

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный технический университет»  
(ТвГТУ)

**ВЕСТНИК  
ТВЕРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**Серия «Строительство.  
Электротехника и химические технологии»**

**Научный рецензируемый журнал**

**№ 1 (13), 2022**

Тверь 2022

Вестник Тверского государственного технического университета: научный журнал. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». Тверь: Тверской государственный технический университет, 2022. № 1 (13). 92 с.

Включает научные статьи, подготовленные на основе результатов исследований и экспериментальных разработок в области строительства, электротехники и химических наук, выполненных учеными и специалистами-практиками ведущих вузов и научно-исследовательских учреждений нашей страны и зарубежья. Представлены работы, соответствующие профилю издания по следующим научным специальностям: 2.1.5 Строительные материалы и изделия, 2.4.4 Электротехнология и электрофизика, 2.6.10 Технология органических веществ.

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Регистрационный номер: ПИ № ФС77-74328 (печатн.) от 19 ноября 2018 г., ЭЛ № ФС77-74949 (онлайн) от 25 января 2019 г.

Индексируется в базе данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

ISSN 2658-7459 (печатн.)

ISSN 2686-794X (онлайн)

**СОДЕРЖАНИЕ****СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА**

<i>Гавриленко А.В., Баркая Т.Р., Сизов Ю.В., Рочева Е.В.</i> Испытания на изгиб металлодеревянной панели с плоскими стенками из оцинкованного листа с деревянными ребрами жесткости.....	5
<i>Джабаров А.С., Белов В.В.</i> Способы создания резервной пористости в бетоне для повышения морозостойкости.....	13
<i>Маклакова С.Н., Галкина М.А., Бровкин В.Н.</i> Исследование прочности бетона при двухосном сжатии .....	23
<i>Черемных С.В.</i> Модель механики разрушения железобетона.....	28

**ЭЛЕКТРОТЕХНИКА**

<i>Соболев Н.Э., Крупнов А.В.</i> Выбросы, связанные с производством электроэнергии, и перспективы развития энергетики.....	39
<i>Попов И.П.</i> Трииндуктивный осциллятор.....	50
<i>Саврасов И.А.</i> Электромеханическая часть автоматизированного расчетно-испытательного комплекса СН-ЭВМ.....	56

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

<i>Емельянова С.Д., Ходанкова А.С., Степачева А.А.</i> Совместная конверсия модельных соединений тяжелых нефтяных фракций и биомассы .....	61
<i>Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.</i> Сравнение результатов быстрого и медленного пиролиза сельскохозяйственных отходов.....	70
<i>Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л., Ильин А.А., Смирнова М.А.</i> Реэкстракция ванилина из октанола бисульфитом натрия.....	82

**CONTENTS****CONSTRUCTION AND ARCHITECTURE**

<i>Gavrilenko A.V., Barkaya T.R., Sizov U.V., Rocheva E.V.</i> Bending test of a metal-wood panel with flat galvanized sheet walls stiffened by wooden ribs.....	5
<i>Dzhabarov A.S., Belov V.V.</i> Ways to create reserve porosity in concrete to increase frost resistance .....	13
<i>Maklakova S.N., Galkina M.A., Brovkin V.N.</i> Study of concrete strength under biaxial compression .....	23
<i>Cheremnykh S.V.</i> Model of reinforced concrete fracture mechanics.....	28

**ELECTRICAL ENGINEERING**

<i>Sobolev N.E., Krupnov A.V.</i> Emissions related to electricity production and prospects for energy development.....	39
<i>Popov I.P.</i> Tri-inductive oscillator.....	50
<i>Savrasov I.A.</i> Electromechanical part of automated calculation and test complex of SN-computers.....	56

**CHEMICAL TECHNOLOGY**

<i>Emelyanova S.D., Khodankova A.S., Stepacheva A.A.</i> Joint conversion of model compounds of heavy oil fractions and biomass.....	61
<i>Lugovoy Y.V., Chalov K.V., Stepacheva A.A., Kosivcov Y.Y., Sulman M.G.</i> Comparison of the results of fast and slow pyrolysis of agricultural waste.....	70
<i>Tarabanko V.E., Chelbina Y.V., Kaygorodov K.L., Ilyin A.A., Smirnova M.A.</i> Stripping vanillin from octanol with sodium bisulfite solution.....	82

**СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА**

УДК 624.011.2, 624.073.6

**ИСПЫТАНИЯ НА ИЗГИБ МЕТАЛЛОДЕРЕВЯННОЙ ПАНЕЛИ  
С ПЛОСКИМИ СТЕНКАМИ ИЗ ОЦИНКОВАННОГО ЛИСТА  
С ДЕРЕВЯННЫМИ РЕБРАМИ ЖЕСТКОСТИ**

*А.В. Гавриленко<sup>1</sup>, Т.Р. Баркая<sup>1</sup>, Ю.В. Сизов<sup>1</sup>, Е.В. Рочева<sup>2</sup>*  
<sup>1</sup>*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*  
<sup>2</sup>*ООО «Промстройинжиниринг» (г. Санкт-Петербург)*

© Гавриленко А.В., Баркая Т.Р.,  
Сизов Ю.В., Рочева Е.В., 2022

**Аннотация.** В статье приведено описание металлодеревянной панели со стенками из тонких плоских стальных листов, раскрепленных деревянными ребрами жесткости. Отмечено, что достоинством конструкции является простота изготовления, а недостатками – сложность выбора оптимального шага ребер жесткости и необходимость выполнения плотного примыкания стенки к деревянным элементам. Приведено описание модельных образцов панелей, описаны характеристики примененных материалов и методика испытаний. Всего было испытано четыре образца, у двух полость панели была заполнена жестким утеплителем из экструдированного пенополистирола. В ходе натурных испытаний на изгиб получены данные по величине воспринимаемой балками нагрузки и соответствующему прогибу в середине пролета элемента. Сделан вывод об удовлетворительной работе панелей. Улучшение свойств возможно путем назначения оптимального шага ребер жесткости и усиления плотности зажима верхней части стенки между деревянными элементами панели.

**Ключевые слова:** металлодеревянная панель, гибкая стенка, испытание на изгиб.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-5-13**

**ВВЕДЕНИЕ**

Согласно данным Росстата, в нашей стране продолжается рост количества жилых домов, вводимых в эксплуатацию индивидуальными застройщиками. При этом для частных домовладельцев остается актуальным вопрос выбора наиболее экономичных конструкций и материалов, обладающих при этом достаточными эксплуатационными свойствами. Опыт показывает, что перекрытия по деревянным балкам сохраняют свою актуальность и весьма часто применяются в индивидуальных домах в настоящее время.

Деревянные балки прямоугольного сечения из сплошного массива не слишком оптимальны с точки зрения материалоемкости, а составные деревянные балки

двутаврового сечения при меньших затратах древесины на изготовление сложны в производстве.

Применение балочных конструкций из материалов с различным модулем упругости позволяет снизить материалоемкость и в лучшей мере использовать свойства составляющих изделие материалов, что в конечном итоге позитивно сказывается на его стоимости [1]. В этой связи в теории и практике возведения деревянных конструкций нашли место разработки металлодеревянных балок, сочетающих пояса из дерева и стенки из стальных листов.

Одним из вариантов комбинированной металлодеревянной конструкции является панель, показанная на рис. 1.

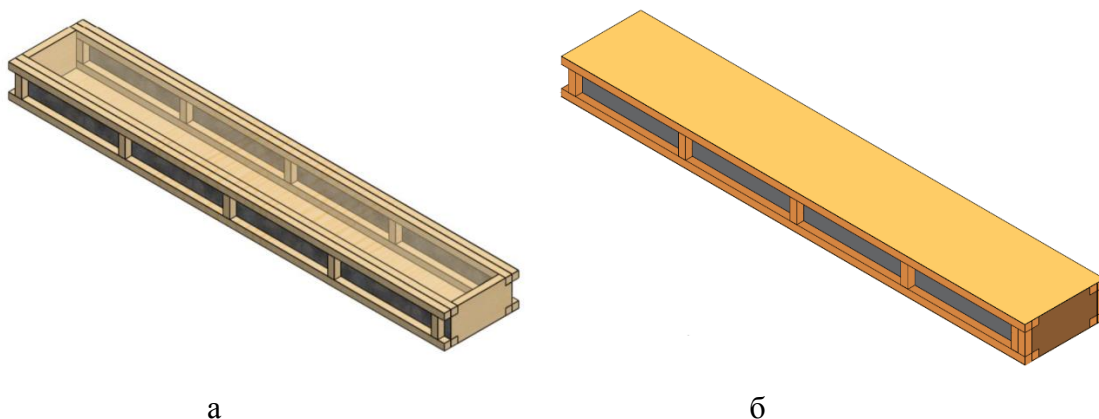


Рис. 1. Модель предлагаемой металлодеревянной панели:

а – без верхней фанерной накладки; б – внешний вид изделия в собранном виде

Предлагаемый элемент [2] состоит из двух балок двутаврового сечения, объединенных сверху и снизу фанерными накладками. Нижний и верхний пояса балок представлены спаренными деревянными брусками, а стенка, зажатая между брусками, выполнена из плоского стального оцинкованного листа. Для повышения устойчивости стенки она раскреплена деревянными ребрами жесткости. Деревянные элементы между собой и со стенкой соединены самонарезающими шурупами. Для повышения тепло- и звукоизоляционных свойств изделия внутрь него могут быть установлены плиты жесткого утеплителя. При наличии плотного контакта между утеплителем и стенками может быть достигнут некоторый эффект дополнительного раскрепления стенки от выпучивания при прогибе панели. В торцах панели устанавливаются элементы из цельной деревянной доски, воспринимающие перерезывающие усилия.

Аналогами конструкции являются металлодеревянные балки и панели, изготовленные с применением гофрированных листов в качестве стенки. Однако производство подобных элементов существенно сложнее технологически и предусматривает использование промышленного оборудования, что неблагоприятно сказывается на стоимости готового изделия. Балка с плоскими стенками может быть изготовлена непосредственно на строительной площадке рабочими с использованием обычных средств малой механизации.

Недостатком предлагаемой конструкции является низкая устойчивость плоской стенки, которая может быть повышена постановкой ребер с определенным шагом.

Актуальным является вопрос о прочностных и жесткостных параметрах панели предлагаемой конструкции. С целью их установления было проведено экспериментальное исследование четырех образцов на изгиб.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Испытания проводились на модельных образцах с номинальными размерами  $l \times b \times h = 2\,000 \times 300 \times 150$  мм (рис. 2).

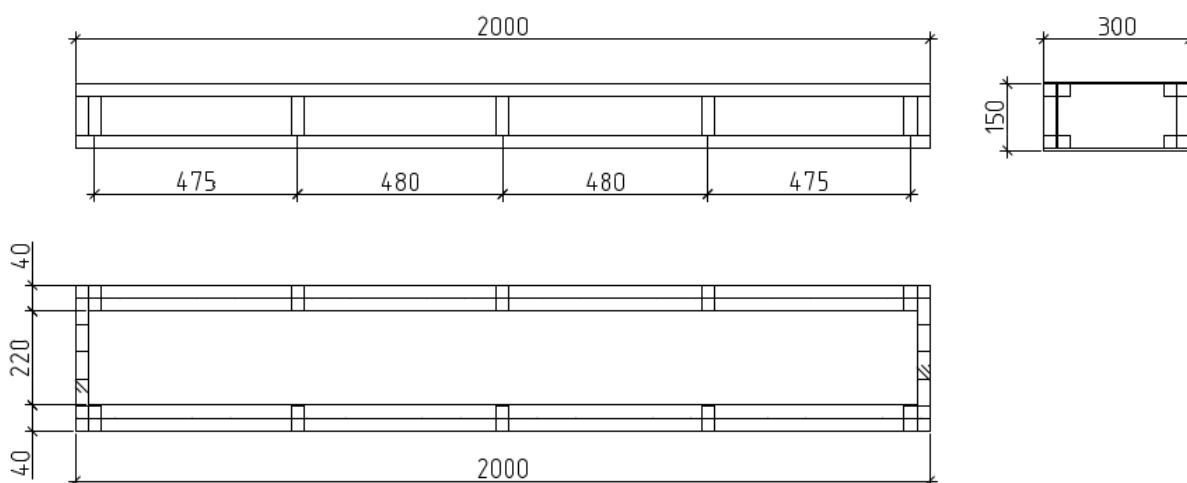


Рис. 2. Геометрические размеры образцов

Пояса двутавровых балочек были выполнены из брусков сечением  $20 \times 30$  мм из сосны второго сорта. Стенка из стального оцинкованного листа размерами  $0,5 \times 150 \times 2\,000$  мм устанавливалась между парой брусков, формирующих пояс, и плотно зажималась в требуемом положении самонарезающими шурупами, располагаемыми с шагом порядка 300 мм. По длине полученного элемента с шагом 480 мм также при помощи самонарезающих шурупов закреплялись ребра жесткости из двух брусков из сосны второго сорта сечением  $20 \times 30$  мм, располагаемых с обеих сторон от стенки. Далее пара полученных металлодеревянных двутавровых балочек объединялась в панель путем обшивки их сверху и снизу фанерными элементами толщиной 6 мм и шириной 300 мм и по торцам – досками размерами  $l \times b \times h = 300 \times 25 \times 150$  мм с прямоугольными вырезами по углам под пропуск поясов. Поскольку размеры листов применяемой фанеры были недостаточными для выполнения обшивки длиной 2 000 мм, то по длине балки устраивался стык, усиливаемый накладкой из той же фанеры.

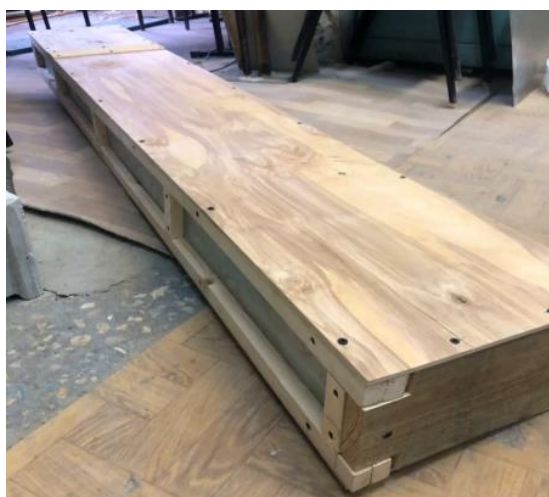
У двух из четырех образцов внутренняя полость панели была заполнена утеплителем из экструдированного пенополистирола (рис. 3).

Для выявления прочностных характеристик древесины были проведены стандартные испытания образцов-шпуньков и балочек на сжатие и изгиб. Среднее значение прочности древесины при изгибе, приведенное к стандартной влажности 12 %, составило 40,13 МПа, а при сжатии – 54,01 МПа. Полученные характеристики прочности при сжатии вполне укладываются в ожидаемые для древесины сосны [3]. Экспериментальная прочность примененной древесины при изгибе оказалась существенно ниже ожидаемой (порядка 73 МПа согласно [4]). Полученный результат может быть объяснен тем фактом, что в данном исследовании применялась древесина второго сорта,

содержащая относительно большое количество сучков. Согласно работе [4], дефекты древесины оказывают существенное влияние на ее прочность при растяжении и изгибе.



а



б

Рис. 3. Образцы панелей: а – заполнение полости образца панели жестким утеплителем в процессе ее изготовления; б – внешний вид готового образца

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Влажность древесины панелей в день проведения испытаний измерялась влагомером ZHM 125В и находилась в пределах от 11,4 до 11,7 %.

Образцы испытывались на изгиб при действии двух сосредоточенных нагрузок, расположенных в третьих частях пролета. Схема испытательной установки приведена на рис. 4.

Нагружение панелей производилось при помощи гидравлического домкрата. Величина приложенной нагрузки контролировалась при помощи динамометра системы Токаря на 5 тонн-силы. Прогиб панели измерялся в середине пролета при помощи прогибомера с ценой деления 0,1 мм.



Нагружение балок производилось ступенями величиной порядка 100 кг. Несущая способность балки считалась исчерпанной, когда прекращался рост воспринимаемой ею нагрузки.

Во всех случаях наблюдалась явно выраженная потеря устойчивости стенки панели в области ее примыкания к верхнему поясу элемента (рис. 5). В процессе нагружения панелей с полостью, заполненной утеплителем, периодически слышались хлопки, обусловленные ударом выпучившейся стенки о расположенный внутри утеплитель.

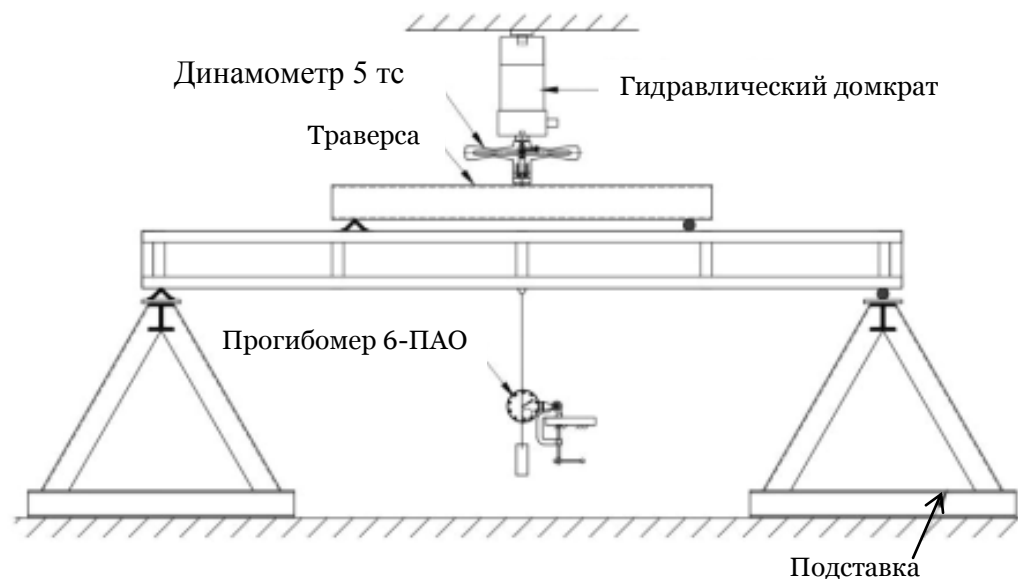


Рис. 4. Схема испытаний панелей на изгиб



Рис. 5. Характер потери устойчивости стенки панели

Следует отметить, что выпучивание стенки происходило значительно раньше в тех местах, где наблюдались неплотности примыкания поясов к стенке балки, связанные с несовершенством геометрии использованных брусков.

Результаты испытаний приведены в таблице, а кривые, показывающие зависимость прогиба от величины приложенной нагрузки, – на рис. 6.

Разрушающая нагрузка и максимальный прогиб образцов

Образец П-1		Образец П-2		Образец П-3У		Образец П-4У	
Нагрузка, кг	Прогиб, см	Нагрузка, кг	Прогиб, см	Нагрузка, кг	Прогиб, см	Нагрузка, кг	Прогиб, см
100	0,042	100	0,184	100	0,002	100	0,108
200	0,122	200	0,510	215	0,216	200	0,326
300	0,235	300	0,618	300	0,331	300	0,437
400	0,453	400	0,732	408	0,546	400	0,551
500	0,676	500	0,870	500	0,662	500	0,766
581	1,125	600	0,962	600	0,984	600	0,988
616	2,250	700	1,399	700	1,219	700	1,331
–	–	800	2,184	800	1,294	735	2,662
–	–	835	4,368	835	2,588	–	–

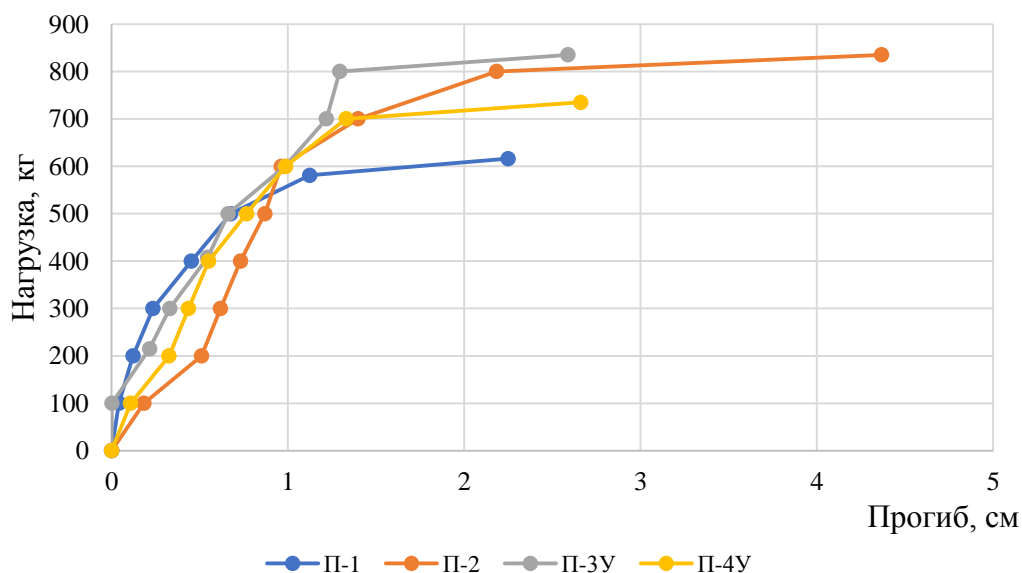


Рис. 6. Зависимости прогиба от приложенной нагрузки для испытанных образцов

В соответствии с данными таблицы и рис. 6 можно сделать вывод, что несущая способность балок с полостью, заполненной утеплителем, исчерпывается в среднем при нагрузке, которая на 7,6 % больше, чем у аналогичных полых балок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описана конструкция металлодеревянной панели с плоскими стенками из оцинкованного стального листа и полками из деревянных брусков и фанеры. Панель проста в изготовлении, при необходимости может быть выполнена в утепленном варианте.

С целью выявления прочностных и жесткостных характеристик панели были проведены натурные испытания четырех модельных образцов, два из которых были полыми, а два других были заполнены жестким утеплителем из экструдированного пенополистирола. Испытания показали удовлетворительную работу конструкции. Фактором, лимитирующим несущую способность панели, оказалась потеря устойчивости стенок. Несущая способность панелей с полостью, заполненной экструдированным пенополистиролом, оказалась в среднем на 7,6 % выше, чем у полых панелей.

При изготовлении конструкций особое внимание следует уделить качеству выполнения соединений на самонарезающих шурупах. В частности, шаг их установки следует назначать минимально допустимым в соответствии с нормами проектирования деревянных конструкций [5] для наиболее полного обжатия стенки брусками поясов и снижения податливости соединения.

Для выявления оптимального шага расстановки ребер жесткости по длине панели требуется проведение дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волик А.Р., Жидок А.С. Конструктивные решения и механика разрушения деревянных балок комбинированной конструкции // *Моделирование и механика конструкций*. 2016. № 4. С. 10.
2. Патент РФ № 98121271/20. *Металлодеревянная балка* / Погадаев И.К., Сухарев Ю.В., Иванов А.В.; Заявл. 26.11.1998. Оpubл. 16.05.1999. Бюл. № 14. 7 с.
3. Иванов В.А., Клименко В.З. Конструкции из дерева и пластмасс. Киев: Вища школа, Головное издательство. 1983. 279 с.
4. Иванов В.Ф. Конструкции из дерева и пластмасс. Л.: Издательство литературы по строительству. 1966. 352 с.
5. СП 64.13330.2017. Деревянные конструкции. Актуализированная редакция СНиП II-25-80 (с Изменениями № 1 и 2). Введ. 28.08.2017. М.: Стандартинформ. 2018. 101 с.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*ГАВРИЛЕНКО Алексей Владимирович* – старший преподаватель кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [GavrilenkoAV@tstu.tver.ru](mailto:GavrilenkoAV@tstu.tver.ru)

*БАРКАЯ Темур Рауфович* – канд. техн. наук, заведующий кафедрой конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [btrs@list.ru](mailto:btrs@list.ru)

*СИЗОВ Юрий Владимирович* – канд. техн. наук, доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [uvsizov1961@yandex.ru](mailto:uvsizov1961@yandex.ru)

*РОЧЕВА Екатерина Владиславовна* – инженер-проектировщик систем ВК, ООО «Промстройинжиниринг», Россия, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Дворцовый округ, ул. Караванная, д. 1, лит. А. E-mail: [Rocheva\\_97@mail.ru](mailto:Rocheva_97@mail.ru)

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

Гавриленко А.В., Баркая Т.Р., Сизов Ю.В., Рочева Е.В. Испытания на изгиб металлодеревянной панели с плоскими стенками из оцинкованного листа с деревянными ребрами жесткости // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 5–13.

