.M. Jelektroliz vody L.M. Jakimenko, I.D. Modylevskaja, Z.A. Tkachek. – М.: Himija, 1970. – 264 p.

3. Pravila bezopasnosti pri proizvodstve vodoroda metodom jelektroliza vody. – М.: Metallurgija, 1974. – 40 p.

4. Troshen'kin B.A. Cirkuljacionnye i plenochnye ispariteli i vodorodnye reaktory. – Kiev: Nauk. dumka, 1985. – 174 p.

5. Shpil"rajn Je.Je. Vvedenie v vodorodnuju jenergetiku Je.Je. Shpil"rajn, S.P. Mal'shenko, G.G. Kuleshov. – М.: Jenergoatomizdat, 1984. – 26 p.

6. Jurmanov V.A., Troshenkin B.A. Automatic facility for generation of hydrogen from water using aluminium/silicic fusion WMO Techn. Conf. on Instruments and Meth. of Observ. (TESO-92). – Vienna, Austria, 11–15 May 1992, – Rep. No. 462. – R. 77–80.

7. Troshen'kin V.B. Sovershenstvovanie processa i reaktora po proizvodstvu vodoroda iz vody pri pomoshhi splavov, poluchaemyh iz neorganicheskoy chasti uglej: Avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. – Har'kov: Har'k. gos. politehn. un-t, 1999. – 17 p.

8. Zipunnikov N.N. Termodinamika i kinetika vytesnenija vodoroda iz vody mnogokomponentnymi splavami N.N. Zipunnikov, B.A. Troshen'kin Інтегровані технології та енергосбереження Shhokvartal'nij naukovo-praktichnij zhurnal. – Harkiv: NTU «HPI», 2009. – # 4. – p. 35–

42.

9. Troshen'kin B.A. Teplomassoobmen pri vydelenii vodoroda v reakcijah amorfno-kristallicheskih splavov s vodoj B.A. Troshen'kin, V.B. Troshen'kin Inzh. fiz. zhurn. – 1996. – 69, – #6.–p. 1006–1008.

10. Zipunnikov N.N. Razrabotka processa poluchenija vodoroda iz vody s ispol'zovaniem splavov na osnove kremnija i aljuminija N.N. Zipunnikov, V.B. Troshen'kin Integrovani tehnologii ta energozberezhenija. – 2008. – # 3. – p. 51–55.

11. Zipunnikov N.N. Sovershenstvovanie processa poluchenija vodoroda v ballonnom reaktore N.N. Zipunnikov, V.B. Troshen'kin Vestnik NTU „HPF”. – 2009. – # 8. – p. 22–27.

УДК 662.76; 622.7.002.82; 661.961.1

Трошенькін Б.О., Зіпунніков М.М., Трошенькін В.Б.

### **ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЗАСОБІВ АВТОНОМНОГО ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ**

Розглянуто переваги й недоліки процесу виробництва водню електролізом води та при взаємодії води з алюмокремнієвими сплавами. Наведено дослідні дані по хімічній активності деяких сплавів. Показано значні переваги процесу одержання водню з води за допомогою сплавів, одержуваних з неорганічної частини вугіль.

Troshenkin B.A., Zipunnikov N.N., Troshenkin V.B.

### **THE COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS OF AUTONOMOUS PRODUCTION OF HYDROGEN**

Advantages and disadvantages of process of hydrogen manufacture by electrolyses of waters and by reaction of water with aluminum-silicic alloys are considered. The skilled data on chemical activity of some alloys are resulted. Significant advantages of process of hydrogen reception from water with the help of the alloys received from an inorganic part of coal are shown.