**BENDING TEST OF A METAL-WOOD PANEL WITH FLAT GALVANIZED SHEET WALLS STIFFENED BY WOODEN RIBS**

*A.V. Gavrilenko<sup>1</sup>, T.R. Barkaya<sup>1</sup>, U.V. Sizov<sup>1</sup>, E.V. Rocheva<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Tver State Technical University (Tver)*

<sup>2</sup>*LLC «Promstroyengineering» (St. Petersburg)*

**Abstract.** In this paper there is description of a metal-wood panel with thin flat steel walls stiffened by timber ribs. It is noted that production ease of proposed panel is its advantage whereas difficulties are connected with choosing of optimal ribs spacing and implementation of a tight joint of the walls to timber elements of flanges. Description of specimens, materials characteristics and test method are given. Four specimens were tested. Two of them were hollow and other two had extruded polystyrene foam filling in its cavity. Bearing capacity and load-deflection behavior were revealed during the bending test. Conclusion is made that beams perform well under load. Further improving of the proposed construction could be achieved by choosing of optimal stiffening ribs spacing and tightening of contact between top part of the walls and timber elements of the upper flange.

**Keywords:** metal-wood panel, flexible wall, bending test.

**REFERENCES**

1. Volik A.R., Jidok A.S. Structural solutions and fracture mechanics of wooden beams with combined structure. *Modelirovanie i mehanika konstrukciy*. 2016. № 4, pp. 10. (In Russian).
2. Patent RF 98121271/20. *Metalloderevyannaya balka* [Metal-wood beam]. Pogadaev I.K., Suharev U.V., Ivanov A.V. Declared 26.11.1998. Published 16.05.1999. Bulletin No. 14. 7 p. (In Russian).
3. Ivanov V.A., Klimenko V.Z. *Konstrukcii iz dereva i plastmass* [Wood and plastics constructions]. Kiev: Visha shkola. Golovnoe izdatel'stvo. 1983. 279 p.
4. Ivanov V.F. *Konstrukcii iz dereva i plastmass* [Wood and plastics constructions]. Leningrad: Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu. 1966. 352 p.
5. SP 64.13330.2017. Timber structures. Introduced 28.08.2017. Moscow: Standartinform. 2018. 101 p. (In Russian).

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*GAVRILENKO Alexey Vladimirovich* – Senior Lecturer of the Department of Structures and Constructions, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *GavrilenkoAV@tstu.tver.ru*

*BARLAYA Temur Raufovich* – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *btrs@list.ru*

*SIZOV Yuri Vladimirovich* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *uvsizov1961@yandex.ru*

*ROCHEVA Ekaterina Vladislavovna* – Design Engineer for Water Supply and Sanitation Systems, Ltd «Promstroyengineering», b. 1A, Karavannaya St, Municipal District «Palace District», Saint-Petersburg, Russia. E-mail: *Rocheva\_97@mail.ru*

### CITATION FOR AN ARTICLE

Gavrilenko A.V., Barkaya T.R., Sizov U.V., Rocheva E.V. Bending test of a metal-wood panel with flat galvanized sheet walls stiffened by wooden ribs // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 1 (13), pp. 5–13.

УДК 691.587

## СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ РЕЗЕРВНОЙ ПОРИСТОСТИ В БЕТОНЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ

*А.С. Джабаров, В.В. Белов*

*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Джабаров А.С., Белов В.В., 2022

**Аннотация.** Долговечность бетона зависит от ряда факторов, в числе которых морозостойкость и проницаемость. В статье рассматриваются способы улучшения такой важной характеристики бетона, как морозостойкость (способность выдерживать попеременное замораживание и оттаивание в насыщенном водой (раствором) состоянии без образования дефектов). Повышение морозостойкости бетона осуществляется посредством введения в состав бетонной смеси воздухововлекающих и пуццолановых добавок, алюмосиликатных микросфер. Во многих рассмотренных работах отмечается, что суперпластификатор, применяемый совместно с вышеперечисленными добавками, улучшает их воздействие на цементный камень и бетон. В данной работе более подробно рассмотрены воздействие алюмосиликатных полых микросфер на структурообразование в цементном камне и механизм повышения морозостойкости с их помощью.

**Ключевые слова:** алюмосиликатные полые микросферы, морозостойкость, механохимическая активация, суперпластификатор, добавка, резервная пористость, прочность, плотность.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-13-22**

### ВВЕДЕНИЕ

В условиях атмосферного воздействия разрушение бетона происходит в основном из-за морозной деструкции, в особенности на местах переменного уровня воды [1]. Сопротивление бетона морозной деструкции способствует продлению его срока службы.

«Морозный» износ бетонов можно связать с последствиями от деструкции материала как без образования, так и с образованием криофазы. Разрушение под воздействием низких температур происходит из-за развития напряжений в твердой фазе материала при замерзании воды в порах.

В микромасштабе морозное разрушение является результатом следующих процессов:

термодеструкции – многократного циклического нагревания и охлаждения при влиянии различного коэффициента линейного расширения составляющих бетона;

деструкции, определяемой влиянием различий коэффициентов температурного деформирования составляющих системы «лед – твердая фаза» в результате многократного охлаждения и нагревания;

адсорбционного понижения прочности;

деструкции вследствие химической коррозии;

деструкции в результате появления внутри давления (кристаллизация в лед).

Морозное разрушение в макромасштабе включает в себя:

послойную термодеструкцию материала (десквамацию) за счет неравномерного теплового поля в сечении;

послойную деструкцию от сегрегативного ледообразования [2].

Вопрос повышения морозостойкости бетонных и железобетонных конструкций и изделий на сегодняшний день является актуальным. Бетон с улучшенной морозостойкостью требует комплексного подхода при разработке состава.

Целью работы являлось изучение способов повышения морозостойкости бетона.

### **СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ БЕТОНА**

Бетонные и железобетонные сооружения во многих регионах Российской Федерации и в странах, где преобладают морозы, нуждаются в высокой непроницаемости, коррозионной стойкости и морозостойкости. Особенно это относится к территории Крайнего Севера с суровым климатом, где бетонные изделия и конструкции подвергаются 400–600 циклам замораживания и оттаивания в год [3].

Одним из основных параметров для выдерживания различных изменений окружающей среды является структура внутренних пор бетона, а определяющим показателем морозостойкости бетонов – соотношение объема интегральных (открытых) и условно-замкнутых пор, т. е. чем больше это соотношение, тем выше морозостойкость у бетона. Например, при водопоглощении бетона при циклическом замораживании образуются капиллярные поры вследствие кристаллизации гелевидных фаз. Образовавшаяся капиллярная пористость увеличивает содержание льда при охлаждении, формируются макрокапиллярные поры [4]. Капиллярные поры в структуре бетона являются дефектом, негативно влияющим на его свойства, особенно на коррозионную стойкость и морозостойкость. Такая пористость обычно образуется вследствие увеличения водоцементного отношения бетонной смеси [5].

#### ***Воздухововлекающие добавки***

Обеспечение морозостойкости бетона в настоящее время связано в основном с воздухововлечением с помощью добавок, которые создают в бетоне систему условно-замкнутых пор. Механизм действия порообразующих и воздухововлекающих добавок в структуре бетона является достаточно сложным процессом. В статье [6] исследователи считают, что для марки по морозостойкости F<sub>2300</sub> необходимо обеспечить прочность

бетона свыше 40 МПа с обязательным применением воздухововлекающей добавки. С введением воздухововлекающих и пластифицирующих добавок и с повышением морозостойкости улучшается качество бетона.

Согласно статье [7], для воздухововлечения в высококачественных мелкозернистых бетонах необходимо использовать такие добавки, которые обеспечили бы образование воздушных пузырьков наименьшей крупности. Такие поры имеют большую удельную поверхность на границе раздела фаз «воздух – жидкость», которая энергетически и химически активно воздействует на процесс гидратации в объеме поризованных смесей.

При затворении бетона водой введенные в состав добавки начинают поглощать влагу и образовывать поры, заполненные водой. В дальнейшем в процессе гидратации цементного камня часть воды испаряется, часть переходит в связанное состояние, а также ее может не хватать для полной гидратации цемента. Вода, поглощенная добавкой, в этом случае будет служить источником подпитки, а освободившиеся от этой воды поры будут условно-замкнутыми, т. е. могут служить как резервные поры для повышения морозостойкости изделий из бетона [8].

В качестве подпитывающей добавки применяются алюмосиликатные полые микросферы, минеральные наполнители. В статье [9] применяются алюмосиликатные полые микросферы в качестве носителей части воды затворения, которая поглощается внутрь микросфер физически и расходуется при необходимости в более поздние сроки твердения цементного камня для гидратации непрореагировавших частиц цемента. Полная реакция таких частиц дает плотную структуру бетона, которая лучше сопротивляется морозным воздействиям. Чтобы внутренний объем микросфер беспрепятственно заполнялся водой, исследователи [9] добивались обнажения (перфорирования) оболочек микросфер с помощью химического травления. Вода, проникая через эти наноразмерные отверстия (рис. 1), способна задерживаться внутри полых микросфер.

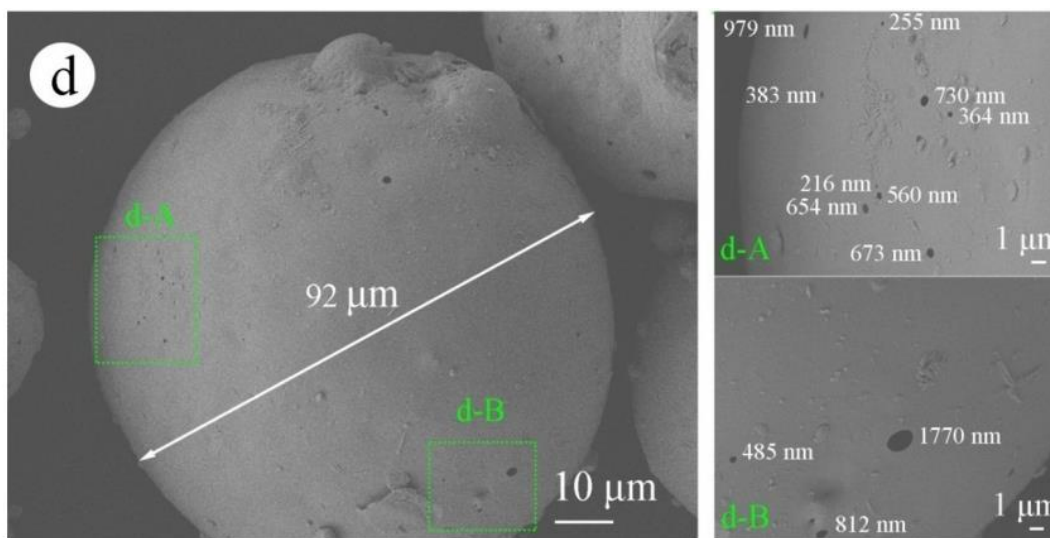


Рис. 1. Перфорированная ценосфера, где диаметры пор были отмечены локально [9]

У воздухововлекающих добавок, помимо положительного, есть и побочный эффект – небольшая пластификация смеси. Вовлечение воздуха сверх нормы может ухудшать, а в некоторых случаях улучшать свойства бетона. Ухудшение свойств

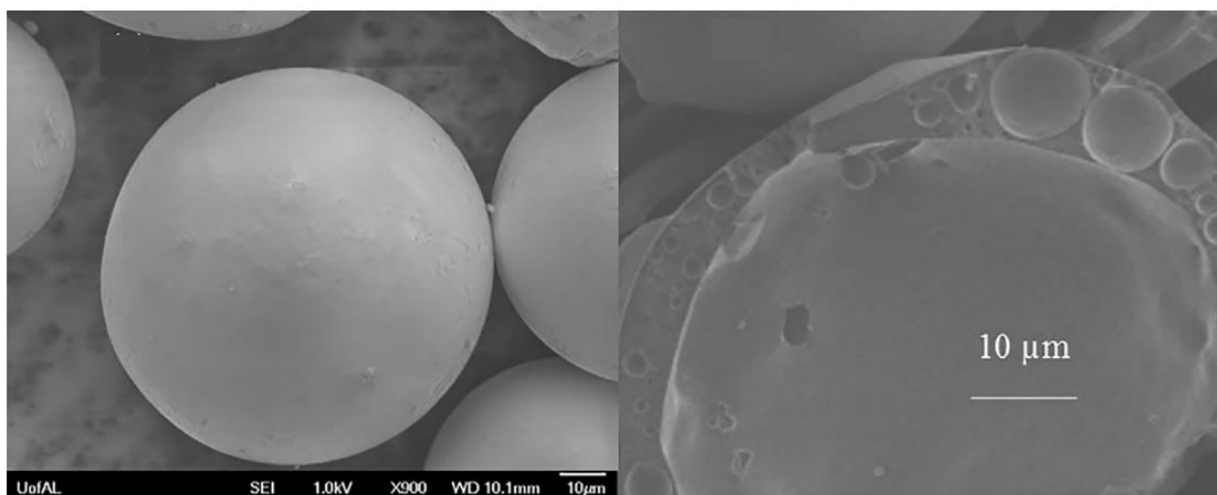
проявляется в снижении прочности при сжатии и изгибе, из-за этого воздухововлечение ограничивают по объему в бетонной смеси и оптимальным количеством считают 4–7 %. Воздух, вовлеченный в количестве 6 % в бетоне, способствует снижению прочности при сжатии на 36 %, а при изгибе на 18 % [10].

#### *Алюмосиликатные полые микросферы*

Помимо использования алюмосиликатных микросфер в лакокрасочных изделиях, в нефтегазовой отрасли и при производстве огнеупоров, их также применяют в качестве наполнителей как в легких, так и в тяжелых бетонах. В бетонах микросферы могут улучшить зерновой состав смеси, занимая свободные промежутки между зернами заполнителей и наполнителя, а также образовывать резервные поры, впитывать и отдавать часть воды затворения, как было описано ранее.

В статье [11] применяются алюмосиликатные полые микросферы в качестве демпфирующих добавок, которые способны снижать концентрацию напряжений на границе раздела фаз, что способствует торможению роста трещин в бетоне. Кроме того, в указанной статье использование данной добавки нацелено на повышение морозостойкости бетона. Повышение морозостойкости происходит за счет наличия микродефектов на стенках микросфер, как и в [9], которые способны пропускать воду под давлением в полое пространство и выступают в качестве резервных пор. В итоге испытаний выявлено, что бетонные образцы с алюмосиликатными полыми микросферами обладали морозостойкостью в 2–2,5 раза больше, чем образцы без них.

Алюмосиликатные полые микросферы (рис. 2) правильнее использовать в бетоне совместно с нанокремнеземом и суперпластификатором или гиперпластификатором, чем без них.



а

б

Рис. 2. Микроструктура ценосфер при наблюдении в сканирующий электронный микроскоп:  
а – ценосфера с непроницаемой оболочкой;  
б – пористая оболочка ценосферы [9]



Применение 10 % алюмосиликатных микросфер и 10 % нанокремнезема от массы микросфер может обеспечить наиболее оптимальную плотность и прочность бетона. Суперпластификатор в сочетании с микросферами и нанокремнеземом снижает силы аутогезии, что не дает частицам агломерироваться [12].

Так, большая часть оболочки микросфер будет взаимодействовать с продуктами гидратации цемента и нанокремнеземом и образовывать кристаллические структуры (гидросиликаты кальция в более поздние сроки), снижая количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 3а) [13–15]. Без добавления нанокремнезема на границе раздела фаз образуются пластинчатые кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и игольчатые кристаллы этtringита (рис. 3б). В статье [16] отмечается, что микросферы полностью преобразовываются примерно за два года, создавая на месте стенок микросфер новообразования с частичным сохранением полый формы (резервная пористость сохраняется) (рис. 3а). Вода при кристаллизации может вдавливаясь в эти резервные поры, не нанося при этом вреда самому бетону. Следовательно, с увеличением количества гидросиликатов кальция в структуре повышаются плотность и морозостойкость бетона.

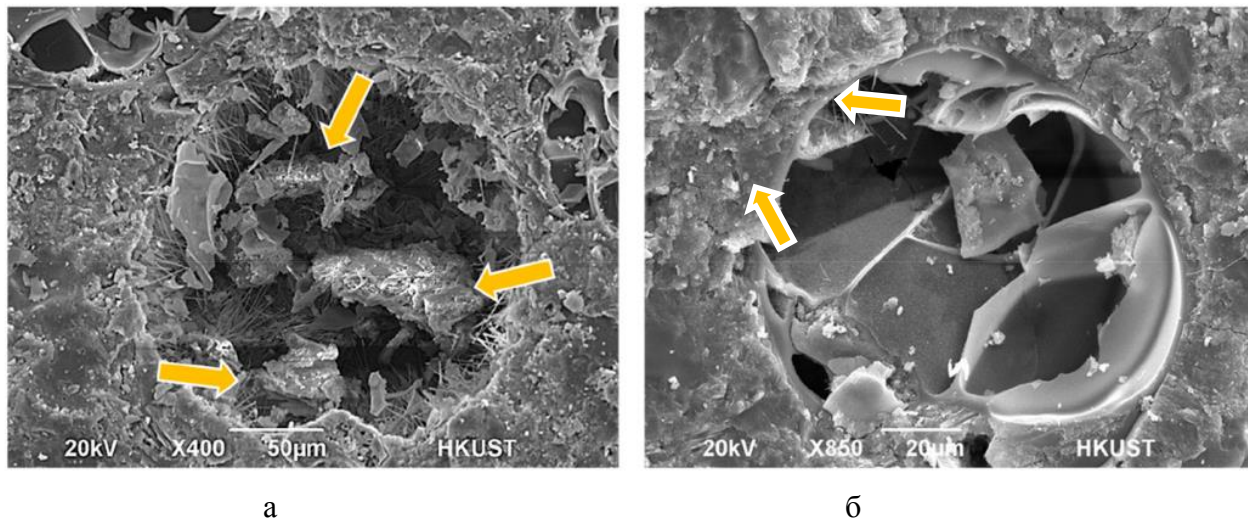


Рис. 3. Поведение алюмосиликатных микросфер в цементном тесте:  
а – с содержанием нанокремнезема; б – без нанокремнезема [12]

Малозначительным недостатком алюмосиликатных микросфер в составе бетона является снижение его прочности на 5,2 % по сравнению с бездобавочным бетоном. Добавление микросфер в количестве 10–15 % от объема заполнителя создает в мелкозернистом бетоне необходимое количество резервных пор (4–7 %), обеспечивающее повышение морозостойкости в 2,5 раза [11]. Компенсировать потерю прочности (5,2 %) можно за счет введения оптимального количества нанокремнезема.

Сами микросферы имеют прочность в зависимости от размера от 4,3 до 10,0 МПа. Микросферы с большим средним размером имеют прочность ниже, чем микросферы, размеры которых меньше. Прочность микросфер достаточно высока, чтобы выдержать перемешивание в составе бетонной смеси и транспортирование [17].

При укладывании (виброуплотнении) бетонной смеси с алюмосиликатными микросферами в составе возникает вопрос: не будут ли микросферы всплывать на поверхность во время уплотнения бетонной смеси (виброуплотнения)? Приведа аналогию

с воздушными пузырьками, можно сказать, что скорость всплывания воздушных пузырьков из уплотняемой смеси увеличивается при их больших размерах и снижении вязкости. Можно ориентироваться на закон Стокса: скорость всплывания воздушного пузырька пропорциональна квадрату его радиуса и обратно пропорциональна вязкости смеси. Таким образом, для среднего размера алюмосиликатных микросфер примерная скорость всплывания будет рассчитана по формуле

$$v = \frac{2 r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{9 \mu}, \text{ м/с,}$$

где  $v$  – установившаяся скорость частиц (частица движется вниз, если  $\rho_p > \rho_f$ , и вверх, если  $\rho_p < \rho_f$ ), м/с;  $r$  – радиус частицы, м;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\rho_p$  – плотность частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_f$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости, Па·с [18]. Примерная скорость движения микросфер с диаметром 50 мкм равна  $4 \cdot 10^{-6}$  м/с, т. е. за 60 с виброуплотнения микросфера может переместиться на  $0,24 \cdot 10^{-3}$  м.

Наравне с воздухововлекающими добавками и алюмосиликатными полыми микросферами, повышающими морозостойкость, в статье [9] предложены пенокерамические сферические гранулы, которые имеют в своей структуре условно-замкнутые поры. Применяемые пенокерамические сферические гранулы отличаются от алюмосиликатных микросфер как химическим составом, так и физико-механическими характеристиками. Однако процесс образования резервной пористости аналогичен образованию при применении алюмосиликатных микросфер. Пенокерамические гранулы также способствуют получению бетона с морозостойкостью более F300.

#### ***Пуццолановые добавки***

При проектировании состава бетона вид цемента назначается в зависимости от требуемой марки по морозостойкости. При марке по морозостойкости F<sub>1</sub>300 (F<sub>2</sub>100) и выше необходимо назначать вид цемента, соответствующий требованиям, с содержанием трехкальциевого алюмината (С<sub>3</sub>А) не более 7 % и минеральных добавок в виде шлака не более 15 %. Расход цемента назначается в зависимости от степени агрессивного воздействия на бетон и применяется не менее 300 кг/м<sup>3</sup> [6].

Содержание в составе бетона суперпластификатора СП-1 и добавки АСЕ (добавка на основе эфиров поликарбоксилатов) в статье [4] позволило получить бетон с морозостойкостью F150. Только за счет добавления пуццолановой добавки с СП-1 можно получить F<sub>2</sub>300, а с АСЕ свыше F<sub>2</sub>500. Причиной этому является формирование гелеобразных гидратных фаз повышенной стабильности, связанной с взаимодействием АСЕ, гидроксида кальция и дальнейшим образованием гелеобразных фаз.

Установлено, что шлаки и известняк с высокой удельной поверхностью способны также положительно воздействовать на морозостойкость бетона [17].

Еще одним способом повышения морозостойкости бетонов является снижение проницаемости посредством механохимической активации частиц портландцемента до наноразмера. Данная характеристика играет большую роль в получении бетонов высокого качества с прочностью до 200 МПа, морозостойкостью до F2000 и водонепроницаемостью до W50 [1, 9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повысить морозостойкость бетона можно несколькими способами: введением воздухововлекающих добавок, введением в состав бетонной смеси алюмосиликатных полых микросфер, введением пенокерамических сферических гранул, механохимической активацией вяжущего вещества. Наиболее доступным, удобным и менее трудозатратным способом является добавление в состав бетонной смеси алюмосиликатных полых микросфер.

Установлено, что алюмосиликатные полые микросферы лучше проявляют себя при совместном использовании с нанокремнеземом и суперпластификатором или гиперпластификатором. Процесс повышения морозостойкости бетона заключается в том, что на месте оболочек микросфер образуются новые структуры, через которые вода при кристаллизации способна вдавливаясь под давлением в полое пространство, тем самым не нанося вреда структуре бетона.

Преимуществами использования алюмосиликатных полых микросфер является простота технологических операций, сохраняемость фиксированного количества пористости при перемешивании и транспортировании бетонной смеси за счет высокой прочности микросфер. Помимо этого, микросферы равномерно распределяются по всему объему бетона, что не затрудняет технологию производства бетонной смеси.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несветаило В.М. Многофункциональные бетоны нового поколения // *Технологии бетонов*. 2018. № 11-12. С. 46–49.
2. Чернышов Е.М. Морозная деструкция бетона. Часть 1. Механизм, критериальные условия управления // *Строительные материалы*. 2017. № 9. С. 40–46.
3. Усачев И.Н. Антикоррозионная защита гидротехнических сооружений на арктическом шельфе // *Безопасность энергетических сооружений*. 2016. № 1 (21). С. 96–111.
4. Шулдяков К.В., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я. Высокоморозостойкий бетон без воздухововлечения // *Строительные материалы*. 2020. № 6. С. 18–26. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-781-6-18-26>.
5. Шулдяков К.В., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я. Структурный фактор долговечности бетона // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура»*. 2020. Т. 20. № 1. С. 46–51.
6. Бруссер М.И., Подмазова С.А. Проектирование составов тяжелого и мелкозернистого бетона. Пути развития // *Бетон и железобетон*. 2021. № 2 (604). С. 3–7.
7. Черноусенко Г.И. О свойствах мелкозернистых поризованных бетонов // *Технологии бетонов*. 2019. № 5-6. С. 13–15.
8. Добщиц Л.М., Николаева А.А. Повышение стойкости бетонов к действию окружающей среды // *Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Материалы. Конструкции. Технологии*. 2019. № 3 (11). С. 18–27. DOI: 10.25686/2542-114X.2019.3.18.
9. Peiyuan Chen, Jialai Wang, Fengjuan Liu, Xin Qian, Ying Xu, Jin Li. Converting hollow fly ash into admixture carrier for concrete // *Construction and Building Materials*. 2018. № 159. P. 431–439.
10. Корсун А.М., Батяновский Э.И. К вопросу повышения морозостойкости цементного бетона за счет искусственно создаваемой пористости. *Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: электронный сборник статей II Международной научной конференции*. Новополюк. 2020. С. 246–255.

11. Ефимов Б.А. Морозостойкость тяжелых и мелкозернистых бетонов с добавкой полых алюмосиликатных микросфер // *Перспективы науки*. 2017. № 6 (93). С. 40–45.
12. Asad Hanif, Pavithra Parthasarathy, Hongyan Ma, Tianyuan Fan, Zongjin Li. Properties improvement of fly ash cenosphere modified cement pastes using nano silica // *Cement and Composites*. 2017. № 81. P. 35–48.
13. Патент РФ 2609784. *Состав смеси высокопрочного бетона* / Солдатова Н.И., Баранов И.М., Горбаш Д.В., Горожанкин И.Н., Юсупов Р.К.; Заявл. 23.06.2015. Опубл. 03.02.2017. Бюл. № 4.
14. Чумаков А.А., Яценко Е.А., Голованова С.П., Булгаков А.Г., Хольшемахер К. Прочность и морозостойкость специальных автодорожных бетонов // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2019. № 2. С. 55–59.
15. Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // *Строительные материалы*. 2017. № 1-2. С. 62–67.
16. Vanessa Rheinheimer, Yunpeng Wu, Tao Wu, Kemal Celik, Junyan Wang, Laura De Lorenzis, Peter Wriggers, Min-Hong Zhang, Paulo J.M. Monteiro. Multi-scale study of high-strength low-thermal-conductivity cement composites containing cenospheres // *Cement and Concrete Composites*. 2017. № 80. P. 91–103.
17. Корчунов И.В., Потапова Е.Н. Разрушение цемента и бетона под действием хлоридов в условиях переменного замораживания и оттаивания // *Сухие строительные смеси*. 2020. № 3. С. 61–68.
18. Зоткин А.Г. Формирование воздушной пористости в мелкозернистом бетоне // *Технологии бетонов*. 2019. № 1-2. С. 20–24.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*ДЖАБАРОВ Амирджон Султонджонович* – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [volnik\\_amir@mail.ru](mailto:volnik_amir@mail.ru)

*БЕЛОВ Владимир Владимирович* – советник РААСН, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [vladim-bel@yandex.ru](mailto:vladim-bel@yandex.ru)

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Джабаров А.С., Белов В.В. Способы создания резервной пористости в бетоне для улучшения морозостойкости // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2022. № 1 (13). С. 13–22.

**WAYS TO CREATE RESERVE POROSITY IN CONCRETE  
TO INCREASE FROST RESISTANCE**

*A.S. Dzhabarov, V.V. Belov*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The durability of concrete depends on a number of factors, in particular its frost resistance and permeability. The article discusses ways to improve such an important characteristic of concrete as frost resistance (the ability to withstand alternating freezing and thawing in a water-saturated (solution) state without the formation of defects). Increasing the frost resistance of concrete is carried out by introducing air-entrapping and pozzolan additives, aluminosilicate microspheres into the concrete mixture. In many of the works reviewed, it is noted that the superplasticizer used in conjunction with the above additives improves their effect on cement stone and concrete. In this paper, the effect of aluminosilicate hollow microspheres on structure formation in cement stone and the mechanism of increasing frost resistance with their help is considered in more detail.

**Keywords:** hollow aluminosilicate microspheres, frost resistance, mechanochemical activation, superplasticizer, additive, reserve porosity, strength, density.

**REFERENCES**

1. Nesvetailo V.M. Multifunctional concretes of a new generation. *Technologii betonov*. 2018. No. 11-12, pp. 46–49. (In Russian).
2. Chernyshov E.M. Frosty destruction of concrete. Part 1. Mechanism, criterial conditions of management. *Stoitel'nye materialy*. 2017. No. 9, pp. 40–46. (In Russian).
3. Usachev I.N. Anticorrosive protection of hydraulic structures on the Arctic shelf. *Bezopastnost' energeticheskikh sooruzheniy*. 2016. No. 1 (21), pp. 96–111. (In Russian).
4. Shuldyakov K.V., Trofimov B.Ya., Kramar L.Ya. High-frost-resistant concrete without air entrainment. *Stoitel'nye materialy*. 2020. No. 6, pp. 18–26. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-781-6-18-26>. (In Russian).
5. Shuldyakov K.V., Trofimov B.Ya., Kramar L.Ya. Structural factor of concrete durability. *Vestnik YuUrGU. Seriya «Stroitel'stvo i arhitektura»*. 2020. Vol. 20. No. 1, pp. 46–51. (In Russian).
6. Brusser M.I., Podmazova S.A. Design of compositions of heavy and fine-grained concrete. Development ways. *Beton i zhelezobeton*. 2021. No. 2 (604), pp. 3–7. (In Russian).
7. Chernousenko G.I. On the properties of fine-grained porous concretes. *Technologii betonov*. 2019. No. 5-6, pp. 13–15. (In Russian).
8. Dobschits L.M., Nikolaeva A.A. Increasing the resistance of concrete to the environment. *Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta. Ser.: Materialy. Konstrukzii. Technologii*. 2019. No. 3 (11), pp. 18–27. DOI: 10.25686/2542-114X.2019.3.18. (In Russian).
9. Peiyuan Chen, Jialai Wang, Fengjuan Liu, Xin Qian, Ying Xu, Jin Li. Converting hollow fly ash into admixture carrier for concrete. *Construction and Building Materials*. 2018. No. 159, pp. 431–439.
10. Korsun A.M., Batyanovskiy E.I. On the issue of increasing the frost resistance of cement concrete due to artificially created. *Architectural and Construction Complex: Problems,*

*Prospects, Innovations: Electronic Collection of Articles of the II International Scientific Conference.* Novopolotsk. 2020, pp. 246–255. (In Russian).

11. Efimov B.A. Frost resistance of heavy and fine-grained concrete with the addition of hollow aluminosilicate microspheres. *Perspektivy nauki.* 2017. № 6 (93), pp. 40–45. (In Russian).

12. Asad Hanif, Pavithra Parthasarathy, Hongyan Ma, Tianyuan Fan, Zongjin Li. Properties improvement of fly ash cenosphere modified cement pastes using nano silica. *Cement and Composites.* 2017. No. 81, pp. 35–48.

13. Patent RF 2609784. *Sostav smesi visokoprochnogo betona* [The composition of the mixture of high-strength concrete]. Soldatova N.I., Baranov I.M., Gorbash D.V., Gorozhankin I.N., Yusupov R.K.; Declared 23.06.2015. Published 03.02.2017. Bulletin No. 4. (In Russian).

14. Chumakov A.A., Yatsenko E.A., Golovanova S.P., Bulgakov A.G., Holshemacher K. Strength and frost resistance of special road concretes. *Izvestiya vusov. Severo-Kavkazskiy region. Tehnicheskiye nauki.* 2019. No. 2, pp. 55–59. (In Russian).

15. Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V. On the use of complex additives in new generation concretes. *Stoitel'nye materialy.* 2017. No. 1-2, pp. 62–67. (In Russian).

16. Vanessa Rheinheimer, Yunpeng Wu, Tao Wu, Kemal Celik, Junyan Wang, Laura De Lorenzis, Peter Wriggers, Min-Hong Zhang, Paulo J.M. Monteiro. Multi-scale study of high-strength low-thermal-conductivity cement composites containing cenospheres. *Cement and Concrete Composites.* 2017. No. 80, pp. 91–103.

17. Korchunov I.V., Potapova E.N. Destruction of cement and concrete under the action of chlorides in conditions of alternating freezing and thawing. *Suhie stroitel'nii smesy.* 2020. No. 3, pp. 61–68. (In Russian).

18. Zotkin A.G. Formation of air porosity in fine-grained concrete. *Tekhnologii betonov.* 2019. No. 1-2, pp. 20–24. (In Russian).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*DZHABAROV Amirdzhon Sultondzhonovich* – Postgraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [volnik\\_amir@mail.ru](mailto:volnik_amir@mail.ru)

*BELOV Vladimir Vladimirovich* – Adviser of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [vladim-bel@yandex.ru](mailto:vladim-bel@yandex.ru)

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Dzhabarov A.S., Belov V.V. Ways to create reserve porosity in concrete to increase frost resistance // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 1 (13), pp. 13–22.

УДК 691.32

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА ПРИ ДВУХОСНОМ СЖАТИИ***С.Н. Маклакова, М.А. Галкина, В.Н. Бровкин**Костромская государственная сельскохозяйственная академия  
(п. Караваново, Костромская область)*© Маклакова С.Н., Галкина М.А.,  
Бровкин В.Н., 2022

**Аннотация.** Основной задачей настоящего исследования являлось установление критериев количественной оценки прочности и деформативности бетона. Вследствие этого особое внимание было уделено фиксации разрушающего усилия, измерениям предельного линейного перемещения (для вычисления деформаций и величины деформационного критерия) и поддерживающего усилия.

**Ключевые слова:** бетон, железобетон, деформация, усадка бетона, площадь, поперечное сечение.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-23-28**

При обычных условиях бетон является хрупким материалом, вследствие этого получаемые предельные линейные перемещения невелики и точность измерений принимают с погрешностью 0,05 от номинального размера. При затвердении бетона происходит усадка от 0,5 до 1 % (величина колеблется в зависимости от размера зерен заполнителя). Усадка бетона при твердении обычно равна 0,2–0,4 мм/м, поэтому на 100 мм образца усадка составляет в среднем около 0,03 мм, что по деформации в абсолютных единицах равно 0,0003.

По сравнению с предельной линейной деформацией бетона при сжатии, равной 0,002, полученная величина отличается на порядок, однако в отдельных случаях имеются исключения. Коэффициент усадки изменяется в зависимости от класса бетона и влажности окружающей среды. При твердении в воздушной среде, как правило, происходит усадка; при твердении в условиях избытка воды вероятно набухание. Принимая во внимание изложенное, вычислим погрешность, с которой надо определять линейный размер образца. Согласно дифференциальному методу определения погрешности вычислений по произвольной формуле, для площади поперечного сечения кубического образца погрешность будет определяться в виде [1]

$$F = a^2,$$

где  $a$  – размер поперечного сечения.

Тогда относительная погрешность

$$\Delta F / F = 2\Delta a / a,$$

т. е. ошибка в определении площади поперечного сечения в 2 раза больше ошибки определения линейного размера. Иначе говоря, если линейный размер измерен с точностью до 0,05 мм, то площадь не может быть вычислена с точностью меньшей, чем

0,1 мм<sup>2</sup>. При абсолютной величине площади в 100 мм<sup>2</sup> ошибка ее определения не превышает 0,1 %. Такая точность вполне приемлема, поэтому измерения исходных линейных размеров выполняли штангенциркулем с ценой деления 0,05 мм. Расчет величины усилия, разрушающего образец, выполняли по шкале силоизмерителя испытательного пресса, цена деления которого при шкале А равна 50,0 Н и не превышает 1 % от измеряемой максимальной нагрузки. Таким образом, все основные требования были выполнены, результаты испытаний приведены в таблице.

Результаты испытаний образцов из бетона В15

Класс бетона	Фракция заполнителя (песка), мм	Размеры образца $a \times b$ , мм	Площадь образца $S$ , см <sup>2</sup>	Высота образца $H$ , мм	Разрушающая нагрузка, кН	Класс бетона (заполнитель – песок)
В15	2,5	101×100	101	100	1 968	98
		100×100,5	105	99,5	2 022	99
		101×100	101	100	1 985	99
		99×99	98,01	99	1 994	98
		99×99,5	98,5	100,5	2 111	98
		99×99	98,01	99,8	2 055	99,5
<b>Среднее значение</b>		–	–	–	<b>2 022</b>	–
В15	1,25	99×97	96,03	102	1 956	97,5
		100×99	99	102	1 988	99,5
		99×99	98,01	100	1 996	97
		100×99	99	101	2 005	99
		99×99	98,01	102	1 971	99
		100×99,7	99,7	101	1 985	99,5
<b>Среднее значение</b>		–	–	–	<b>1 983</b>	–
В15	0,63	100×100,5	105	99,8	1 969	99
		99×99	98,01	101	1 995	99
		99×98	97,02	100	1 971	98
		99×99,5	98,5	100	1 979	97
		99×100	99	101	1 982	98
		99×99	98,01	101	1 969	99,5
<b>Среднее значение</b>		–	–	–	<b>1 977</b>	–

Как следует из таблицы, высота образцов с большим размером заполнителя была менее стабильна (имели место пустоты около зерен крупного заполнителя). Внешний вид разрушенных образцов приведен на рисунке.





а



б



в

Внешний вид образцов из бетона класса В15, разрушенных при испытаниях  
в условиях двухосного сжатия с граничным трением:  
а – образец с зерном 2,5 мм; б – образец с зерном 1,25 мм;  
в – образец с зерном 0,63 мм

Указанное явление может быть связано с неполным («точечным») контактом плиты испытательного пресса с выступающими (после усадки цементного камня) частями зерен крупного заполнителя. Несмотря на влияние перечисленных факторов, предельная деформация бетона В15 при различных размерах заполнителя колебалась в среднем около 1,5–2,5 %, что существенно выше величин, получаемых при так называемом одноосном сжатии. Это в некоторой мере объясняется тем, что при двухосном сжатии существенно возрастает величина компонентов шарового тензора, вследствие чего повышаются пластические свойства бетона за счет влияния гидростатической составляющей.

Если принять величину модуля поперечной деформации как при одноосном нормативном сжатии ( $\nu = 0,2$ ), то предельная линейная деформация при двухосном сжатии может быть определена по формуле

$$\nu = \left| \frac{\sum \varepsilon_{\text{поп}}}{\varepsilon_{\text{прод}}} \right|,$$

где  $\sum \varepsilon_{\text{поп}}$  – суммарная поперечная деформация сжатия от совместного действия сил  $P_{oc}$  и  $P_b$ ;  $\varepsilon_{\text{прод}}$  – продольная деформация в направлении нормали к свободным граням.

Таким образом, максимальная линейная деформация, возникающая в направлении нормали к свободным граням, может быть определена в виде

$$\varepsilon_{\text{прод}} = \varepsilon_{\text{max}} = \varepsilon_1 = \left| \frac{\sum \varepsilon_{\text{поп}}}{\nu} \right|.$$

Удлинение волокна, испытывающего такую деформацию, определяется по формуле

$$\Delta l_{\text{пред}} = B - B_0 = \varepsilon_{\text{прод}} \cdot B_0,$$

где  $B - B_0$  – удлинение максимального растянутого волокна;  $B_0$  – первоначальная длина волокна;  $\Delta l_{\text{пред}}$  – предельная величина удлинения волокна.

Рассчитанная величина  $\varepsilon_{\text{прод}}$  может служить критерием для оценки предельного состояния исследуемого материала. Величина  $\Delta l_{\text{пред}}$  является максимальной предельной величиной, характеризующей и свойства материала, и геометрические размеры образца, поэтому в качестве критерия она принята быть не может.

Таким образом, испытания образцов из бетона В15 показали, что деформационный критерий может быть использован в качестве предельной меры деформирования материала, однако при этом геометрические параметры образца вносят некоторые нежелательные составляющие.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ18105-2010. *Бетоны. Правила контроля и оценки прочности*. М.: Стандартинформ. 2013. 24 с.
2. Гурешидзе Г.Г., Долидзе К.Г., Качкачишвили Н.О. Методика исследований прочности и трещиностойкости легких бетонов // *Бетон и железобетон*. 2009. № 5. С. 16–18.

3. Жидков А.В. Применение системы ANSYS к решению задач геометрического и конечно-элементарного моделирования. Нижний Новгород: ННГУ. 2006. 116 с.
4. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ. 2011. 528 с.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*МАКЛАКОВА Светлана Николаевна* – старший преподаватель кафедры строительных конструкций, ФГБОУ ВО «Костромская ГСХА», 156530, Костромская область, Костромской район, пос. Караваево, Караваевская с/а, Учебный городок, д. 34. E-mail: *aviapetra@mail.ru*

*ГАЛКИНА Марина Александровна* – старший преподаватель кафедры строительных конструкций, ФГБОУ ВО «Костромская ГСХА», 156530, Костромская область, Костромской район, пос. Караваево, Караваевская с/а, Учебный городок, д. 34. E-mail: *aviapetra@mail.ru*

*БРОВКИН Павел Николаевич* – генеральный директор ООО «Стройка», 156000, г. Кострома, ул. Гагарина, д. 21.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Маклакова С.Н., Галкина М.А., Бровкин В.Н. Исследование прочности бетона при двухосном сжатии // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 23–28.

---

### STUDY OF CONCRETE STRENGTH UNDER BIAXIAL COMPRESSION

*S.N. Maklakova, M.A. Galkina, V.N. Brovkin*  
*Kostroma State Agricultural Academy*  
*(Karavajevo, Kostroma region)*

**Abstract.** The main objective of this study was to establish criteria for quantifying the strength and deformability of concrete. As a result, special attention was paid to the fixation of the destructive force, measurements of the limiting linear displacement (for calculating deformations and the magnitude of the deformation criterion) and the supporting force.

**Keywords:** concrete, reinforced concrete, deformation, concrete shrinkage, area, cross section.

#### REFERENCES

1. GOST 18105-2010. *Betony. Pravila kontrolya i ocenki prochnosti* [Concrete. Strength control and evaluation rules]. Moscow: Standartinform. 2013. 24 p.
2. Gureshidze G.G., Dolidze K.G., Kachkachishvili N.O. Procedure for studies of strength and crack resistance of light concrete. *Beton i zhelezobeton*. 2009. No. 5, pp. 16–18. (In Russian).
3. Zhidkov A.V. *Primenenie sistemy ANSYS k resheniyu zadach geometricheskogo i konechno-elementarnogo modelirovaniya* [Application of ANSYS system to solving problems of geometric and finite-elementary modeling]. Nizhnij Novgorod: NNGU. 2006. 116 p.
4. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Concrete technology]. Moscow: ACB. 2011. 528 p.

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*MAKLAKOVA Svetlana Nikolaevna* – Senior Lecturer of the Department of Building Structures, Kostroma State Agricultural Academy, 34, Karavajevo, Kostroma region, 156530, Russia.  
E-mail: *aviapetra@mail.ru*

*GALKINA Marina Aleksandrovna* – Senior Lecturer of the Department of Building Structures, Kostroma State Agricultural Academy, 34, Karavajevo, Kostroma region, 156530, Russia.  
E-mail: *aviapetra@mail.ru*

*BROVKIN Pavel Nikolaevich* – General Director of LLC «Stroika», 21, Gagarina St, Kostroma region, 156000, Russia.

**CITATION FOR AN ARTICLE**

Maklakova S.N., Galkina M.A., Brovkin V.N. Study of concrete strength under biaxial compression // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 1 (13), pp. 23–28.

**УДК 69.04****МОДЕЛЬ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА*****С.В. Черемных****Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Черемных С.В., 2022

**Аннотация.** В статье рассматривается контактная задача определения напряжений и деформаций в статически неопределимых железобетонных элементах с трещинами. Расчетная схема представляется в виде системы блоков, разделенных трещинами и связанных между собой сжатой зоной бетона и растянутой арматурой. Усилия в сечении с трещиной определяются из решения уравнений метода сил, а все перемещения вычисляются на основе метода Мора или способа Верещагина. Устанавливаются различные положения трещины, при которых определяется такое ее положение, когда напряженно-деформированное состояние конструкции наиболее неблагоприятно как по прочности, так и по деформациям. На основании вычислений сравниваются значения, рассчитанные представленным в статье методом, и решения, выполненные согласно нормативной документации.

**Ключевые слова:** метод сил, деформация, железобетонный элемент, растянутая арматура, сжатый бетон, трещины, метод Мора.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-28-38****ВВЕДЕНИЕ**

Одним из способов ускорения научно-технического прогресса в строительстве является повышение прочности бетона и оптимизация его деформативных свойств. По этому поводу написано множество научных трудов, в которых теории и предположения подтверждены экспериментально и вычислительно [1–8].

Для проведения вычислений классическим примером расчетной схемы является балка, расположенная на двух опорах. Расчетная схема представляется в виде системы блоков, разделенных трещинами и связанных между собой сжатой зоной бетона и растянутой арматурой (рис. 1).

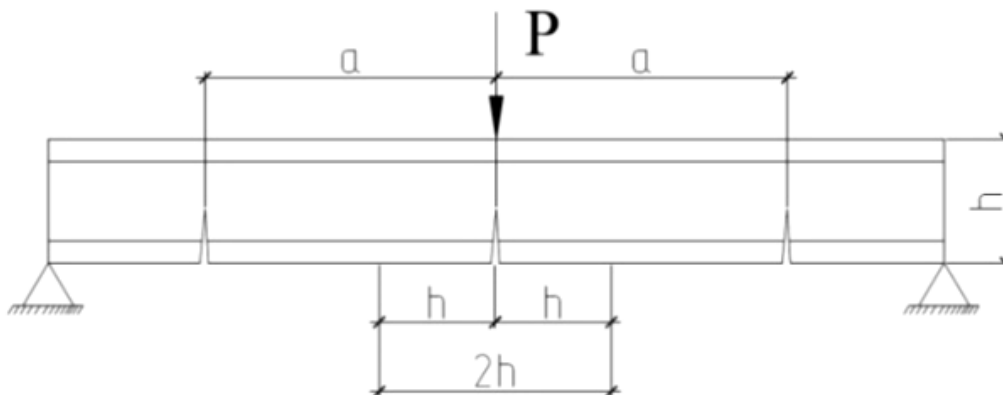


Рис. 1. Расчетная схема железобетонной балки с трещинами

Задача определения напряжений и деформаций рассматривается как контактная для смешанных блоков с удовлетворением граничных условий по длине балки, учитывающих сцепление арматуры с бетоном по линии контакта между блоками с учетом поля напряжения в вершине трещины.

Трещины изначально образуются в растянутой зоне, перпендикулярно продольной оси, и развиваются без нарушения сплошности сжатой зоны. По мере роста первичных, а также возникающих между ними вторичных трещин сжатая зона уменьшается. Однако в отличие от неармированных элементов сжатая зона железобетонной конструкции имеет определенное минимальное значение, обусловленное физико-механическими свойствами материалов и коэффициентом армирования. Эта минимальная высота сжатой зоны бетона является препятствием для развития поперечных трещин, при ее достижении рост трещин приостанавливается.

Ведущими факторами процесса разрушения являются текучесть арматуры и образование продольных трещин в сжатом бетоне при его поперечном деформировании и сжатии продольных трещин с вершинами поперечных [9–14].

В соответствии с моделью расчета по двум смежным трещинам, отстающим друг от друга на  $l_{cr} = 2a_l$ , из элемента выделяется прямоугольный блок длиной  $2a_l$  (см. рис. 1).

Грани блока в области раскрытия трещин свободны от напряжений, а в области сопряжения соседних блоков загружены распределенной нагрузкой, равной нормальным напряжениям при продолжении трещины.

Условием стабильности системы трещин является условие  $k_I \leq k_{IC}$ , где  $k_I$  – коэффициент интенсивности напряжений;  $k_{IC}$  – критический коэффициент интенсивности напряжений.

Если  $k_I > k_{IC}$ , то трещина распространяется. В армированных железобетонных элементах функция  $k_I$  имеет сначала восходящую ветвь, на которой поведение трещины неустойчиво, т. е. малое увеличение нагрузки может привести к значительному росту

трещины, затем нисходящую ветвь – область устойчивого роста, характеризующуюся тем, что малое увеличение нагрузки приводит к малому росту трещин.

Глубины распространения трещин, при которых  $k_l = 0$ , являются максимальными. Нагрузка, соответствующая предельным длинам поперечных трещин, близка к значению разрушающей нагрузки. В малоармированных железобетонных изгибающих конструкциях имеет место образование единичных локальных трещин вследствие температурно-усадочных деформаций в строительный период и на ранних стадиях нагружения. Трещины при этом располагаются с большим шагом  $l_{cr} > 2h$  и могут проникать на значительную глубину [15, 16].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Алгоритм расчета статически неопределимых железобетонных элементов с трещинами:

1. Для заданной расчетной схемы конструкции строим эпюры изгибающих моментов и поперечных сил  $M^0$  и  $Q^0$  как для упругой задачи.

2. По условию прочности определяем площадь арматуры согласно сечению, изображенному на рис. 2.

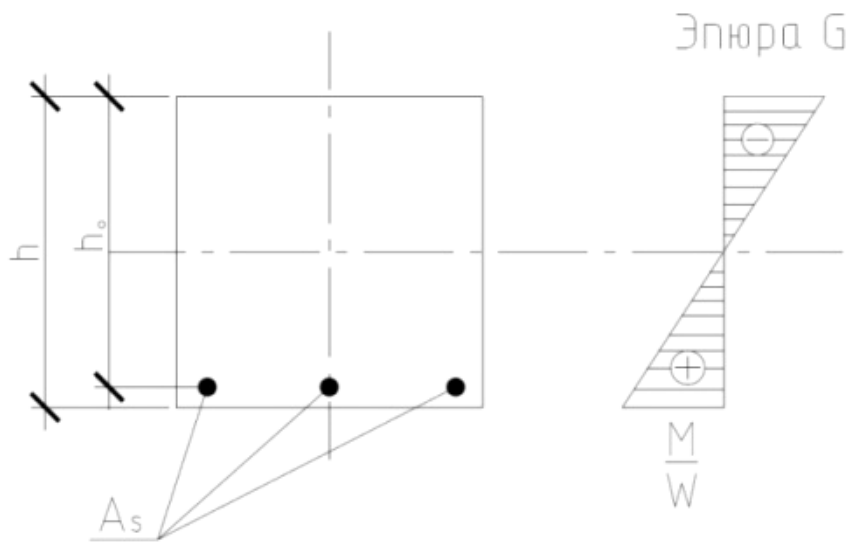


Рис. 2. Сечение железобетонной балки с трещинами

Предварительно вычислим величины  $\alpha_m$  и  $A_s$ :

$$\alpha_m = \frac{M^0}{R_b \cdot b \cdot h_0^2}; \quad (1)$$

$$A_s = \xi \cdot b \cdot h_0 \cdot \frac{R_b}{R_s}, \quad (2)$$

где  $R_b$  – расчетное сопротивление бетона осевому сжатию, МПа;  $b$  – ширина сечения балки, м;  $h_0$  – рабочая высота сечения, м;  $\xi$  – относительная высота сжатой зоны бетона;

$R_s$  – расчетное сопротивление арматуры растяжению, МПа;  $A_s$  – площадь сечения арматуры,  $\text{м}^2$ .

Полагаем, что трещины в бетоне уже имеются. Необходимо установить, будет ли трещина неустойчива при  $M = M^0$ .

3. При известных  $k_{IC}$  и  $M^0$  находим приведенный коэффициент интенсивности напряжений  $L$ :

$$L = \frac{K_{IC} \cdot b \cdot h_0^{3/2}}{M^0}. \quad (3)$$

Вычислив по формуле (3) значение  $L$  и зная коэффициент армирования  $\mu$ , по экспериментальным графикам, изображенным на рис. 3, определяем относительную глубину проникновения трещин в первом приближении.

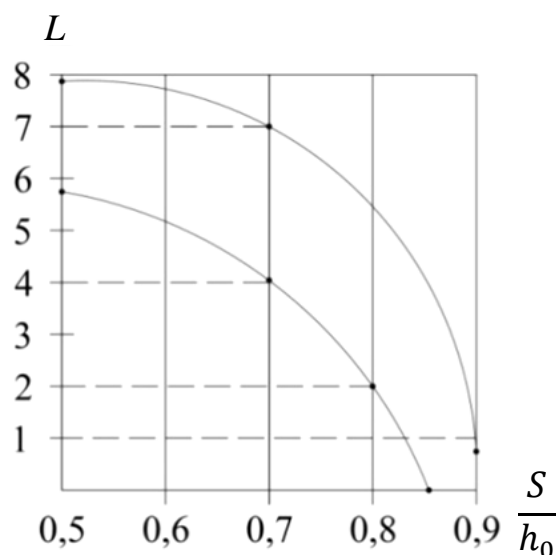


Рис. 3. Экспериментальный график проникновения трещин

По значениям на основе экспериментальных графиков определяем  $\xi$ ,  $A_s$ ,  $M_b$  и вычисляем напряжения в арматуре по формуле

$$\sigma_s = \frac{M^0 - M_b}{A_s \cdot (h_0 - x/3)}, \quad (4)$$

а также в сжатом бетоне для сечения с трещиной по уравнению

$$\sigma_b = \frac{2[\sigma_s A_s + M_b / 2(h - S)]}{\xi \cdot b \cdot h_0}, \quad (5)$$

где  $x$  – высота сжатой зоны бетона над трещиной;  $S$  – глубина трещины.

Наличие трещин изменяет жесткость сечения в окрестности трещины и ведет к перераспределению моментов и сил. Неизвестные усилия  $M$  и  $Q$  в сечении с трещиной определяются из решения уравнений метода сил.

$$\begin{cases} M(\delta_{MM} + \delta_M^*) + Q\delta_{MQ} + \Delta_M = 0; \\ M\delta_{QM} + Q\delta_{QQ} + \Delta_Q = 0; \\ \delta_{MQ} = \delta_{QM}, \end{cases} \quad (6)$$

где  $\delta_{MM}$  – угол поворота сечения с трещиной от единичного момента в этом сечении;  $\delta_M^*$  – дополнительный единичный угол поворота сечения с трещиной, учитывающий нелинейность расчета за счет раскрытия трещин;  $\delta_{QQ}$  – прогиб сечения с трещиной от единичной силы в этом сечении;  $\Delta_Q, \Delta_M$  – перемещения от действия внешней нагрузки, при которых  $\Delta_Q$  определяется от действия перерезывающей силы, а  $\Delta_M$  – от действия изгибающего момента.

Место воздействия единичных усилий представляется в соответствии с рис. 4.

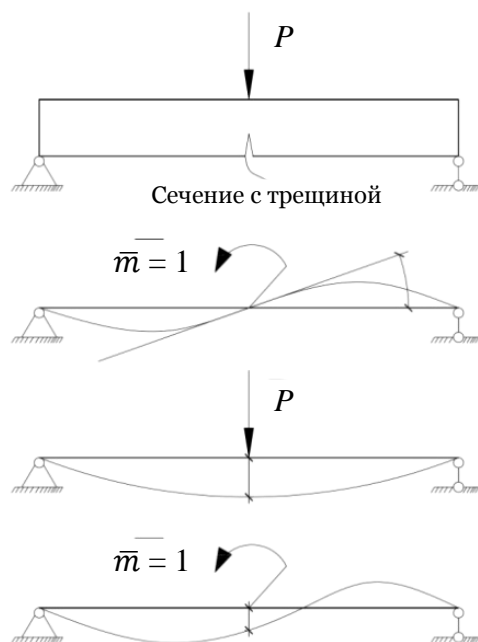


Рис. 4. Единичные усилия на балку

Все перемещения вычисляются на основе метода Мора или способа Верещагина:

$$\delta_M^* = 2 \cdot h \cdot \left( \frac{\bar{\varepsilon}_s + \bar{\varepsilon}_b}{h_0 \cdot M} - \frac{1}{E_b \cdot I_{red}} \right), \quad (7)$$

где  $\left( \frac{2h}{E_b \cdot I_{red}} \right)$  – угол поворота упругой части балки на участке  $2h$  от трещины;  $2h$  – экспериментально обоснованная зона влияния трещины на жесткость балки (зона изменения жесткости балки за счет наличия трещины), м;  $E_b$  – начальный модуль упругости бетона при сжатии и растяжении, МПа;  $I_{red}$  – момент инерции сечения всего бетона относительно центра тяжести сечения элемента, м<sup>4</sup>;  $\bar{\varepsilon}_b$  и  $\bar{\varepsilon}_s$  – средние деформации



бетона и арматуры на участке  $2h$ , определяемые соответственно как  $\bar{\varepsilon}_b = \frac{\sigma_b \psi_b}{E_b}$  и  $\bar{\varepsilon}_s = \frac{\sigma_s \psi_s}{E_s}$  ( $\psi_s$  и  $\psi_b$  – эмпирические коэффициенты;  $E_s$  – модуль упругости арматуры, МПа).

При новом значении  $M$  в сечении с трещиной  $M < M^0$  переходим к следующей итерации. Процесс расчета заканчиваем, получив неравенство

$$M^i - M^{i-1} < \zeta, \quad (8)$$

где  $i$  – номер итерации;  $\zeta$  – заданная точность решения.

Задаваясь различными положениями трещины, можно выявить такое, при котором напряженно-деформированное состояние конструкции наиболее неблагоприятно как по прочности, так и по деформациям [17].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве примера рассмотрим железобетонную балку шириной  $b = 0,1$  м, высотой  $h = 0,06$  м, длиной  $l = 8,0$  м (рис. 5). В качестве исходных данных имеем следующие характеристики материала: модуль упругости арматуры  $E_s = 2,1 \cdot 10^5$  МПа; начальный модуль упругости бетона при сжатии и растяжении  $E_b = 2,65 \cdot 10^4$  МПа; нормативное сопротивление бетона осевому растяжению  $R_{bt} = 1,3$  МПа;  $R_s = 270$  МПа;  $R_b = 11$  МПа;  $k_{IC} = 1,7$  МПа·м;  $4k^4 = \delta / EI$ ; коэффициент постели  $\delta = 50$  кН/м<sup>3</sup>; момент инерции сечения  $I = 0,018$  м<sup>4</sup>.

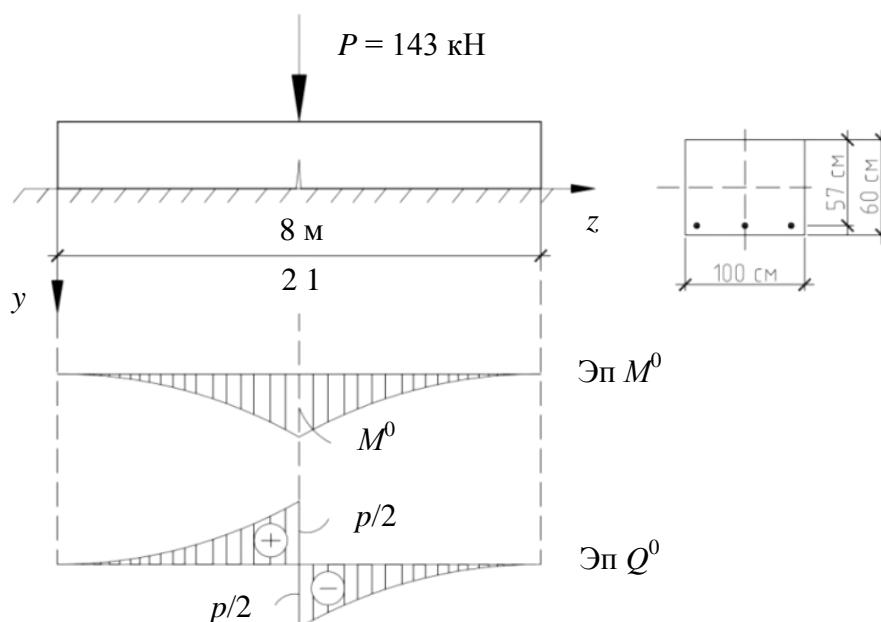


Рис. 5. Расчетная схема

Момент сопротивления сечения принимаем равным  $W_0 = \frac{bh^2}{6} = 0,06 \text{ м}^3$ , а пластический момент сопротивления растянутой зоны бетона  $W_{pl} = \frac{bh^2}{3,5} = 0,105 \text{ м}^3$ .

Далее вычисляем момент трещиностойкости бетона  $M_{crc} = W_{pl} \cdot R_{bt} = 0,105 \cdot 1,3 = 136,5 \text{ кН} \cdot \text{м}$ , сравнив его с изгибающим моментом сечения  $M^0 = 135 \text{ кН} \cdot \text{м} \Rightarrow M^0 < M_{crc}$ .

Определяем площадь арматуры (см. формулы (1) и (2)):

$$\alpha_m = \frac{M^0}{R_b \cdot b \cdot h_0^2} = \frac{0,135}{11 \cdot 1 \cdot 0,57^2} = 0,038;$$

$$A_s = \xi \cdot b \cdot h_0 \cdot \frac{R_b}{R_s} = 0,04 \cdot 1 \cdot 0,57 \cdot \frac{11}{270} = 9,3 \text{ см}^2,$$

где относительная высота сжатой зоны бетона принимается  $\xi = 0,04$  м.

Далее определяем коэффициент армирования  $\mu$  и приведенный коэффициент интенсивности напряжений  $L$ :

$$\alpha\mu = \alpha \cdot \frac{A_s}{bh} = \frac{E_s}{E_b} \cdot \frac{A_s}{bh} = \frac{2,1 \cdot 10^5}{0,265 \cdot 10^5} \cdot \frac{9,3}{60 \cdot 100} = 0,012,$$

где  $\alpha = \frac{E_s}{E_b}$  – коэффициент приведения арматуры к бетону;

$$L = \frac{k_{IC} \cdot b \cdot h_0^{3/2}}{M^0} = \frac{1,7 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 0,57^{3/2}}{135 \cdot 10^3} = 5,4.$$

Напряжения в сечении с трещиной:

$$\sigma_s = \frac{M - M_b}{A_s (h_0 - x/3)} = 248,5 \text{ МПа};$$

$$\sigma_b = \frac{2[\sigma_s A_s + M_b / 2(h - S)]}{\xi b h_0} = 19,7 \text{ МПа}.$$

Методом Мора определяем единичные и грузовые перемещения сечения с трещиной:  
 $\delta_{MM} = 40\,609 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ ;  $\delta_{QQ} = 20\,214 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ ;  $\Delta_{MP} = 5\,476 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ ;  $\Delta_{QP} = 28\,845 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ ;  
 $\delta_{MQ} = \delta_{QM} = 0$ ;  $\delta_M^* = 6\,827 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ .

Уравнения перемещений имеют вид:

$$M(\delta_{MM} + \delta_M^*) = -\Delta_{MP};$$

$$Q\delta_{QQ} = -\Delta_{QP};$$

$$M = \left| \frac{\Delta_{MP}}{\delta_{MM} + \delta_M^*} \right| = 115,45 \text{ кН} \cdot \text{м}.$$

Разница принятого и полученного в пределах итерации момента

$$\frac{M^0 - M}{M^0} \cdot 100\% = \frac{13,5 - 11,5}{13,5} \cdot 100\% = 14,8\%.$$

Если в качестве допуска взять невязку 5 %, то необходимо выполнить вторую итерацию. Принимаем  $M^{(1)} = 115,45$  кН·м и выполняем перерасчет. После второй итерации  $M^{(2)} = 112,6$  кН·м (2,5 %), третья итерация к изменениям не приводит.

Окончательные значения примут вид:

$$A_s = 7,4 \text{ см}^2; \sigma_s = 253,98 \text{ МПа}; \sigma_b = 17,15 \text{ МПа.}$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналогичные расчеты для случая, когда трещина проникает во всю растянутую зону бетона, т. е. без учета работы бетона растянутой зоны, можно выполнить по СП 63.13330.2018.

Расчет трещиностойкости по СП 63.13330.2018 дает следующие результаты:

$$A_s = 7,7 \text{ см}^2; \sigma_s = 271,40 \text{ МПа}; \sigma_b = 8,16 \text{ МПа}; M = 116,40 \text{ МПа},$$

т. е. неучитывание работы растянутого бетона над трещиной приводит к завышениям напряжений в арматуре и к занижению в сжатом бетоне.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korotkikh D., Panfilov D., Polikutin A. Modeling of aerated cement concrete structure and increasing its crack resistance // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 945. P. 951–956. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.951.
2. Sylovanyuk V.P., Yukhym R.Y., Ivantyshyn N.A., Lisnichuk A.E. Prediction of the crack resistance of cement stone and fibrous concrete // *Materials Science*. 2016. Vol. 51. № 4. P. 570–575. DOI: 10.1007/s11003-016-9877-5.
3. Безгоднов И.М., Борисюк Е.А., Кожевников М.М., Свиридов В.Н. Влияние фиксаторов арматуры на трещиностойкость железобетонных конструкций // *Технологии бетонов*. 2016. № 7-8 (120-121). С. 21–23.
4. Иващенко Ю.Г., Страхов А.В., Багапова Д.Ю. Трещиностойкость цементного неавтоклавно пенобетона // *Техническое регулирование в транспортном строительстве*. 2018. № 5 (31). С. 35–38.
5. Никитин Г.П., Симаков В.Д. Трещиностойкость оголовков железобетонных колонн при вертикальном нагружении // *Промышленное и гражданское строительство*. 2017. № 9. С. 42–47.
6. Семенюк О.С., Тур В.В. Параметры трещинообразования изгибаемых элементов из напрягающего бетона // *Вестник Брестского государственного технического университета. Строительство и архитектура*. 2017. № 1 (103). С. 71–81.
7. Polikutin A.E., Potapov Y.B., Levchenko A.V. Experimental research of the durability, crack resistance of the normal sections of bending elements produced of rubber concrete with fiber and their deformability // *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931. P. 232–237. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.931.232.
8. Polikutin A.E., Oforkaja T.O., Nguyen P.D. Experimental research on the strength and crack resistance of flexural members normal sections of reinforced rubber concrete of a t-section // *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931. P. 258–263.

9. Yue L., Hongwen L., Yinuo L., Caiyun J. Optimum design of high-strength concrete mix proportion for crack resistance using artificial neural networks and genetic algorithm // *Frontiers in Materials*. 2020. Vol. 7. P. 1–12. DOI: 10.3389/fmats.2020.590661.
10. Struchkova A.Y., Barabanshchikov Yu.G., Semenov K.V., Shaibakova Al.A. Heat dissipation of cement and calculation of crack resistance of concrete massifs // *Magazine of Civil Engineering*. 2018. № 2 (78). P. 128–135.
11. Goncalves J.R.A., Boluk Y., Bindiganavile V. Crack growth resistance in fibre reinforced alkali-activated fly ash concrete exposed to extreme temperatures // *Materials and Structures*. 2018. Vol. 51. № 2. P. 42.
12. Dang J., Miao W., Zhao J., Du Z. Effect of superabsorbent polymer on the shrinkage and crack resistance of concrete at early age // *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2018. Vol. 27. № 5. P. 349–358.
13. Sandan A.S., Kysydak A.S. Using fine aggregate to improve concrete properties // *Components of Scientific and Technological Progress*. 2018. № 4 (38). P. 20–22.
14. Mansur M.A., Islam M.M. Interpretation of concrete strength for nonstandard specimens // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2012. Vol. 14. Iss. 2. P. 151–155.
15. Федорова Н.В., Губанова М.С. Трещиностойкость и прочность шва контакта железобетонной коррозионно поврежденной составной балки-стенки при силовом нагружении // *Научный журнал строительства и архитектуры*. 2018. № 1 (49). С. 11–21.
16. Wang L., Yang H.Q., Zhou S.H., Chen E., Tang S.W. Mechanical properties, long-term hydration heat, shrinkage behavior and crack resistance of dam concrete designed with low heat portland (Ihp) cement and fly ash // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 187. P. 1073–1091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.056.
17. Масиулла А.К. Моделирование трещиностойкости легкого бетона на сжатие в критическом состоянии по механике разрушений в программе ANSYS // *БСТ: Бюллетень строительной техники*. 2021. № 11 (1047). С. 29–31.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

*ЧЕРЕМНЫХ Степан Валерьевич* – канд. техн. наук, депутат Тверской городской Думы, доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: *cheremnykh\_s.v@mail.ru*

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Черемных С.В. Модель механики разрушения железобетона // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 28–38.

**MODEL OF REINFORCED CONCRETE FRACTURE MECHANICS***S.V. Cheremnykh**Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The contact problem of determining stresses and deformations in statically indeterminate reinforced concrete elements with cracks is considered. The design scheme is presented in the form of a system of blocks separated by cracks and interconnected by a compressed zone of concrete and stretched reinforcement. The forces in the crack section are determined from solving the equations of the force method, and all displacements are calculated based on the Mohr method or the Vereshchagin method. Various positions of the crack are established, at which its position is determined when the stress-strain state of the structure is most unfavorable both in strength and deformations. Based on the calculations, the values calculated by the method presented in the article and the solutions made according to the regulatory documentation are compared.

**Keywords:** force method, deformation, reinforced concrete element, stretched reinforcement, compressed concrete, cracks, Mora method.

**REFERENCES**

1. Korotkikh D., Panfilov D., Polikutin A. Modeling of aerated cement concrete structure and increasing its crack resistance. *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 945, pp. 951–956. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.951.
2. Sylovanyuk V.P., Yukhym R.Y., Ivantyshyn N.A., Lisnichuk A.E. Prediction of the crack resistance of cement stone and fibrous concrete. *Materials Science*. 2016. Vol. 51. No. 4, pp. 570–575. DOI: 10.1007/s11003-016-9877-5.
3. Bezgodov I.M., Borisyuk E.A., Kozhevnikov M.M., Sviridov V.N. The effect of reinforcement clamps on the crack resistance of reinforced concrete structures. *Tehnologii betonov*. 2016. No. 7-8 (120-121), pp. 21–23. (In Russian).
4. Ivashchenko Yu.G., Strakhov A.V., Agapova D.Yu. Crack resistance of cement non-autoclaved foam concrete. *Tehnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitelstve*. 2018. No. 5 (31), pp. 35–38. (In Russian).
5. Nikitin G.P., Simakov V.D. Crack resistance of the heads of reinforced concrete columns under vertical loading. *Promishlennoe i grajdanskoe stroitelstvo*. 2017. No. 9, pp. 42–47. (In Russian).
6. Semenyuk O.S., Typ V.V. Parameters of crack formation of bent elements from straining concrete. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. Stroitelstvo i arhitektura*. 2017. No. 1 (103), pp. 71–81. (In Russian).
7. Polikutin A.E., Potapov Y.B., Levchenko A.V. Experimental research of the durability, crack resistance of the normal sections of bending elements produced of rubber concrete with fiber and their deformability. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931, pp. 232–237. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.931.232.
8. Polikutin A.E., Oforkaja T.O., Nguyen P.D. Experimental research on the strength and crack resistance of flexural members normal sections of reinforced rubber concrete of a t-section. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931, pp. 258–263.

9. Yue L., Hongwen L., Yinuo L., Caiyun J. Optimum design of high-strength concrete mix proportion for crack resistance using artificial neural networks and genetic algorithm. *Frontiers in Materials*. 2020. Vol. 7, pp. 1–12. DOI: 10.3389/fmats.2020.590661.
10. Struchkova A.Y., Barabanshchikov Yu.G., Semenov K.V., Shaibakova Al.A. Heat dissipation of cement and calculation of crack resistance of concrete massifs. *Magazine of Civil Engineering*. 2018. No. 2 (78), pp. 128–135.
11. Goncalves J.R.A., Boluk Y., Bindiganavile V. Crack growth resistance in fibre reinforced alkali-activated fly ash concrete exposed to extreme temperatures. *Materials and Structures*. 2018. Vol. 51. No. 2, pp. 42.
12. Dang J., Miao W., Zhao J., Du Z. Effect of superabsorbent polymer on the shrinkage and crack resistance of concrete at early age. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2018. Vol. 27. No. 5, pp. 349–358.
13. Sandan A.S., Kysydak A.S. Using fine aggregate to improve concrete properties. *Components of Scientific and Technological Progress*. 2018. No. 4 (38), pp. 20–22.
14. Mansur M.A., Islam M.M. Interpretation of concrete strength for nonstandard specimens. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2012. Vol. 14. Iss. 2, pp. 151–155.
15. Fedorova N.V., Gubanova M.S. Crack resistance and strength of the contact seam of a reinforced concrete corrosively damaged composite beam-wall under force loading. *Nauchnii jurnal stroitelstva i arhitekturi*. 2018. No. 1 (49), pp. 11–21. (In Russian).
16. Wang L., Yang H.Q., Zhou S.H., Chen E., Tang S.W. Mechanical properties, long-term hydration heat, shrinkage behavior and crack resistance of dam concrete designed with low heat portland (lhp) cement and fly ash. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 187, pp. 1073–1091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.056.
17. Masiulla A.K. Modeling of crack resistance of light concrete for compression in a critical state according to the mechanics of destruction in the program ANSYS. *BST: Byulleten stroitelnoi tehniki*. 2021. No. 11 (1047), pp. 29–31. (In Russian).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*CHEREMNYKH Stepan Valerievich* – Candidate of Technical Sciences, Deputy of the Tver City Duma, Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *cheremnykh\_s.v@mail.ru*

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Cheremnykh S.V. Model of reinforced concrete fracture mechanics // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 1 (13), pp. 28–38.

**ЭЛЕКТРОТЕХНИКА**

УДК 621.3

**ВЫБРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОИЗВОДСТВОМ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ,  
И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ***Н.Э. Соболев, А.В. Крупнов**Тверской государственной технической университет (г. Тверь)*

© Соболев Н.Э., Крупнов А.В., 2022

**Аннотация.** В статье исследована текущая ситуация с энергетикой в России и ее возможные перспективы, установлены процентные доли каждого источника генерации в стране и их соотношения. Проанализированы и посчитаны выбросы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{VOC}_s$ ) для каждого типа электростанций, установлена их взаимосвязь и общее количество на каждый киловатт-час произведенной электроэнергии (453 г  $\text{CO}_2$ , 1 мг  $\text{SO}_2$ , 0,83 мг  $\text{NO}_x$ , 0,07 мг  $\text{PM}_{2,5}$ , 0,053 мг  $\text{VOC}_s$ ). Приведено сравнение разных стран по выбросам углекислого газа и показано, что Россия занимает четвертое место. Выявлено, что по производству электроэнергии Россия также находится на четвертом месте в мире, а для перехода России к устойчивому энергетическому будущему необходима декарбонизация электроэнергетической генерации.

**Ключевые слова:** энергетика, зеленая энергия, возобновляемые источники энергии, выбросы, парниковый эффект, типы электростанций в России, декарбонизация, электроэнергия.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-39-50****ВВЕДЕНИЕ**

Использование электромобилей значительно увеличилось за последние годы: в 2012 г. было продано 12 тыс. электромобилей, в 2015 г. – 430 тыс., а в 2020 г. – 3,24 млн. Электромобиль рекламируется как потенциальное решение проблемы антропогенного изменения климата. Также существует мнение, что электромобили, работающие от сети с текущим процентом возобновляемой энергетики, для экологии хуже автомобилей с двигателем внутреннего сгорания [1]. У каждой из версий есть свои сторонники, но никто не учитывает, что текущее производство электроэнергии связано с огромными выбросами в окружающую среду. Однако ситуацию можно исправить, если увеличить долю низкоуглеродистых возобновляемых источников энергии. В связи с этим необходимо рассмотреть текущую ситуацию с энергетикой в России и возможными положительными изменениями в ней и выяснить, какое потенциальное влияние на данную ситуацию могут оказать электромобили.

**ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ В РОССИИ**

Не всегда новости, связанные с электромобилями, положительны. Некоторые эксперты указывают на высокие цены и ограниченный ассортимент товара, но с каждым годом появляется все больше новых моделей. Разнообразные варианты электромобилей становятся дешевле, ассортимент постепенно расширяется. В целом электромобили демонстрируют рост производства каждый год. В связи с этим появляется серьезная проблема выбросов в процессе производства электроэнергии. Выработка последней будет напрямую зависеть от количества электромобилей.

Рассмотрим более подробно вопрос генерации и выбросов различных загрязняющих веществ. В табл. 1 приведено производство электроэнергии по типам генерации [6, 8].

*Таблица 1*

Установленная мощность электростанций России по видам генерации

Тип электростанций	Доля в установленной мощности, %
Ветровые	0,61
Солнечные	0,72
Гидроэлектростанции (ГЭС)	20,21
Геотермальные	0,03
Биомасса	0,62
Общее количество возобновляемой энергетики (без учета ГЭС)	1,98
Тепловые электростанции (ТЭС) на мазуте	9,60
ТЭС на природном газе	35,50
ТЭС на угле	21,00
Атомные	12,36
Общее количество невозобновляемой энергетики	78,46

Анализ производства энергии в России показывает, что выбросы парниковых газов на киловатт-час сильно варьируются от региона к региону (по данным Федеральной службы по надзору в сфере природопользования за 2020 г.) [5]. Таким образом, необходимо увеличение генерации в уже достаточно «экологически загруженных» регионах. Следовательно, истинная «экологичность» электромобилей заключается не в ее нынешнем состоянии, а в том, чем она может стать, если увеличить число возобновляемых источников энергии. Современный электромобиль следует рассматривать не как готовый продукт, а как средство, способствующее позитивным изменениям. Далее рассмотрим выбросы от текущей энергосистемы.

**МОДЕЛЬ СООТНОШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ  
ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ**

В рассматриваемой нами модели процент ГЭС поддерживается на одном уровне, поскольку нелогично предполагать, что количество ГЭС будет увеличиваться пропорционально остальным технологиям использования возобновляемых источников энергии. Гидроэнергетика останется почти неизменной в 2021–2040 гг. из-за ограниченных ресурсов и экономических затрат на строительство новых плотин. При этом все остальные виды выработки электроэнергии будут увеличиваться пропорционально друг другу с течением времени. Такой вывод был получен путем определения процентной доли



каждого источника энергии, соответствующей процентной доле возобновляемой или невозобновляемой энергии (табл. 2) [3].

Таблица 2

## Соотношение возобновляемой энергетики России

Вид генерации	Процентное соотношение (между собой), %
Ветровая	2,74
Солнечная	3,24
ГЭС	91,07
Геотермальная	0,13
Биомасса	2,79

В связи с тем, что процент гидроэнергетики будет оставаться постоянным, ГЭС была исключена из расчета, а другие виды производства возобновляемой энергии (ветровая, солнечная, геотермальная и биомасса) разделены на общий процент для негидроэлектрической возобновляемой энергии для определения их относительной доли (табл. 3).

Таблица 3

## Соотношение возобновляемой энергетики России без ГЭС

Вид генерации	Процентное соотношение (между собой), %
Ветровая	30,78
Солнечная	36,40
Геотермальная	1,46
Биомасса	31,34

Проценты в табл. 3 использовались для прогнозирования каждого возможного сценария использования возобновляемых источников энергии. Это было достигнуто путем деления относительного процента (ОП) из табл. 2 на разность процента возобновляемой энергии (ВЭ) и процента гидроэнергетики (ГЭС) в табл. 3:

$$\text{Процент возобновляемой энергетики} = \text{ОП} / (\text{ВЭ} - \text{ГЭС}).$$

Аналогичным образом был произведен расчет для невозобновляемых источников энергии по данным из табл. 1: процентное соотношение для каждого невозобновляемого источника энергии (нефти, природного газа, угля и ядерной энергии) было разделено на общий процент невозобновляемых источников энергии для количественной оценки их относительной доли (табл. 4).

$$\text{Процент невозобновляемой энергетики} = \text{ОП} / (100 - \text{ВЭ}).$$

Таблица 4

## Соотношение невозобновляемой энергетики России

Вид генерации	Процентное соотношение (между собой), %
ТЭС на мазуте	12,23
ТЭС на природном газе	45,24
ТЭС на угле	26,76
Атомные	15,75

## ВЫБРОСЫ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Выбросы от электростанций рассматривались с точки зрения оценки времени службы. Это особенно важно для возобновляемых источников энергии, поскольку предельные выбросы от солнечных, концентрационных солнечных электростанций и гидроэнергетики приближаются к нулю. Высоко оцененная программа оценки жизненного цикла Аргоннской национальной лаборатории GREET 2020 использовалась для определения выбросов в расчете на киловатт-час для угля (рис. 1), природного газа, нефти, атомных электростанций и электростанций на биомассе [14].

The screenshot shows the results for 'Non Distributed - Coal Electricity Mix' with an output of 'Electricity' per '1 kWh' for the target year '2019'. The emissions are listed as follows:

Category	Value
CO2 Total	9.63e-4 t
CO2	9.63e-4 t
CO2_Biogenic	-2.64e-8 t
VOC	7.95e-8 t
CO	8.29e-8 t
NOx	4.88e-7 t
PM10	1.44e-7 t
PM2.5	5.66e-8 t
SOx	2.41e-6 t
CH4	1.41e-6 t
N2O	1.53e-8 t
BC	2.68e-9 t
POC	6.02e-9 t

Рис. 1. Выбросы в расчете на киловатт-час для загрязняющих веществ

Данные из GREET 2020 отображают информацию о выбросах в расчете на киловатт-час для загрязняющих веществ, подробно описанных в этом исследовании.

Программа GREET 2015 не предоставляет данные о выбросах LCA (Life Cycle Assessment – оценка жизненного цикла) для других электростанций, работающих на возобновляемых источниках энергии. Чтобы собрать данные о выбросах для фотоэлектрических, концентрационных солнечных электростанций, геотермальных и гидроэлектростанций, использовали метаанализ данных комитета ООН по устойчивой энергетике. В статье представлены данные метаанализа для CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> и твердых частиц по каждому виду производства электроэнергии из возобновляемых источников энергии. В каждом случае было зарегистрировано среднее/номинальное значение (табл. 5) [14].

В метаанализ не входили данные, связанные с летучими органическими веществами, эту информацию необходимо было получить из сравнения жизненного цикла энергетических технологий (Skone, Littlefield, Cooney, & Marriott, 2013) и отчета о проекте NEED [16].

Данные, представленные в табл. 6–10 и на рис. 2 и 3, основаны на информации из табл. 5 и пересчитаны для Тверской области по каждому виду выброса загрязняющего вещества. Потребление электроэнергии Тверской областью в 2021 г. за период январь-июль составило 4 971,6 млн кВт·ч [11], следовательно, среднее значение потребления электроэнергии в сутки для Тверской области будет 27,62 млн кВт·ч.

Таблица 5

## Выбросы от электростанций по видам генерации

Вид генерации	CO <sub>2</sub> , г	SO <sub>2</sub> , г	NO <sub>x</sub> , г	PM <sub>2,5</sub> , г	VOC <sub>s</sub> , г
Ветровая	11	0,046	0,043	0,008	0,008 81
Солнечная	48	0,307	0,178	0,308	0,088
ГЭС	7	0,035	0,008	0,013	0,000 016
Геотермальная	58	0,08	0,025	0,026	0,000 442
Биомасса	30,783 54	0,657 94	1,063 12	0,612 02	0,149 84
ТЭС на мазуте	942,039 24	3,082 52	4,301 14	0,133 67	0,074 18
ТЭС на природном газе	444,400 70	0,095 01	0,413 17	0,013 61	0,072 94
ТЭС на угле	962,930 24	3,121 23	1,235 44	0,210 81	0,086 82
Атомная	10,482 54	0,020 19	0,025 30	0,001 90	0,003 74
Итого	2 549,636 27	7,486 90	7,399 17	1,344 01	0,522 39

Примечание. CO<sub>2</sub> – углекислый газ; SO<sub>2</sub> – оксид серы; NO<sub>x</sub> – оксиды азота; PM<sub>2,5</sub> – мелкодисперсные частицы (кусочки сажи, асфальта, минеральных солей, оксиды азота и серы); VOC<sub>s</sub> – летучие органические вещества.

Приведенное значение выброса, например углекислого газа:

$$CO_{2*} = CO_2 \cdot \text{Доля генерации в производстве, г/кВт}\cdot\text{ч.}$$

Средние значения выбросов от потребления электроэнергии в Тверской области:

$$\text{Средние значения выбросов за сутки} = CO_{2*} \cdot \text{Среднее значение потребления за сутки, г.}$$

Таблица 6

## Выбросы углекислого газа

Вид генерации	Доля в производстве от всей генерации, %	CO <sub>2</sub> , г/кВт·ч	CO <sub>2*</sub> , г/кВт·ч	Средние выбросы от потребления Тверской области в сутки, г*
Ветровая	0,61	11	0,067 1	1 409 100
Солнечная	0,72	48	0,345 6	7 257 600
ГЭС	20,21	7	1,414 7	29 708 700
Геотермальная	0,03	58	0,017 4	365 400
Биомасса	0,62	30,78	0,190 836	4 007 556
Нефтяная	9,60	942,04	90,435 84	1 899 152 640
ТЭС на природном газе	35,50	444,40	157,762	3 313 002 000
Угольная	21,00	962,93	202,215 3	4 246 521 300
Атомная	12,36	10,48	1,295 328	27 201 888
Сумма	–	2 514,64	453,744 104	9 528 626 184

\*Усредненное значение при потреблении 27 620 000 кВт·ч.

Таблица 7

## Выбросы оксида серы

Вид генерации	Доля в производстве от всей генерации, %	SO <sub>2</sub> , мг/кВт·ч	SO <sub>2</sub> *, мг/кВт·ч	Средние выбросы от потребления Тверской области в сутки, мг
Ветровая	0,61	0,046	0,0 002 806	5 892,6
Солнечная	0,72	0,307	0,0 022 104	46 418,4
ГЭС	20,21	0,035	0,0 070 735	148 543,5
Геотермальная	0,03	0,08	0,000 024	504
Биомасса	0,62	0,658	0,0 040 796	85 671,6
Нефтяная	9,60	3,083	0,295 968	6 215 328
ТЭС на природном газе	35,50	0,095	0,033 725	708 225
Угольная	21,00	3,121	0,65 541	13 763 610
Атомная	12,36	0,020	0,002 472	51 912
Сумма	–	7,49	1,0 012 431	21 026 105,1

Таблица 8

## Выбросы оксидов азота

Вид генерации	Доля в производстве от всей генерации, %	NO <sub>x</sub> , мг/кВт·ч	NO <sub>x</sub> *, мг/кВт·ч	Средние выбросы от потребления Тверской области в сутки, мг
Ветровая	0,62	43	0,266 6	7 363 492
Солнечная	0,72	178	1,281 6	35 397 792
ГЭС	20,21	8	1,616 8	44 656 016
Геотермальная	0,03	25	0,007 5	207 150
Биомасса	0	760	0	0
ТЭС на мазуте	2,680 1	3 890	104,256	2 879 547 682
ТЭС на природном газе	47,790 3	298	142,415	3 933 504 896
ТЭС на угле	15,599 6	760	118,557	3 274 543 235
Атомная	12,36	11	1,359 6	37 552 152
Сумма	–	5 973	369,76	10 212 772 415

Таблица 9

## Выбросы мелкодисперсных частиц

Вид генерации	Доля в производстве от всей генерации, %	PM <sub>2,5</sub> , мг/кВт·ч	PM <sub>2,5</sub> *, мг/кВт·ч	Средние выбросы от потребления Тверской области в сутки, мг
Ветровая	0,62	8	0,049 6	1 369 952
Солнечная	0,72	308	2,217 6	61 250 112
ГЭС	20,21	13	2,627 3	72 566 026
Геотермальная	0,03	26	0,007 8	215 436

Окончание табл. 9

Вид генерации	Доля в производстве от всей генерации, %	PM <sub>2,5</sub> , мг/кВт·ч	PM <sub>2,5*</sub> , мг/кВт·ч	Средние выбросы от потребления Тверской области в сутки, мг
Биомасса	0	78	0	0
ТЭС на мазуте	2,680 1	229	6,137 43	169 515 789
ТЭС на природном газе	47,790 3	23	10,991 8	303 592 659,8
ТЭС на угле	15,599 6	70	10,919 7	301 602 666,4
Атомная	12,36	0,5	0,061 8	1 706 916
Сумма	–	755,5	33,013	911 819 557,2

Таблица 10

## Выбросы летучих органических веществ

Вид генерации	Доля в производстве от всей генерации, %	VOC <sub>s</sub> , мг/кВт·ч	VOC <sub>s*</sub> , мг/кВт·ч	Средние выбросы от потребления Тверской области в сутки, мг
Ветровая	0,62	8,81	0,054 62	1 508 659,64
Солнечная	0,72	88	0,633 6	17 500 032
ГЭС	20,21	0,016	0,003 23	89 312,032
Геотермальная	0,03	0,442	0,000 13	3 662,412
Биомасса	0	40	0	0
ТЭС на мазуте	2,680 1	155	4,154 16	114 737 761,1
ТЭС на природном газе	47,790 3	69	32,975 3	910 777 979,3
ТЭС на угле	15,599 6	86	13,415 7	370 540 418,7
Атомная	12,36	2,9	0,358 44	9 900 112,8
Сумма	–	450,168	51,595 1	1 425 057 938

Рис. 2. Соотношение выбросов между собой без учета CO<sub>2</sub>

Для наглядности сравним выбросы  $\text{CO}_2$  в разных странах за 2018 г. (рис. 3) [12].

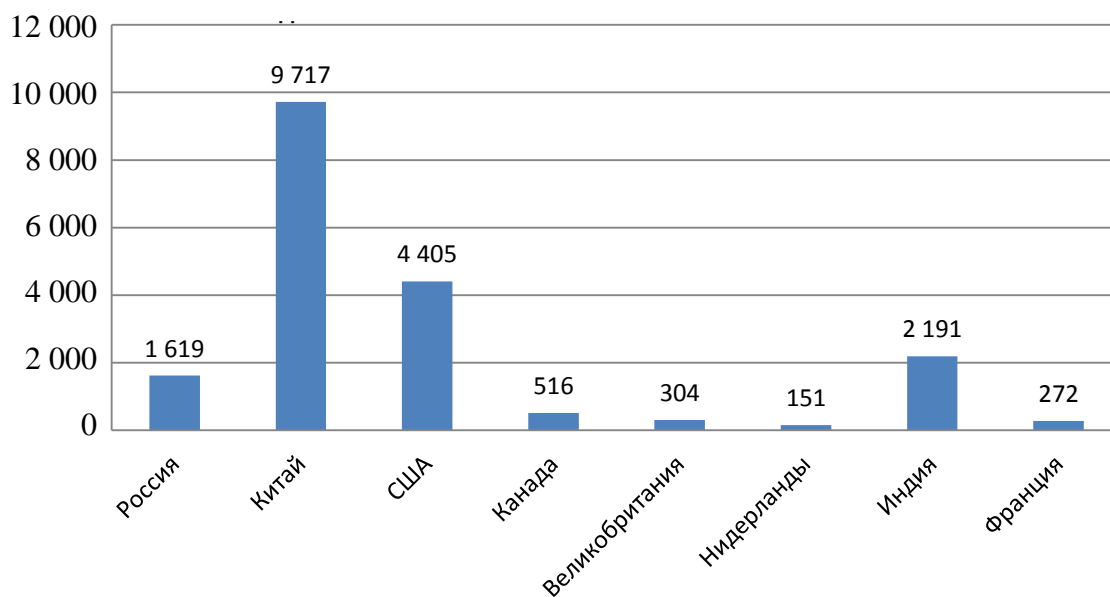


Рис. 3. Выбросы  $\text{CO}_2$  в разных странах (млн тонн в год)

Россия находится на четвертом месте по мировой выработке электроэнергии. Большой процент ГЭС, станций на природном газе, угле, мазуте и атомной генерации составляет процент выбросов углекислого газа на уровне, сопоставимом с другими странами [9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выработка энергии возобновляемыми источниками более экологична, но в то же время дороже «традиционной». Доля возобновляемых источников энергии в России находится на очень низком уровне, и нет никаких серьезных планов по развитию зеленой энергии, однако рост популярности и более качественная разработка электромобилей могут стать толчком к позитивным изменениям в этом направлении. Соответственно, с увеличением количества возобновляемых источников уменьшится число невозобновляемых источников энергии (примерное соотношение можно увидеть на рис. 4).

Из рис. 4 видно, что уже 30 % возобновляемых источников энергии окажут существенное положительное влияние на экологию и, следовательно, значительно уменьшат количество выбросов. Таким образом, декарбонизация электроэнергетической генерации необходима для перехода к устойчивому энергетическому будущему. В ближайшие годы потребуются крупные инвестиции, однако они столкнутся с неопределенностью спроса и плановыми показателями по изменению климата. Инвестиции в низкоуглеродные технологии являются ключевыми для энергетической безопасности и уменьшения отрицательных последствий изменения климата [2].

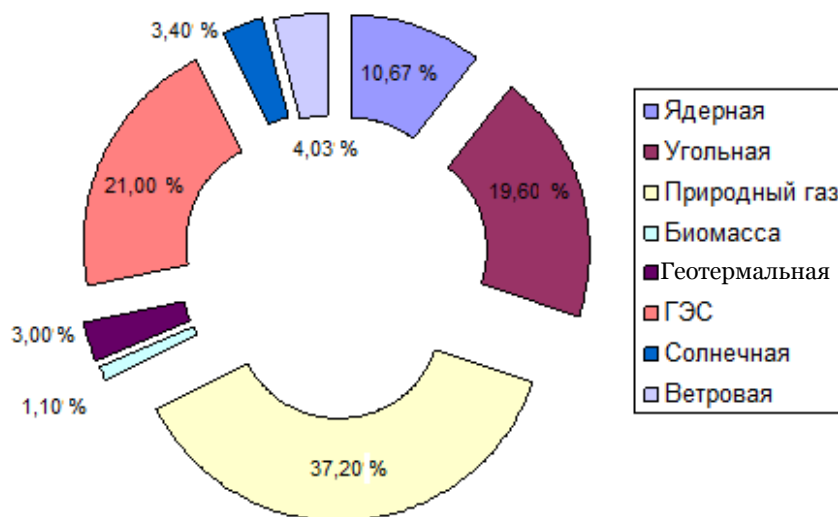


Рис. 4. Соотношение источников генерации при числе возобновляемых источников энергии, составляющем 30 %

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акулова А.Ш., Штрамель А.В. Развитие «зеленой» энергетики в России: преимущества и недостатки // Инновационная наука. 2020. № 11. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/razvitie-zelenoy-energetiki-v-rossii-preimuschestva-i-nedostatki> (дата обращения: 30.10.2021).
2. Возобновляемая энергетика в России и других государствах ЕАЭС и СНГ: проблемы и перспективы правового регулирования / Т.В. Ефимцева, А.А. Дьяконова, Е.С. Михайлова, О.В. Рахматуллина, Р.Н. Салиева. URL: <http://www.publishing-vak.ru/file/archive-law-2019-12/11-efimtseva.pdf> (дата обращения: 30.10.2021).
3. Данилов-Данильян В.И., Лосев К.С. Экологический вызов и устойчивое развитие. М.: Прогресс-Традиция. 2000. 414 с.
4. «Зеленая» экономика. Новая парадигма развития страны / С.Н. Бобылев [и др.]; под общ. ред. А.В. Шевчука. М.: СОПС. 2015. 246 с.
5. Индикаторы работы ЕЭС/ОЭС. Генерация и потребление // СО ЕЭС. URL: <https://www.so-ups.ru/functioning/ees/ees-indicators/ees-gen-consump-hour/> (дата обращения: 30.10.2021).
6. Информационный обзор «Единая энергетическая система России»: промежуточные итоги (оперативные данные) // СО ЕЭС. URL: [https://www.so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/ups-review/2021/ups\\_review\\_0921.pdf](https://www.so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/ups-review/2021/ups_review_0921.pdf) (дата обращения: 30.10.2021).
7. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 38-2017. Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии // Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии «РОССТАНДАРТ». URL: <https://rst.gov.ru:8443/file-service/file/load/1520858962627> (дата обращения: 30.10.2021).
8. Куашнинг Ф. Системы возобновляемых источников энергии. Технологии. Расчеты. Моделирование. Астана: Фолиант. 2013. 432 с.
9. Лебедев Ю.В., Лебедева Т.А. Зеленая энергетика: состояние и ожидания // Зеленая экономика, зеленая энергетика, зеленые инвестиции. URL: [https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61011/1/978-5-8295-0584-4\\_40.pdf](https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61011/1/978-5-8295-0584-4_40.pdf) (дата обращения: 30.10.2021).
10. Отчет по экологической безопасности Калининской АЭС за 2020 год // Росатом. URL: <https://www.rosenergoatom.ru/upload/iblock/5b3/5b3b697a00332e0553e6822e25e80d9e.pdf> (дата обращения: 30.10.2021).

11. Потребление электроэнергии в энергосистеме Тверской области // СО ЕЭС. URL: <https://www.so-ups.ru/odu-center/news/odu-center-news-view/news/16577/> (дата обращения: 30.10.2021).
12. Список стран по эмиссии CO<sub>2</sub> // Википедия. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Список\\_стран\\_по\\_эмиссии\\_CO2](https://ru.wikipedia.org/wiki/Список_стран_по_эмиссии_CO2) (дата обращения: 30.10.2021).
13. Сушков В.А. Предварительные материалы по оценке воздействия на окружающую среду эксплуатации энергоблоков № 2, 3 Калининской АЭС на мощности реакторной установки 104 % от номинальной // Росэнергоатом. Удомля, Тверь: 2013. URL: <https://www.rosenergoatom.ru/upload/iblock/67e/67e7d4dcb3e3d01dfd6322652a07d03c.pdf> (дата обращения: 30.10.2021).
14. Argonne release GREET 2020 // Green car congress. URL: <https://www.greencarcongress.com/2020/10/20201010-greet.html> (дата обращения: 30.10.2021).
15. Carbon dioxide emissions from energy consumption by source // EIA GOV USA. URL: <https://www.eia.gov/environment/> (дата обращения: 30.10.2021).
16. Power generation technology comparison from a life cycle perspective (report). URL: <https://www.osti.gov/biblio/1515245> (дата обращения: 30.10.2021).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*СОБОЛЕВ Никита Эдуардович* – магистрант 2-го курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [n.sobolew.2021@gmail.com](mailto:n.sobolew.2021@gmail.com)

*КРУПНОВ Андрей Владимирович* – старший преподаватель кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [AV.Krupnov@yandex.ru](mailto:AV.Krupnov@yandex.ru)

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Соболев Н.Э., Крупнов А.В. Выбросы, связанные с производством электроэнергии, и перспективы развития энергетики // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 39–50.

---

### EMISSIONS RELATED TO ELECTRICITY PRODUCTION AND PROSPECTS FOR ENERGY DEVELOPMENT

*N.E. Sobolev, A.V. Krupnov*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The article examines the current situation with the energy sector in Russia and its possible prospects, establishes the percentages of each generation source in the country and their ratios. Emissions (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM<sub>2,5</sub>, VOC<sub>s</sub>) for each type of power plants, their relationship and the total amount per kilowatt hour of electricity produced (453 g CO<sub>2</sub>, 1 mg SO<sub>2</sub>, 0,83 mg NO<sub>x</sub>, 0,07 mg PM<sub>2,5</sub>, 0,053 mg VOC<sub>s</sub>) were analyzed and calculated. The comparison of different countries in terms of carbon dioxide emissions, in which Russia ranks fourth, is given. It is revealed that Russia is also in fourth place in the world in terms of electricity production, and decarbonization of electric power generation is necessary for Russia's transition to a sustainable energy future.



**Keywords:** energy, green energy, renewable energy sources, emissions, greenhouse effect, types of power plants in Russia, decarbonization, electricity.

### REFERENCES

1. Akulova A.Sh., Shtramel A.V. Development of «green» energy in Russia: advantages and disadvantages // *Innovacionnaya nauka*. 2020. No. 11. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/razvitie-zelenoy-energetiki-v-rossii-preimuschestva-i-nedostatki> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
2. Renewable energy in Russia and other EAEU and CIS states: problems and prospects of legal regulation / T.V. Efimtseva, A.A. Dyakonova, E.S. Mikhailova, O.V. Rakhmatullina, R.N. Salieva. URL: <http://www.publishing-vak.ru/file/archive-law-2019-12/11-efimtseva.pdf> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
3. Danilov-Danilyan V.I., Losev K.S. *Ecologicheskii vyzov i ustoichivoe razvitie* [Ecological challenge and sustainable development]. Moscow: Progress-Tradiciya. 2000. 414 p.
4. «Zelyonaya ekonomika». *Novaya paradigma razviviya strany* [«Green» economy. A new paradigm of the country's development] / Bobylev S.N. [et al.]; under the general editorship of A.V. Shevchuk. Moscow: SOPS. 2015. 246 p. (In Russian).
5. Indicators of the work of the EEC / ECO. Generation and consumption // SO UPS. URL: <https://www.so-ups.ru/functioning/ees/ees-indicators/ees-gen-consump-hour/> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
6. Information review «Unified Energy System of Russia»: interim results (operational data) // SO UPS. URL: [https://www.so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/ups-review/2021/ups\\_review\\_0921.pdf](https://www.so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/ups-review/2021/ups_review_0921.pdf) (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
7. Information and technical reference book on transitional technologies ITS 38-2017. Combustion of fuel at large installations in the field of energy production // Federal Agency for Technical Regulation and Metrology «ROSSTANDART». URL: <https://rst.gov.ru:8443/file-service/file/load/1520858962627> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
8. Kuashning F. *Systemy vozobnovlyaemuh istochnikov energii* [Renewable energy systems. Technologies. Calculations. Modeling]. Astana: Foliant. 2013. 432 p. (In Russian).
9. Lebedev Yu.V., Lebedeva T.A. Green energy: state and expectations // Green economy, green energy, green investments. URL: [https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61011/1/978-5-8295-0584-4\\_40.pdf](https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61011/1/978-5-8295-0584-4_40.pdf) (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
10. Report on environmental safety of Kalinin NPP for 2020 // Rosatom. URL: <https://www.rosenergoatom.ru/upload/iblock/5b3/5b3b697a00332e0553e6822e25e80d9e.pdf> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
11. Electricity consumption in the power system of the Tver region // SO UPS. URL: <https://www.so-ups.ru/odu-center/news/odu-center-news-view/news/16577/> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
12. List of countries by carbon dioxide emissions // Wikipedia. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Список\\_стран\\_по\\_эмиссии\\_CO2](https://ru.wikipedia.org/wiki/Список_стран_по_эмиссии_CO2) (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
13. Sushkov V.A. Preliminary materials on the environmental impact assessment of the operation of power units No. 2, 3 of the Kalinin NPP at the reactor plant capacity of 104 % of the nominal // Rosenergoatom. Udomlya, Tver: 2013. URL: <https://www.rosenergoatom.ru/upload/iblock/67e/67e7d4dcb3e3d01dfd6322652a07d03c.pdf> (date of access: 30.10.2021). (In Russian).
14. Argonne release GREET 2020 // Green car congress. URL: <https://www.greencarcongress.com/2020/10/20201010-greet.html> (date of access: 30.10.2021).

15. Carbon dioxide emissions from energy consumption by source // EIA GOV USA. URL: <https://www.eia.gov/environment/> (date of access: 30.10.2021).
16. Power generation technology comparison from a life cycle perspective (report). URL: <https://www.osti.gov/biblio/1515245> (date of access: 30.10.2021).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*SOBOLEV Nikita Eduardovich* – 2th year Master Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [n.sobolew.2021@gmail.com](mailto:n.sobolew.2021@gmail.com)

*KRUPNOV Andrey Vladimirovich* – Senior Lecturer of the Department of Power Supply and Electrical Equipment, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [AV.Krupnov@yandex.ru](mailto:AV.Krupnov@yandex.ru)

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Sobolev N.E., Krupnov A.V. Emissions related to electricity production and prospects for energy development // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 1 (13), pp. 39–50.

УДК 537.862

### ТРИИНДУКТИВНЫЙ ОСЦИЛЛЯТОР

*И.П. Попов*

*Курганский государственный университет (г. Курган)*

© Попов И.П., 2022

**Аннотация.** Существуют осцилляторы с взаимным преобразованием кинетической энергии груза в энергию либо магнитного, либо электрического поля, а также осцилляторы с взаимным преобразованием потенциальной энергии пружины в энергию либо электрического, либо магнитного поля. Целью работы являлось построение математической модели трииндуктивного осциллятора. Сделан вывод, что в *LLL* осцилляторе происходят свободные колебания тока (без питания извне), следовательно, любая фаза является источником реактивной мощности двух других фаз. Это создает предпосылку снижения потока реактивной мощности в сети за счет взаимной компенсации реактивной мощности фаз. Другими словами, фазы симметричной нагрузки частично могут обмениваться реактивной мощностью между собой, а не с сетью.

**Ключевые слова:** осциллятор, энергия, трииндуктивный, колебания, реактивная мощность, фаза.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-50-55**

#### ВВЕДЕНИЕ

Известны два основных вида колебаний: первый обусловлен взаимным преобразованием кинетической энергии груза в потенциальную энергию пружины; второй – энергии магнитного поля катушки в энергию электрического поля конденсатора.

Относительно недавно были описаны следующие виды осцилляторов:  
 $mL$  с взаимным преобразованием кинетической энергии груза в энергию магнитного поля [1–3] с собственной частотой колебаний

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{y}{mL}},$$

где  $y$  – параметрический коэффициент;

$mC$  с взаимным преобразованием кинетической энергии груза в энергию электрического поля [4, 5] с собственной частотой колебаний

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{y}{mC}};$$

$kC$  с взаимным преобразованием потенциальной энергии пружины в энергию электрического поля [6, 7] с собственной частотой колебаний

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{y_1 C}};$$

$kL$  с взаимным преобразованием потенциальной энергии пружины в энергию магнитного поля [8–10] с собственной частотой колебаний

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{y_2 L}}.$$

На основе этого возникает вопрос: нельзя ли создать осциллятор с взаимным преобразованием энергии магнитного поля в энергию магнитного же поля другой катушки?

Целью работы является построение математической модели такого осциллятора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке представлена схема  $LLL$  осциллятора в составе синхронной электрической машины [11] и трех катушек индуктивности.

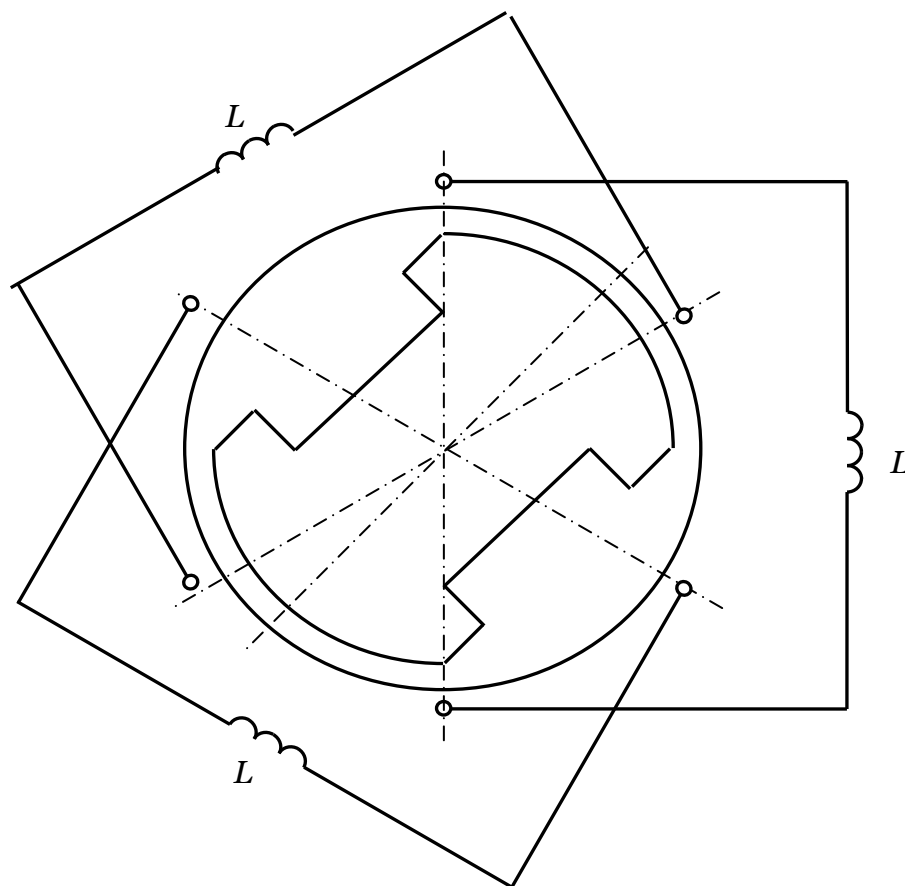
Электрические уравнения  $LLL$  осциллятора:

$$\begin{aligned} BlnR \frac{d\varphi}{dt} \cos \varphi &= L \frac{di_1}{dt}; \\ BlnR \frac{d\varphi}{dt} \cos \left( \frac{2}{3} \pi - \varphi \right) &= L \frac{di_2}{dt}; \\ BlnR \frac{d\varphi}{dt} \cos \left( -\frac{2}{3} \pi - \varphi \right) &= L \frac{di_3}{dt}, \end{aligned}$$

где  $B$  – магнитная индукция в зазоре машины;  $l$  – длина активной части витков якорной обмотки;  $n$  – число витков;  $R$  – радиус якорной обмотки;  $\varphi$  – угол поворота якоря;  $i_1, i_2, i_3$  – токи в катушках.

Отсюда получаем:

$$\begin{aligned} i_1 &= -\frac{BlnR}{L} \sin \varphi; \\ i_2 &= \frac{BlnR}{L} \sin \left( \frac{2}{3} \pi - \varphi \right); \\ i_3 &= \frac{BlnR}{L} \sin \left( -\frac{2}{3} \pi - \varphi \right). \end{aligned}$$

Модель *LLL* осциллятора

Находим механический момент:

$$\begin{aligned}
 & Bln_1 R \cos \varphi + Bln_2 R \cos \left( \frac{2}{3} \pi - \varphi \right) + Bln_3 R \cos \left( -\frac{2}{3} \pi - \varphi \right) = \\
 & = -Bln \frac{BlnR}{L} \sin \varphi R \cos \varphi + Bln \frac{BlnR}{L} \sin \left( \frac{2}{3} \pi - \varphi \right) R \cos \left( \frac{2}{3} \pi - \varphi \right) + \\
 & \quad + Bln \frac{BlnR}{L} \sin \left( -\frac{2}{3} \pi - \varphi \right) R \cos \left( -\frac{2}{3} \pi - \varphi \right) = \\
 & = -\frac{(BlnR)^2}{2L} \sin 2\varphi + \frac{(BlnR)^2}{2L} \sin \left( \frac{4}{3} \pi - 2\varphi \right) + \frac{(BlnR)^2}{2L} \sin \left( -\frac{4}{3} \pi - 2\varphi \right) = \\
 & = -\frac{(BlnR)^2}{2L} \sin 2\varphi + \frac{(BlnR)^2}{2L} \left( \sin \frac{4}{3} \pi \cos 2\varphi - \cos \frac{4}{3} \pi \sin 2\varphi \right) + \\
 & \quad + \frac{(BlnR)^2}{2L} \left( -\sin \frac{4}{3} \pi \cos 2\varphi - \cos \frac{4}{3} \pi \sin 2\varphi \right) = 0.
 \end{aligned}$$

Из этого следует, что ротор вращается без ускорения и  $\varphi = \omega_0 t$ . Получаем выражения:

$$i_1 = -\frac{BlnR}{L} \sin \omega_0 t;$$
$$i_2 = \frac{BlnR}{L} \sin \left( \frac{2}{3} \pi - \omega_0 t \right);$$
$$i_3 = \frac{BlnR}{L} \sin \left( -\frac{2}{3} \pi - \omega_0 t \right).$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В *LLL* осцилляторе происходят свободные колебания тока (без питания извне). Это значит, что любая фаза является источником реактивной мощности двух других фаз. Данное обстоятельство создает предпосылку снижения потока реактивной мощности в сети за счет взаимной компенсации реактивной мощности фаз [12]. Иными словами, фазы симметричной нагрузки частично могут обмениваться реактивной мощностью между собой, а не с сетью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов И.П., Сарапулов Ф.Н., Сарапулов С.Ф. Инертно-индуктивный осциллятор // *Вестник Курганского государственного университета. Технические науки*. 2013. Вып. 8. № 2 (29). С. 80–81.
2. Попов И.П. Электромеханические или искусственные масса и упругость // *Вестник Псковского государственного университета. Технические науки*. 2016. Вып. 4. С. 89–94.
3. Попов И.П. Накопитель энергии с искусственной инертной емкостью // *Вестник Калужского университета*. 2019. № 4. С. 71–73.
4. Попов И.П. Инертно-емкостная колебательная система // *Зауральский научный вестник*. 2013. № 2 (4). С. 65–66.
5. Попов И.П., Чарыков В.И., Попов Д.П. Электромеханические колебания в системах автоматики // *Вестник НГАУ*. 2014. № 4 (33). С. 173–177.
6. Попов И.П. Спонтанные упруго-емкостные колебания в системах автоматики // *Вестник Морского государственного университета им. адмирала Г.И. Невельского. Серия: Автоматическое управление, математическое моделирование и информационные технологии*. 2017. Вып. 78. С. 93–97.
7. Попов И.П. Искусственные масса и упругость // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2016. № 1 (29). С. 7–11.
8. Попов И.П. Спонтанные упруго-индуктивные колебания в технических средствах автоматизации // *Автоматизированные технологии и производства*. 2019. № 1 (19). С. 18–20.
9. Попов И.П. Упруго-индуктивное устройство // *Зауральский научный вестник*. 2011. Вып. 1. С. 181–183.
10. Попов И.П., Чумаков В.Г., Родионов С.С., Шевцов И.В., Низавитин С.С., Михайлов В.В. Упругая емкость в цепи питания пьезоэлектрического преобразователя // *Вестник Курганского государственного университета. Технические науки*. 2016. Вып. 11. № 3 (42). С. 87–89.

11. Попов И.П. Амплитудно-частотные особенности режимов нагрузки синхронной электрической машины // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2020. № 2 (6). С. 49–56.
12. Павлов В.Д. Автокомпенсация реактивной мощности в электрических сетях // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2021. Т. 14. № 6. С. 684–688. DOI: 10.17516/1999–494X-0342.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

*ПОПОВ Игорь Павлович* – старший преподаватель кафедры технологии машиностроения, металлорежущих станков и инструментов, ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет», 640020, г. Курган, ул. Советская, д. 63/4. E-mail: *ip.popov@yandex.ru*

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Попов И.П. Трииндуктивный осциллятор // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2021. № 1 (13). С. 50–55.

---

## TRI-INDUCTIVE OSCILLATOR

*I.P. Popov*

*Kurgan State University (Kurgan)*

**Abstract.** There are oscillators with mutual conversion of the kinetic energy of the load into the energy of either a magnetic or electric field, as well as oscillators with mutual conversion of the potential energy of the spring into the energy of either an electric or magnetic field. The aim of the work was to build a mathematical model of three inductive oscillators. In the LLL of the oscillator, free current fluctuations occur (without external power supply), therefore, any phase is a source of reactive power of the other two phases. This circumstance creates prerequisites for reducing the flow of reactive power in the network due to mutual compensation of the reactive power of the phases. In other words, the phases of a symmetrical load can at least partially exchange reactive power among themselves, and not with the network.

**Keywords:** oscillator, energy, tri-inductive, oscillations, reactive power, phase.

### REFERENCES

1. Popov I.P., Sarapulov F.N., Sarapulov S.F. Inert-inductive oscillator. *Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskiye nauki*. 2013. Iss. 8. No. 2 (29), pp. 80–81. (In Russian).
2. Popov I.P. Electromechanical or artificial mass and elasticity. *Vestnik Pskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskiye nauki*. 2016. Iss. 4, pp. 89–94. (In Russian).
3. Popov I.P. Energy storage device with an artificial inert capacity. *Vestnik Kaluzhskogo universiteta*. 2019. No. 4, pp. 71–73. (In Russian).

4. Popov I.P. Inert-capacitive oscillatory system. *Zaural'skiy nauchnyy vestnik*. 2013. No. 2 (4), pp. 65–66. (In Russian).
5. Popov I.P., Charykov V.I., Popov D.P. Electromechanical vibrations in automation systems. *Vestnik NGAU*. 2014. No. 4 (33), pp. 173–177. (In Russian).
6. Popov I.P. Spontaneous elastic-capacitive oscillations in automation systems. *Vestnik Morskogo gosudarstvennogo universiteta im. admirala G.I. Nevel'skogo. Seriya: Avtomaticheskoye upravleniye, matematicheskoye modelirovaniye i informatsionnye tekhnologii*. 2017. Iss. 78, pp. 93–97. (In Russian).
7. Popov I.P. Artificial mass and elasticity. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2016. No. 1 (29), pp. 7–11. (In Russian).
8. Popov I.P. Spontaneous elastic-inductive oscillations in technical means of automation. *Avtomatizirovannyye tekhnologii i proizvodstva*. 2019. No. 1 (19), pp. 18–20. (In Russian).
9. Popov I.P. Elastic-inductive device. *Zaural'skiy nauchnyy vestnik*. 2011. Iss. 1, pp. 181–183. (In Russian).
10. Popov I.P., Chumakov V.G., Rodionov S.S., Shevtsov I.V., Nizavitin S.S., Mikhailov V.V. Elastic capacitance in the power supply circuit of a piezoelectric converter. *Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskoye nauki*. 2016. Iss. 11. No. 3 (42), pp. 87–89. (In Russian).
11. Popov I.P. Amplitude-frequency features of load modes of a synchronous electric machine. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya «Stroitel'stvo. Elektrotekhnika i khimicheskiye tekhnologii»*. 2020. No. 2 (6), pp. 49–56. (In Russian).
12. Pavlov V.D. Autocompensation of reactive power in electrical networks. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii*. 2021. Vol. 14. No. 6, pp. 684–688. DOI: 10.17516/1999-494X-0342.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*POPOV Igor Pavlovich* – Senior Lecturer of the Department of Technology of Mechanical Engineering, Machine Tools and Instruments, Kurgan State University, 63/4, Sovetskaja St, Kurgan, 640020, Russia. E-mail: *ip.popow@yandex.ru*

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Popov I.P. Tri-inductive oscillator // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2022. No. 1 (13), pp. 50–55.

УДК 539.2

**ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО  
РАСЧЕТНО-ИСПЫТАТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА СН-ЭВМ***И.А. Саврасов**ООО СК «ИнжГидроПроектСтрой» (г. Санкт-Петербург)*

© Саврасов И.А., 2022

**Аннотация.** В работе представлена электромеханическая часть автоматизированного испытательного комплекса СН-ЭВМ, предназначенного для исследования свойств конструкционных материалов при комбинированном воздействии осевой силы, крутящего момента и внутреннего давления. В состав электромеханической части входят датчики усилий и деформаций, измерительные преобразователи сигналов датчиков, аналого-цифровой комплекс (АЦК), система графического отображения информации (монитор ЭВМ), управляющая ЭВМ с устройством связи и блоком управления, двигатель постоянного тока типа ПБСТ мощностью 1,2 кВт.

**Ключевые слова:** испытательный комплекс, эксперимент, электрические датчики, блок управления, электродвигатели, автоматизированные электроприводы.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-56-60**

Одной из актуальных задач экспериментальной механики деформируемого твердого тела является исследование механических свойств конструкционных материалов при сложном комбинированном нагружении [1, 2]. В лаборатории механических испытаний ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» на автоматизированном испытательном комплексе СН-ЭВМ [3] (рис. 1) проводятся систематические экспериментальные исследования упругопластического поведения конструкционных материалов при комбинированном воздействии осевой силы, крутящего момента и внутреннего давления на тонкостенные цилиндрические оболочки.

Автоматизированный экспериментальный комплекс состоит из нагружающей установки, реализующей трехпараметрическое воздействие на образец (осевое нагружение, кручение и внутреннее давление), датчиков усилий и деформаций, измерительных преобразователей сигналов датчиков, аналого-цифрового комплекса (АЦК), системы графического отображения информации (монитора ЭВМ), управляющей ЭВМ с устройством связи и блоком управления. Блок управления выполняет функции задатчика траектории нагружения и регулятора, а в случае работы комплекса под управлением ЭВМ является согласующим устройством, обеспечивающим доступ оператора в процесс управления экспериментом с целью изменения режима и параметров регулирования. Источником первичного сигнала формирования траектории является прецизионный цифро-аналоговый генератор линейно изменяющегося напряжения (ГЛИН), представляющий собой последовательное включение кварцевого генератора прямоугольных импульсов, перестраиваемого делителя частоты, счетчика импульсов и цифро-аналогового преобразователя.





Рис. 1. Автоматизированный испытательный комплекс СН-ЭВМ

Диапазон изменения скорости выходного напряжения ГЛИН составляет от 1,0 до 3 в/с, дискретность выхода – 0,1 %, максимальное напряжение – 10 В. По выбору оператора входом каждого из трех задатчиков может быть либо выходной сигнал ГЛИН (параметрическое задание), либо измеряемый параметр одной из двух других координат (функциональное задание), либо сигнал от ЭВМ. Регулятор каждого из трех каналов обеспечивает выбор режима управления по деформации или нагрузке, а также включения-отключения обратной связи и изменения коэффициента регулирования в диапазоне от 1 до 50. Выходные сигналы регуляторов управляют работой автоматизированных электроприводов, в качестве которых в комплексе используются маломощные двигатели постоянного тока Д12ТФ, работающие от операционных усилителей напряжения с мощным выходным каскадом, и двигатель постоянного тока типа ПБСТ мощностью 1,2 кВт (рис. 2), работающий в комплекте с тиристорным преобразователем ТЭР-8. Крутящий момент в установке СН создается червячным редуктором и электродвигателем, которые расположены на подвижной траверсе рамы машины.

Для оперативного качественного контроля за ходом эксперимента измерительная информация выводится на ЭВМ. Измерение компонент нагрузок, действующих на образец, осуществляется тензорезисторным датчиком-силоизмерителем осевого усилия и крутящего момента и потенциометрическим датчиком внутреннего давления 2МД-300Т.

Механическая часть выполнена на базе испытательной машины ЦДМУ-30 («ФЕБ Веркштофпрюфмашинен Лейпциг», ГДР) и включает в себя замкнутую силовую раму с размещенными на ней элементами крепления образца и приводами реализуемых усилий (рис. 3). Вместе с электрической частью привод позволяет реализовать усилия растяжения-сжатия в образце до 60 кН и требуемый диапазон скоростей деформаций.

Усилия измеряются прямо на исследуемом объекте – цилиндрической оболочке. Нагрузки, действующие на образец (осевая и крутящий момент), определяются с помощью силоизмерителя, который состоит из круглой мембраны и элемента типа «беличья клетка» с наклеенными на них тензорезисторами (рис. 4).



Рис. 2. Двигатель постоянного тока ПБСТ



Рис. 3. Механическая часть

Рис. 4. Силопреобразователь  
«беличья клетка»

Датчики (тензорезисторы) рассчитаны на осевую силу 60 кН и крутящий момент 0,5 кНм. Погрешность в определении компонент нагрузки не превышает 1 %.

Механическая установка имеет требуемые захватные приспособления, а также средства измерения составляющих усилий и перемещений точек испытываемого образца. Включение в систему управления экспериментом ЭВМ с устройством сопряжения с объектом существенно упрощает подготовку и проведение физического эксперимента (см. рис. 4).

Испытательный комплекс СН-ЭВМ допускает проведение опытов как в трехмерном пространстве напряжений (мягкое нагружение), так и в трехмерном пространстве деформаций (жесткое или кинематическое нагружение) А.А. Ильюшина. Переход из одного подпространства в другое определяется выбором параметров управления.

Результаты экспериментальных исследований деформирования материалов при сложном нагружении используются для построения новых и аттестации существующих математических моделей теории пластичности. Например, на основе анализа полученных экспериментальных данных предложены математические модели процессов сложного упругопластического деформирования материалов по плоским и пространственным траекториям [3–6]. Таким образом, проводимые экспериментальные исследования упругопластического поведения металлов для изучения эффектов сложного нагружения являются актуальными и направлены на сбор экспериментальных данных, а также разработку и проверку достоверности моделей теории пластичности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гулятьев В.И. Закономерности пластического деформирования конструкционных материалов при сложном нагружении. Дисс... докт. техн. наук. Тверь. 2012. 337 с.
2. Зубчанинов В.Г. Механика процессов пластических сред. М.: Физматлит. 2010. 352 с.
3. Патент РФ 97108023/20. *Автоматизированный комплекс для исследования упруговязко-пластических свойств материалов при сложном нагружении* / Зубчанинов В.Г., Охлопков Н.Л., Акимов А.В.; Заявл. 20.05.1997. Оpubл. 16.07.1998.
4. Zubchaninov V.G., Alekseev A.A., Gultiaev V.I. Modeling of deformation processes of structural steels along circular paths // *Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference on Modelling and Methods of Structural Analysis*. 2019. Vol. 1425. P. 1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/1425/1/012186.
5. Зубчанинов В.Г., Алексеев А.А., Гулятьев В.И. Влияние замены неаналитических траекторий с точками излома гладкими траекториями на сложность процессов деформирования и нагружения материалов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. 2020. № 2. С. 52–63. DOI: 10.15593/perm.mech/2020.2.05.
6. Зубчанинов В.Г., Алексеев А.А., Гулятьев В.И., Алексеева Е.Г. Процессы сложного нагружения конструкционной стали по пятизвенной кусочно-ломаной траектории деформирования // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. 2019. № 61. С. 32–44. DOI: 10.17223/19988621/61/4.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

*САВРАСОВ Иван Александрович* – генеральный директор ООО СК «ИнжГидро-ПроектСтрой», 191028, Россия, г. Санкт-Петербург, Литейный проспект, д. 22, лит. А.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Саврасов И.А. Электромеханическая часть автоматизированного расчетно-испытательного комплекса СН-ЭВМ // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2022. № 1 (13). С. 56–60.

**ELECTROMECHANICAL PART OF AUTOMATED CALCULATION  
AND TEST COMPLEX OF SN-COMPUTERS***I.A. Savrasov**ООО СК «InzhGidroProektStroj» (St. Petersburg)*

**Abstract.** The work presents the electromechanical part of the automated test complex SN-computer, designed to study the properties of structural materials under the combined influence of axial force, torque and internal pressure. Electromechanical part includes force and strain sensors, measuring transducers of sensor signals, analogue-to-digital complex (ADC), system of graphical display of information (computer monitor), control computer with communication device and control unit, DC motor of PBST type with capacity of 1,2 kW.

**Keywords:** test complex, experiment, electrical sensors, control unit, electric motors, automated electric drives.

**REFERENCES**

1. Gultiaev V.I. Laws of plastic deformation of structural materials at complex loading. Doct. Diss. (Engineering). Tver. 2012. 337 p. (In Russian).
2. Zubchaninov V.G. Mekhanika processov plasticheskikh sred [Mechanics of processes of plastic media]. Moscow: Fizmatlit. 2010. 352 p.
3. Patent RF 97108023/20. *Avtomatizirovannyj kompleks dlya issledovaniya uprugovyazko-plasticheskikh svoystv materialov pri slozhnom nagruzhenii* [Automated complex for investigation of elastic and viscous properties of materials under complex loading]. Zubchaninov V.G., Ohlopkov N.L., Akimov A.V. Declared 20.05.1997. Published 16.07.1998. (In Russian).
4. Zubchaninov V.G., Alekseev A.A., Gultiaev V.I. Modeling of deformation processes of structural steels along circular paths. *Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference on Modelling and Methods of Structural Analysis*. 2019. Vol. 1425, pp. 1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/1425/1/012186.
5. Zubchaninov V.G., Alekseev A.A., Gultiaev V.I. The effect of replacing non-analytical trajectories with smooth trajectories with fracture points on the complexity of material deformation and loading processes. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*. 2020. No. 2, pp. 52–63. DOI: 10.15593/perm.mech/2020.2.05. (In Russian).
6. Zubchaninov V.G., Alekseev A.A., Gultiaev V.I., Alekseeva E.G. Processes of complex loading of structural steel along a five-link piecemeal-broken deformation trajectory. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika*. 2019. No. 61, pp. 32–44. DOI: 10.17223/19988621/61/4. (In Russian).

**INFORMATION ABOUT THE AUTHOR**

*SAVRASOV Ivan Alexandrovich* – Chief Executive Officer, Ltd CC «InzhGidroProektStroj», 22, Liteyny Avenue, St. Petersburg, 191028, Russia.

**CITATION FOR AN ARTICLE**

Savrasov I.A. Electromechanical part of automated calculation and test complex of SN-computers // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 1 (13), pp. 56–60.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 662.75

### СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И БИОМАССЫ

*С.Д. Емельянова, А.С. Ходанкова, А.А. Степачева*  
*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Емельянова С.Д., Ходанкова А.С.,  
Степачева А.А., 2022

**Аннотация.** На сегодняшний день интенсивно ведутся исследования возможности совместной переработки нефтяных фракций и растительных масел в жидкие углеводороды с применением катализаторов гидроочистки нефти. При использовании данных технологий, несмотря на их эффективность, специалисты сталкиваются с такими проблемами, как применение большого количества водорода и высоких температур, что существенно влияет на себестоимость и экономическую эффективность методов. Кроме того, в существующих работах используются промышленные сульфидированные  $\text{CoMo}$ ,  $\text{NiMo}$  или цеолитные катализаторы, которые склонны к потере активности за счет вымывания и деструкции активной фазы и зауглероживания поверхности. В статье приведены результаты исследований совместной переработки тяжелых фракций нефти и биотоплива на примере модельных соединений в среде сверхкритического растворителя в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, синтезированных методом гидротермального осаждения. Была показана эффективность применения предлагаемых подходов, обеспечивающих высокую степень превращения исходных компонентов (более 80 %) и выход углеводородов с числом атомов углерода 6–10 до 100 %.

**Ключевые слова:** совместная конверсия, катализаторы, сверхкритический гексан, нефтяные фракции, биотопливо.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-61-70**

### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня производство жидкого моторного топлива сталкивается с такими задачами, как соответствие конечного продукта существующим мировым стандартам (по содержанию серы, кислорода и азота), а также тенденции замещения нефтяного топлива возобновляемым. Существующие на данный момент жидкие топлива из биомассы (в том числе бионефть и биодизель) не всегда обладают хорошей смешиваемостью с нефтяным топливом и зачастую требуют дополнительной модификации в целях соответствия топливным стандартам. Одним из основных направлений улучшения качества биотоплива является их гидропереработка [1, 2].

При гидропереработке топлива из биомассы и при гидропереработке нефти используются одни и те же условия и катализаторы, поэтому интеграция процессов улучшения качества биотоплива в существующие технологии переработки нефти является одним из перспективных направлений производства жидких моторных топлив [2]. В последнее время все большее значение приобретает совместная переработка биогенного сырья и нефтяных фракций [3]. На сегодняшний день совместная переработка нефтяных фракций и биотоплива осуществляется тремя основными способами:

- 1) гидропереработкой дизельного топлива и растительных масел [4];
- 2) гидропереработкой газойля и бионефти [5];
- 3) гидрокрекингом вакуумного газойля и бионефти [6].

Существующие технологии совместной переработки нефтяного сырья и биотоплива, как правило, осуществляются без использования растворителей в проточном режиме с высоким расходом водорода. Нефтяные углеводороды в этом случае играют роль растворителей. Однако высокая вязкость нефтяных углеводородов требует использования высокой температуры (450–500 °С) [6], а низкая растворимость водорода в таких смесях – обеспечения высокого давления [7]. В настоящее время исследования в области совместной гидропереработки нефтяных фракций и биотоплива ведутся по двум основным направлениям:

1) снижения температуры процесса и расхода водорода. Для снижения стоимости процессов гидропереработки применяется несколько подходов, в частности использование сверхкритических растворителей. Этот способ, помимо снижения температуры процесса, может обеспечить поступление атомарного водорода и таким образом способен снизить расход водорода. По данным источника [8], гексан и легкие спирты являются наиболее перспективными растворителями, поскольку они позволяют проводить процесс в относительно мягких условиях;

2) поиска новых катализаторов, дешевых и устойчивых к быстрой дезактивации. Катализаторы, используемые при гидропереработке, делятся на два типа:

соединения переходных металлов (сульфидов, нитридов, фосфидов), нанесенные на оксиды алюминия [9], оксид кремния [10] или цеолиты [11];

благородные и редкоземельные металлы, такие как платина, палладий, рений и родий, нанесенные на углеродные или оксидные носители [12].

В данной работе приводятся результаты исследований совместной переработки тяжелых нефтей и биотоплив на примере модельных соединений. Процесс выполнялся в среде сверхкритического растворителя в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, синтезированных методом гидротермального осаждения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Методика синтеза катализаторов методом гидротермального осаждения*

Синтез катализаторов проводили в стальном реакторе высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США). 1 г носителя, предварительно измельченного до размеров частиц не более 70 мкм, обработанного ацетоном и высушенного при 70±2 °С, помещали в реактор, туда же вносили раствор соответствующего прекурсора (в расчете на 1–10 масс. % металла от массы носителя) и 0,1 г гидрокарбоната натрия в качестве минерализатора в 15 мл воды. Реактор герметизировали и трехкратно продували азотом для удаления воздуха. Нагрев реакционной смеси проводили до температуры 200 °С в атмосфере азота при давлении 6 МПа. Конечное давление после нагрева составляло 7,8 МПа. Процесс синтеза

катализаторов составлял 15 мин при рабочих условиях. После окончания синтеза катализатор отфильтровывали, промывали 10–20 мл дистиллированной воды (до отсутствия реакции на хлорид- и нитрат-ионы), сушили при  $70 \pm 2$  °С. Катализаторы восстанавливали в токе водорода при температуре 300 °С.

В качестве носителей использовали сверхсшитый полистирол (СПС) нефункционализированный MN-270 (Purolite Inc., Великобритания); в качестве прекурсоров активной фазы – нитрат никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х. ч., «Реахим», Россия) и гидроксохлорид рутения ( $\text{RuOHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , х. ч., «Аурат», Россия).

#### ***Методика проведения совместной конверсии***

Эксперименты по совместной конверсии проводили в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). 1 г модельного соединения нефти и 1 г модельного соединения биотоплива растворяли в 30 мл гексана (х. ч., «Реахим», Россия). Реактор герметизировали и трижды продували азотом для удаления воздуха. Затем давление азота устанавливали равным 3,0 МПа, а реактор нагревали до 270 °С. После достижения температуры реакции давление увеличивалось до 8,5 МПа. Эксперименты проводили с варьированием времени процесса (от 10 мин до 3 ч) для поддержания фазового равновесия. В качестве модельных соединений использовали смеси: эйкозан (х. ч., «Реахим», Россия) – стеариновая кислота (х. ч., «Реахим», Россия); антрацен (х. ч., AcrosOrganic, США) – анизол (х. ч., AcrosOrganic, США); дибензотиофен (х. ч., AcrosOrganic, США) – анизол (х. ч., AcrosOrganic, США).

Жидкую фазу анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс-4000». Количественное определение компонентов реакционной среды проводили с использованием калибровочных графиков и внешнего стандарта.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

По результатам предыдущих исследований [13, 14] были выбраны никельсодержащие каталитические системы, нанесенные на сверхсшитый полистирол. Было проведено сравнение предложенных катализаторов с никелем, нанесенным на оксид кремния методом пропитки. Для оценки эффективности катализаторов использовались следующие параметры:

- относительная скорость расходования субстрата при 20 % конверсии ( $W_i$ );
- конверсия субстрата после 180 мин эксперимента;
- селективность к образованию продуктов после 180 мин эксперимента.

Результаты исследования влияния катализатора на процесс совместной конверсии смеси эйкозан – стеариновая кислота представлены в табл. 1.

Анализ продуктов реакции показал, что при использовании гексана в качестве растворителя наблюдается до 90 % конверсии стеариновой кислоты с селективностью по гептадекану до 95 %. При этом также наблюдается частичный крекинг с образованием углеводородов  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{12}$ . Добавление стеариновой кислоты к эйкозану приводит к увеличению степени его превращения до 32 % при использовании гексана. Таким образом, можно наблюдать синергетический эффект, который, возможно, связан с облегчением адсорбции эйкозана на активных центрах катализатора в присутствии молекул стеариновой кислоты.

Таблица 1

Результаты совместной конверсии смеси эйкозан – стеариновая кислота  
в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	$W_1$ , моль/л·мин	$W_2$ , моль/л·мин	$K_1$ , %	$K_2$ , %	Основные продукты конверсии после 180 мин $S$ , %
10%Ni/SiO <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	29,2	78,9	C <sub>8</sub> –C <sub>12</sub> алканы (31,5) C <sub>8</sub> –C <sub>12</sub> алкены (16,3) Гептадекан (52,2)
10%Ni/СПС	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	31,8	89,8	Гептадекан (94,7) Декан (54,4) Додекан (1,6) Нонан (2,3) C <sub>9</sub> –C <sub>12</sub> алкены (45,6)
1%Ru-10%Ni/СПС	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	38,0	92,2	Гептадекан (98,2) Декан (52,3) Додекан (1,6) Нонан (1,1) C <sub>9</sub> –C <sub>12</sub> алкены (43,0)

Примечание.  $K_1$  – конверсия эйкозана;  $K_2$  – конверсия стеариновой кислоты.

В то же время нельзя исключать неконкурентный механизм адсорбции молекул субстратов. Основным продуктом крекинга эйкозана являлись углеводороды C<sub>10</sub>. При этом образование C<sub>10</sub> алкенов указывает на то, что при использовании гексана не протекает процесс гидрирования. Необходимо отметить, что ни в жидкой фазе, ни при последующем анализе отработанного катализатора не было обнаружено продуктов конденсации углеводородов (моно- и полиароматических соединений). Вследствие этого можно предположить, что использование сверхкритического растворителя предотвращает (или значительно ингибирует) процесс закоксовывания катализатора за счет облегчения десорбции продуктов конверсии с поверхности и из пор каталитической системы.

Результаты исследования влияния катализатора на процесс совместной конверсии смеси антрацен – анизол в среде сверхкритического гексана представлены в табл. 2.

При добавлении анизола степень превращения антрацена значительно увеличивается и составляет 73 %. Конверсия анизола превышает 95 %. Анализ продуктов реакции показал преимущественное образование моноароматических соединений (бензола, толуола, ксилола). Как и для смеси эйкозан – стеариновая кислота, наблюдался синергетический эффект, заключающийся в увеличении конверсии модельного соединения нефти при добавлении к нему компонентов биотоплив.

Результаты исследования влияния катализаторов на процесс совместной конверсии смеси дибензотиофен – анизол в среде сверхкритического гексана представлены в табл. 3.



Таблица 2

Результаты совместной конверсии смеси антрацен – анизол  
в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	$W_1$ , моль/л·мин	$W_2$ , моль/л·мин	$K_1$ , %	$K_2$ , %	Основные продукты конверсии после 180 мин $S$ , %
10%Ni/SiO <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	63,3	89,9	Бензол (83,3) Толуол (11,6) Ксилол (4,9)
10%Ni/СПС	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	73,2	97,3	Бензол (71,5) Толуол (20,9) Ксилол (7,5)
1%Ru-10%Ni/СПС	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	80,1	99,4	Бензол (72,2) Толуол (19,9) Ксилол (7,7)

Примечание.  $K_1$  – конверсия антрацена;  $K_2$  – конверсия анизола.

Таблица 3

Результаты совместной конверсии смеси дибензотиофен – анизол  
в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	$W_1$ , моль/л·мин	$W_2$ , моль/л·мин	$K_1$ , %	$K_2$ , %	Основные продукты конверсии после 180 мин $S$ , %
10%Ni/SiO <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	91,2	97,3	Бензол (36,3) Толуол (11,5) Бифенил (5,4) C <sub>7</sub> –C <sub>10</sub> углеводороды (46,2)
10%Ni/СПС	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	92,0	97,5	Бензол (36,8) Толуол (19,8) Бифенил (4,2) C <sub>7</sub> –C <sub>10</sub> углеводороды (39,2)
1%Ru-10%Ni/СПС	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	98,7	100,0	Бензол (42,2) Толуол (19,5) Бифенил (8,5) C <sub>7</sub> –C <sub>10</sub> углеводороды (29,2)

Примечание.  $K_1$  – конверсия дибензотиофена;  $K_2$  – конверсия анизола.

Как и в предыдущих случаях, имело место увеличение эффективности разрыва связей С-О и С-S в исследуемых соединениях и увеличение степени их превращения выше 90 %. Кроме того, наблюдалось отличие путей превращения дибензотиофена от широко представленного в литературе процесса образования бифенила. В сверхкритическом гексане происходило преимущественное образование разветвленных насыщенных и ненасыщенных углеводородов C<sub>7</sub>–C<sub>10</sub>. Основными продуктами конверсии анизола были бензол и толуол. Анализ газовой фазы показал образование воды, сероводорода, СО, метанола, а также C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> углеводородов и низкомолекулярных тиолов.

Из данных, представленных в табл. 1–3, видно, что синтезированные катализаторы 10%Ni/СПС и 1%Ru-10%Ni/СПС в целом проявляют активность на 10–15 % выше по сравнению с катализатором 10%Ni/SiO<sub>2</sub>, что можно объяснить более высокой площадью поверхности и большей доступностью активных центров для предложенных каталитических систем [15, 16]. Однако катализатор на основе оксида кремния оказался более активен в процессах разрыва С-С связей (что особенно хорошо видно в процессе конверсии смеси эйкоза – стеариновая кислота). Это может быть связано с наличием кислотных центров на поверхности оксидного носителя. Добавление рутения к никелю также приводит к увеличению активности катализатора в среднем на 20–30 %. Такой эффект может достигаться за счет высокой активности формируемого на поверхности катализатора диоксида рутения в реакциях гидрирования и гидрогенолиза. Необходимо отметить, что селективность по отношению к основным продуктам процесса совместной конверсии для катализаторов на основе СПС практически не изменяется. Использование Ni/SiO<sub>2</sub>, как уже было отмечено, способствует формированию более низкомолекулярных продуктов.

Проведено исследование стабильности работы катализатора 1%Ru-10%Ni/СПС в процессе совместной конверсии смесей антрацен – анизол и дибензотиофен – анизол. Результаты представлены в табл. 4. Для исследования отбиралась порция отработанного катализатора. Он промывался теплым гексаном для удаления адсорбированных реагентов и продуктов.

*Таблица 4*

Результаты изучения стабильности работы 1%Ru-10%Ni/СПС  
в процессе совместной конверсии смеси дибензотиофен – анизол  
в сверхкритическом гексане

Номер цикла	$W_1$ , моль/л·мин	$W_2$ , моль/л·мин
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
10	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$

Как видно из представленных данных, катализатор сохраняет свою активность минимум в пяти последовательных циклах. При использовании катализатора более пяти циклов наблюдается плавное снижение активности, которое на десятом цикле не превышает 25 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований по совместной конверсии модельных соединений тяжелых фракций нефти и биотоплив можно сделать выводы:

1. При добавлении к модельному соединению тяжелых нефтей компонентов биотоплив наблюдается синергетический эффект, заключающийся в увеличении конверсии первого компонента смеси.

2. При использовании сверхкритического гексана в качестве растворителя наблюдается увеличение эффективности разрыва связей С-С, С-О и С-S.

3. Катализатор 1%Ru-10%Ni/СПС проявляет активность на 10–15 % выше по сравнению с классическим 10%Ni/SiO<sub>2</sub>.

4. Катализатор 1%Ru-10%Ni/СПС сохраняет свою активность минимум в пяти последовательных циклах, а последующее снижение активности не превышает 25 %.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peralta-Ruiz Y., Obregon L.G., González-Delgado Á. Design of biodiesel and bioethanol production process from microalgae biomass using exergy analysis methodology // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. Vol. 70. P. 1045–1050.
2. Wu L., Wang Y., Zheng L., Wang P., Han X. Techno-economic analysis of bio-oil co-processing with vacuum gas oil to transportation fuels in an existing fluid catalytic cracker // *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 197. Iss. 13. Article 111901. URL: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US202100016043> (дата обращения: 17.01.2022).
3. Tay S.Y., Rozali N.E.M., Wan Alwi S.R., Ho W.S., Manan Z.A., Klemes J.J. Design of grid-tied hybrid diesel-renewable energy systems using power pinch analysis // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 78. P. 25–30.
4. Chen J., Farooqi H., Fairbridge C. Experimental study on co-hydroprocessing canola oil and heavy vacuum gas oil blends // *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27. P. 3306–3315.
5. Chen S.-Y., Nishi M., Mochizuki T., Takagi H., Takatsuki A., Roschat W., Toba M., Yoshimura Y. Co-processing of jatropha-derived bio-oil with petroleum distillates over mesoporous CoMo and NiMo sulfide catalysts // *Catalysts*. 2018. Vol. 8 (59). P. 1–16.
6. Al-Sabawi M., Chen J., Ng S. Fluid catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26. P. 5355–5372.
7. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D. Refinery co-processing of renewable feeds // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. Vol. 68. P. 29–64.
8. Park J.-Y., Jeon W., Lee J.-H., Nam B., Lee I.-G. Effects of supercritical fluids in catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 377. Article 120312. URL: <https://www.aidic.it/iscres25/review/papers/189park.pdf> (дата обращения: 17.01.2022).
9. De Paz Carmona H., Horáček J., Tišler Z., Akhmetzyanova U. Sulfur free supported MoCx and MoNx catalysts for the hydrotreatment of atmospheric gas oil and its blends with rapeseed oil // *Fuel*. 2019. Vol. 254. Article 115582. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Sulfur-free-supported-MoCx-and-MoNx-catalysts-for-Carmona-Hor%C3%A1%C4%8Dek/428b4b19e84d3c6822a35da752c1721771eec09f> (дата обращения: 17.01.2022).
10. Sauvanaud L., Mathieu Y., Corma A., Humphreys L., Rowlands W., Maschmeyer T. Co-processing of lignocellulosic biocrude with petroleum gas oils // *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 5515. P. 139–145.
11. Santillan-Jimenez E., Pace R., Morgan T., Behnke C., Sajkowski D.J., Lappas A., Crocker M. Co-processing of hydrothermal liquefaction algal bio-oil and petroleum feedstock to fuel-like hydrocarbons via fluid catalytic cracking // *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 1881. P. 164–171.

12. Naik D.V., Kumar V., Prasad B., Poddar M.K., Behera B., Bal R., Khatri O.P., Adhikari D.K., Garg M.O. Catalytic cracking of jatropha-derived fast pyrolysis oils with VGO and their NMR characterization // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 398–405.
13. Stepacheva A., Gavrilenko A., Markova M., Monzharenko M., Yakubenok K., Sidorov A., Matveeva V., Sulman M. The use of supercritical solvents in polyaromatic conversion // *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 86. P. 1429–1434.
14. Stepacheva A., Markova M., Gavrilenko A., Dmitrieva A., Sulman M., Matveeva V., Sulman E. Co-processing of oil and bio-oil in the medium of supercritical solvent mixture // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 81. P. 169–174.
15. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Deoxygenation of fatty acids in supercritical hexane on catalysts synthesized hydrothermally for the production of biodiesel // *Chemical Engineering and Technology*. 2019. Vol. 42 (4). P. 780–787.
16. Stepacheva A.A., Markova M.E., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons // *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 74. P. 223–228.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна* – студентка 4-го курса химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

*ХОДАНКОВА Анна Станиславовна* – студентка 4-го курса химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

*СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна* – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Емельянова С.Д., Ходанкова А.С., Степачева А.А. Совместная конверсия модельных соединений тяжелых нефтяных фракций и биомассы // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 61–70.

---

### JOINT CONVERSION OF MODEL COMPOUNDS OF HEAVY OIL FRACTIONS AND BIOMASS

*S.D. Emelyanova, A.S. Khodankova, A.A. Stepacheva*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** To date, intensive research is being conducted on the possibility of joint hydrotreating of petroleum fractions and vegetable oils into liquid hydrocarbons using catalysts for hydrotreating oil. When using these technologies, despite their effectiveness, specialists face such problems as the use of large amounts of hydrogen and high temperatures, which significantly affects the cost and economic efficiency of the methods. In addition, industrial sulfidated CoMo, NiMo or zeolite catalysts are used in existing works, which are prone to loss of activity due to leaching and

destruction of the active phase and surface carburization. The article presents the results of studies of the joint processing of heavy fractions of oil and biofuels by the example of model compounds in a supercritical solvent medium in the presence of catalysts based on transition metals synthesized by hydrothermal deposition. The effectiveness of the proposed approaches was shown, providing a high degree of conversion of the initial components (more than 80 %) and the yield of hydrocarbons with a number of carbon atoms of 6–10 to 100 %.

**Keywords:** joint conversion, catalysts, supercritical hexane, oil fractions, biofuels.

#### REFERENCES

1. Peralta-Ruiz Y., Obregon L.G., González-Delgado Á. Design of biodiesel and bioethanol production process from microalgae biomass using exergy analysis methodology. *Chemical Engineering Transactions*. 2018. Vol. 70, pp. 1045–1050.
2. Wu L., Wang Y., Zheng L., Wang P., Han X. Techno-economic analysis of bio-oil co-processing with vacuum gas oil to transportation fuels in an existing fluid catalytic cracker. *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 197. Iss. 13. Article 111901. URL: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US202100016043> (date of access: 17.01.2022).
3. Tay S.Y., Rozali N.E.M., Wan Alwi S.R., Ho W.S., Manan Z.A., Klemes J.J. Design of grid-tied hybrid diesel-renewable energy systems using power pinch analysis. *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 78, pp. 25–30.
4. Chen J., Farooqi H., Fairbridge C. Experimental study on co-hydroprocessing canola oil and heavy vacuum gas oil blends. *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27, pp. 3306–3315.
5. Chen S.-Y., Nishi M., Mochizuki T., Takagi H., Takatsuki A., Roschat W., Toba M., Yoshimura Y. Co-processing of jatropha-derived bio-oil with petroleum distillates over mesoporous CoMo and NiMo sulfide catalysts. *Catalysts*. 2018. Vol. 8 (59), pp. 1–16.
6. Al-Sabawi M., Chen J., Ng S. Fluid catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review. *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, pp. 5355–5372.
7. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D. Refinery co-processing of renewable feeds. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. Vol. 68, pp. 29–64.
8. Park J.-Y., Jeon W., Lee J.-H., Nam B., Lee I.-G. Effects of supercritical fluids in catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil. *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 377. Article 120312. URL: <https://www.aidic.it/iscre25/review/papers/189park.pdf> (date of access: 17.01.2022).
9. De Paz Carmona H., Horáček J., Tišler Z., Akhmetzyanova U. Sulfur free supported MoCx and MoNx catalysts for the hydrotreatment of atmospheric gas oil and its blends with rapeseed oil. *Fuel*. 2019. Vol. 254. Article 115582. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Sulfur-free-supported-MoCx-and-MoNx-catalysts-for-Carmona-Hor%3%A1%4%8Dek/428b4b19e84d3c6822a35da752c1721771eec09f> (date of access: 17.01.2022).
10. Sauvanaud L., Mathieu Y., Corma A., Humphreys L., Rowlands W., Maschmeyer T. Co-processing of lignocellulosic biocrude with petroleum gas oils. *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 5515, pp. 139–145.
11. Santillan-Jimenez E., Pace R., Morgan T., Behnke C., Sajkowski D.J., Lappas A., Crocker M. Co-processing of hydrothermal liquefaction algal bio-oil and petroleum feedstock to fuel-like hydrocarbons via fluid catalytic cracking. *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 1881, pp. 164–171.
12. Naik D.V., Kumar V., Prasad B., Poddar M.K., Behera B., Bal R., Khatri O.P., Adhikari D.K., Garg M.O. Catalytic cracking of jatropha-derived fast pyrolysis oils with VGO and their NMR characterization. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, pp. 398–405.

13. Stepacheva A., Gavrilenko A., Markova M., Monzharenko M., Yakubenok K., Sidorov A., Matveeva V., Sulman M. The use of supercritical solvents in polyaromatic conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 86, pp. 1429–1434.
14. Stepacheva A., Markova M., Gavrilenko A., Dmitrieva A., Sulman M., Matveeva V., Sulman E. Co-processing of oil and bio-oil in the medium of supercritical solvent mixture. *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 81, pp. 169–174.
15. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Deoxygenation of fatty acids in supercritical hexane on catalysts synthesized hydrothermally for the production of biodiesel. *Chemical Engineering and Technology*. 2019. Vol. 42 (4), pp. 780–787.
16. Stepacheva A.A., Markova M.E., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons. *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 74, pp. 223–228.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*EMELYANOVA Sofia Denisovna* – 4th year Student of the Faculty of Chemical Engineering, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*KHODANKOVA Anna Stanislavovna* – 4th year Student of the Faculty of Chemical Engineering, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*STEPACHEVA Antonina Anatolyevna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *a.a.stepacheva@mail.ru*

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Emelyanova S.D., Khodankova A.S., Stepacheva A.A. Joint conversion of model compounds of heavy oil fractions and biomass // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Construction. Electrical engineering and chemical technologies»*. 2022. No. 1 (13), pp. 61–70.

УДК 662.71

#### СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ БЫСТРОГО И МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ

*Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман*  
*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Луговой Ю.В., Чалов К.В.,  
Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю.,  
Сульман М.Г., 2022

**Аннотация.** В работе представлено сравнение составов и свойств продуктов, полученных в результате медленного и быстрого пиролиза костры льна. Показано, что медленный пиролиз обеспечивает большую глубину превращения исходного сырья, что приводит к образованию газообразных и жидких продуктов с более высокой теплотворной

способностью (9,65 кДж/л и 16,51 МДж/кг соответственно). Твердый остаток медленного пиролиза характеризовался большей площадью поверхности и узким распределением пор по размерам по сравнению с остатком, полученным быстрым процессом.

**Ключевые слова:** сельскохозяйственные отходы, быстрый пиролиз, медленный пиролиз, состав продукта.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-70-81**

## ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы, связанные с использованием ископаемых видов топлива, а также сокращением запасов нефти, создают повышенный интерес к альтернативным источникам энергии. Биомасса в качестве одной из таких альтернатив считается углеродно-нейтральным, экологически чистым, возобновляемым и недорогим сырьем для производства энергии. Существует множество исследований по переработке биомассы, в том числе термические, электрохимические и биохимические методы. Однако тепловая конверсия остается основным подходом к конверсии этого возобновляемого источника [1]. Среди термических методов пиролиз является одним из наиболее подходящих для производства горючего газа, бионефти и биоугля [2–6].

Выход и состав продуктов пиролиза зависят от условий процесса, присутствия катализатора, типа реактора, предварительной обработки исходного сырья и режима нагрева [7–9]. Для успешного превращения биомассы в ценные соединения могут быть применены две основные технологии:

- 1) медленный пиролиз, который заключается в медленном нагреве (5–10 °С/мин) исходного сырья с высоким временем его удерживания в зоне нагрева;
- 2) быстрый пиролиз, который заключается в быстром нагреве биомассы (100–120 °С/мин) [10–12].

Согласно литературным данным, медленный пиролиз приводит в основном к образованию пиролизных газов и углеродного остатка [13, 14], а быстрый позволяет получать бионефть с высоким выходом [6, 15].

В данной работе приведены результаты исследований термохимического разложения сельскохозяйственных отходов с помощью быстрого и медленного пиролиза. Проведено сравнение выхода, состава и свойств газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза отходов переработки льна. По составу и свойствам костра льна близка к древесной биомассе. Этот тип отходов является недорогим и перспективным материалом, который может быть использован для производства энергии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Сырье для процесса пиролиза*

Костра льна была получена из Федерального научно-исследовательского центра лубяных культур. Экспериментально были определены свойства и состав исходного сырья (табл. 1).

Таблица 1

## Состав и свойства костры льна

Характеристики	Значение
Компоненты, %	
гемицеллюлоза	15,2
целлюлоза	38,1
лигнин	27,7
экстрактивные вещества	9,9
Элементный состав, %	
С	46,9
Н	5,7
N	0,6
O	37,5
S	0,1
Влажность, %	3,8
Зольность, %	4,2
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	17,3

**Процедура медленного пиролиза**

Образец костры льна массой 3 г загружали в реактор 1 (рис. 1) и продували азотом с помощью клапана 2. Реактор нагревали до 600 °С с помощью электропечи 6, оснащенной терморегулятором 7 с термопарой. Экспериментальная установка оснащена пробоотборником 3 для отбора проб газа и водной ловушкой 4 для отделения жидких продуктов пиролиза. Массы твердых и жидких продуктов определялись как разница между массой реактора и ловушки для жидкости до и после эксперимента. Газообразные продукты собираются в эвдиометре 5. Продолжительность эксперимента составляла 96 мин.

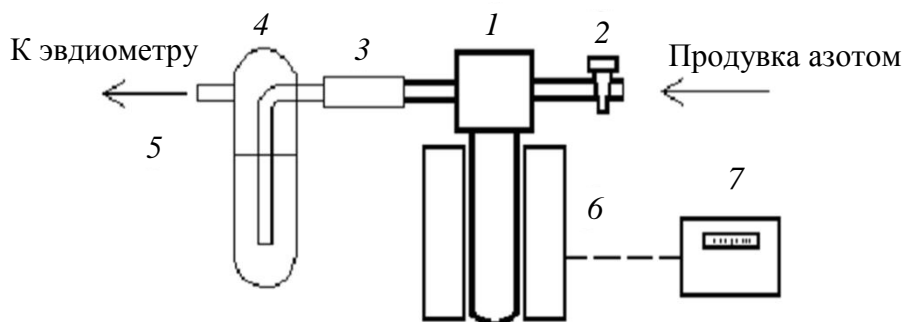


Рис. 1. Схема реактора медленного пиролиза

**Процедура быстрого пиролиза**

Образец костры льна массой 20 г загружали в загрузочное устройство 1 (рис. 2) с электрическим низкоскоростным смесителем, который обеспечивает равномерную подачу частиц сырья в реактор. Скорость вращения шнекового подающего устройства регулируется приспособлением, соединенным с мотором 4. Скорость вращения шнекового подающего устройства определяет время пребывания сырья в зоне нагрева внутри трубчатого реактора пиролиза 2. Нагрев реактора до 600 °С осуществляли с помощью



индукционной печи 3. Длина зоны нагрева – 10 см. После зоны нагрева реакционная смесь проходит через разгрузочный бункер 5. Летучие продукты собираются в колбе 6, соединенной с обратным холодильником 7. Газообразные продукты отделяются в водной ловушке 8 и собираются в эвдиометре 9. Продолжительность эксперимента составляла 4,4 с.

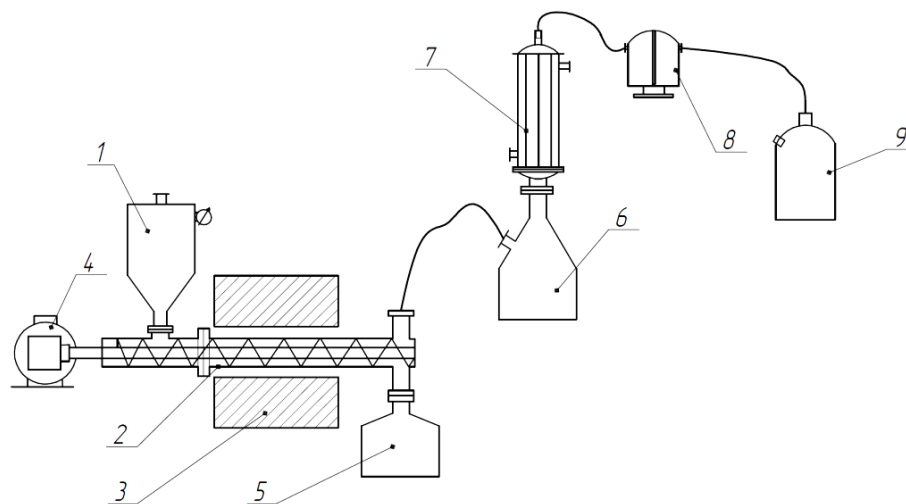


Рис. 2. Схема реактора быстрого пиролиза

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для сравнения влияния метода пиролиза на выход продуктов была проведена оценка их массы. Полученные результаты представлены на рис. 3.

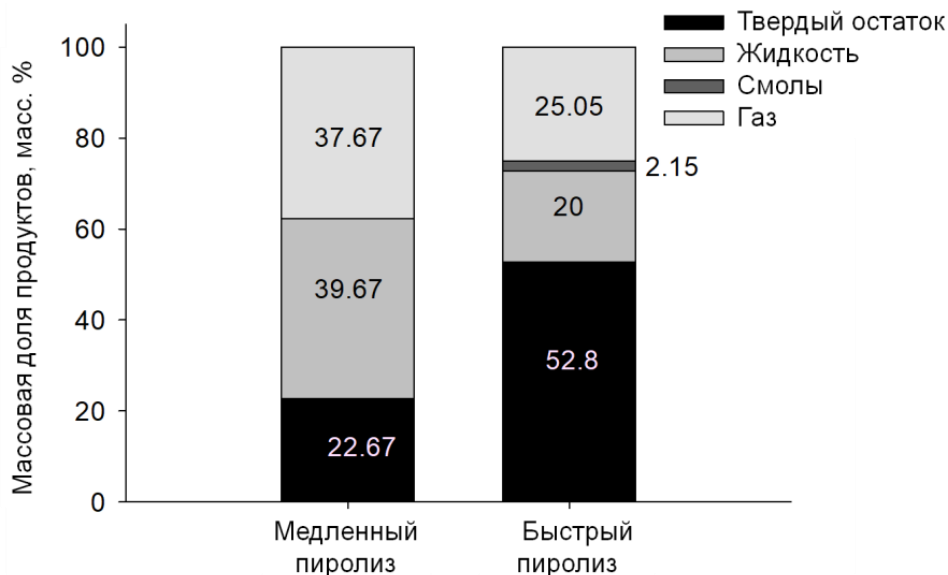


Рис. 3. Выход продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна

Медленный пиролиз обеспечивает более высокий выход газообразных и жидких продуктов по сравнению со значениями, полученными при быстром процессе. Это можно

объяснить увеличением степени конверсии исходного сырья при одновременном увеличении времени его пребывания в зоне нагрева. Интересно отметить, что быстрый пиролиз костры льна характеризуется относительно низким выходом жидких продуктов по сравнению с литературными данными для быстрого пиролиза биомассы [6, 15]. Возможно, это связано с высоким содержанием золы и углерода, которые могут катализировать вторичные реакции крекинга, а также с высокой влажностью исходного сырья, приводящей к образованию синтез-газа [16, 17].

Помимо сравнения выхода продуктов медленного и быстрого пиролиза, было проведено сравнение их состава. В табл. 2 представлены данные о составе и свойствах газообразных продуктов. Анализ проводился методом газовой хроматографии с использованием аналитического комплекса на базе хроматографа «Кристаллюкс-4000М».

Таблица 2

Состав газообразных продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна

Показатель	Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
$V_{\text{газа}}$ , мл/г сырья	182	157
$\text{CH}_4$ , об. %	14,43	6,07
$\text{C}_2\text{H}_4$ , об. %	0,53	1,17
$\text{C}_2\text{H}_6$ , об. %	1,10	0,62
$\text{C}_3\text{H}_8$ , об. %	0,20	0,14
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ , об. %	0,25	0,78
$\text{H}_2$ , об. %	6,93	5,49
$\text{CO}$ , об. %	18,76	18,10
$\text{CO}_2$ , об. %	12,74	3,50
$\text{N}_2$ , об. %	40,53	63,90
Смолы, об. %	4,53	0,23
Низшая теплота сгорания, кДж/л	9,65	7,05

Примечание.  $V_{\text{газа}}$  – объем газообразных продуктов.

Согласно полученным данным, объем газообразных продуктов, полученных при медленном пиролизе на единицу массы исходного сырья, был выше, чем при быстром пиролизе. Это можно объяснить более длительным пребыванием в зоне нагрева и, соответственно, более высокой степенью термического разложения [18]. Медленный пиролиз приводит к образованию большего количества метана (в 2,38 раза), этана (в 1,77 раза) и пропана (в 1,42 раза). Однако, учитывая низкое значение общей концентрации углеводородов в пиролизных газах, такая разница не сильно влияет на теплотворную способность. Следует отметить, что медленный пиролиз дает в 3,64 раза больший выход  $\text{CO}_2$  по сравнению с быстрым. Было установлено, что концентрация этилена в газообразных продуктах выше для процесса быстрого пиролиза в 2,2 раза.

Анализ жидкой фазы продуктов пиролиза, полученных при 600 °С, проводили с использованием GCMS-QP2010S. Обобщенные результаты представлены на рис. 4.

Следует отметить, что жидкие продукты содержат большое количество низкомолекулярных карбонильных и карбоновых соединений (уксусной кислоты и ацетатов, ацетона и т. д.), которые могут соответствовать продуктам разложения

экстрактивных веществ и целлюлозы [19]. Полученные фураны и пираны являются продуктами разложения гемицеллюлозы и целлюлозы [9, 19]. Фенолы образуются при разрушении лигнина и гемицеллюлозы [16, 20]. Состав жидких продуктов в обоих режимах пиролиза близок друг к другу. Однако быстрый пиролиз приводит к образованию большего количества карбоновых и карбонильных соединений, а также фуранов. Это можно объяснить более низкой конверсией исходного сырья и низкой степенью разложения лигнина. Более того, при быстром пиролизе наблюдалось образование смол, которые могут быть результатом вторичных процессов, таких как альдольная конденсация.

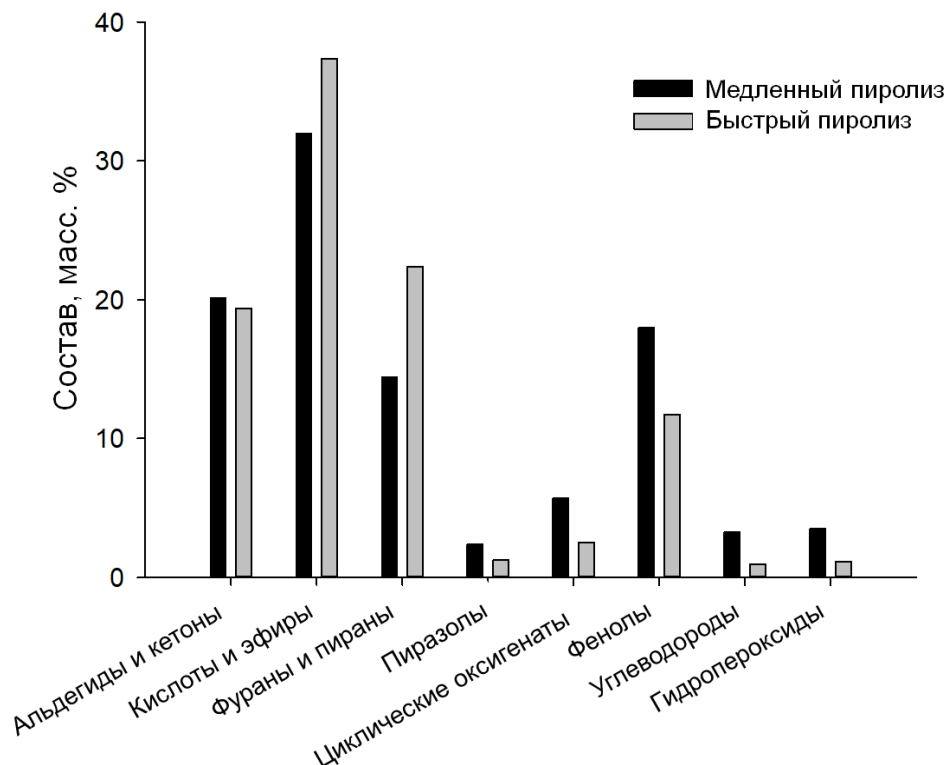


Рис. 4. Состав жидких продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна

Свойства биоугля сильно зависят от условий процесса, таких как температура и время нагрева [21]. Поскольку углеродный остаток пиролиза часто используется в качестве сорбционного материала, его пористость играет важную роль. Твердый остаток, полученный в результате медленного и быстрого пиролиза при 600 °С, был проанализирован методом элементного анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Данные элементного анализа показывают, что при медленном пиролизе содержание углерода в твердом остатке было выше, в то время как содержание кислорода и водорода было ниже по сравнению с продуктом быстрого пиролиза. Это может указывать на более высокую степень разложения исходного сырья в процессе медленного пиролиза. Биоуголь, полученный в процессе медленного пиролиза, характеризуется более высокой удельной площадью поверхности и узким распределением пор по размерам, в то время как углеродный остаток, полученный в результате быстрого пиролиза, демонстрирует широкое распределение пор по размерам. Это соответствует литературным данным [22].

При медленном пиролизе клеточная структура исходного сырья практически не изменяется, что приводит к сохранению морфологии биоугля. При быстром пиролизе, напротив, внутреннее избыточное давление приводит к образованию внутренних полостей и слипанию мелких пор [23, 24].

Таблица 3

Свойства углеродного остатка быстрого и медленного пиролиза костры льна

Показатель	Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
Элементный состав		
Концентрация, масс. %		
С	65,9	64,8
Н	6,7	6,9
О	12,6	13,5
N	0,8	0,9
другие элементы	14,0	13,9
Распределение пор по размерам, %		
< 6 нм	29,28	20,48
6–8 нм	14,05	15,18
8–10 нм	7,28	9,32
10–12 нм	8,20	9,61
12–16 нм	8,06	8,92
16–20 нм	7,39	6,59
20–80 нм	20,25	26,62
> 80 нм	5,48	3,28
Объем пор, мл/г	0,025	0,019
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г		
по модели Ленгмюра	1,7	1,1
по модели Брунауэра – Эммета – Теллера	2,9	2,3

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение выхода, состава и свойств газообразных, жидких и твердых продуктов, полученных медленным и быстрым пиролизом костры льна. На основании полученных результатов можно сделать выводы:

1. Процесс медленного пиролиза характеризуется более высоким выходом газообразных и жидких продуктов и, следовательно, более низким выходом твердого остатка из-за большей глубины переработки исходного сырья.

2. Состав газообразных продуктов, полученных при медленном и быстром пиролизе, близок к синтез-газу.

3. В процессе медленного пиролиза наблюдалось образование большего количества легких углеводородов, обеспечивающих более высокую теплотворную способность газов.

4. Состав жидкого продукта схож для медленного и быстрого пиролиза.

5. Элементный состав биоугля, полученного быстрым пиролизом, характеризуется более высоким содержанием кислорода, меньшей площадью поверхности и широким распределением пор по размерам.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-69-47084).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Brown R.C. Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power. New York: John Wiley & Sons. 2019. 408 p.
2. Dai L., Wang Y., Liu Y., He C., Ruan R., Yu Z., Jiang L., Zeng Z., Wu Q. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 749. Article 142386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720359155?via%3Dihub> (дата обращения: 23.01.2022).
3. Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43 (22). P. 7594–7623. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>.
4. Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407 (1-2). P. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.
5. Chen W., Chen Y., Yang H., Li K., Chen X., Chen H. Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: influence of temperature // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 249. P. 247–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.022>.
6. Akhtar J., Saidina Amin N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (7). P. 5101–5109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
7. Carpenter D., Westover T.L., Czernik S., Jablonski W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment high-quality oil during the pyrolysis of lignin // *Renewable Energy*. 2019. Vol. 144. P. 147–152. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>.
8. Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 123. Article 109763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120300599> (дата обращения: 23.01.2022).
9. Zhou S., Xue Y., Cai C., Ni Z., Zhou Z. An understanding for improved biomass pyrolysis: toward a systematic comparison of different acid pretreatments // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 411. Article 128513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128513>. URL: <https://biofuels.sjtu.edu.cn/1-s2.0-S138589472100111X-main.pdf> (дата обращения: 23.01.2022).
10. Mettler M.S., Mushrif S.H., Paulsen A.D., Javadekar A.D., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: conversion of cellulose to furans and small oxygenates // *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5 (1). P. 5414–5424. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE02743C>.
11. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T.-Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (8). P. 5910–5923. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
12. French R., Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production // *Fuel Processing & Technology*. 2012. Vol. 91 (1). P. 25–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.

13. Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. Vol. 53. P. 41–79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.
14. Gonzalez J.F., Roman S., Encinar J.M., Martinez G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85 (1-2). P. 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>.
15. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20 (3). P. 848–889. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
16. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review // *BioEnergy Research*. 2013. Vol. 6 (4). P. 1183–1204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.
17. Zhu H., Yi B., Hu H., Fan Q., Wang H., Yao H. The effects of char and potassium on the fast pyrolysis behaviors of biomass in an infrared-heating condition // *Energy*. 2021. Vol. 214. Article 119065. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119065. URL: <https://en.x-mol.com/paper/article/1315811536294612992> (дата обращения: 23.01.2022).
18. Al Arni S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel // *Renewable Energy*. 2018. Vol. 124. P. 197–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.
19. Mettler M.S., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels // *Energy Environment Science*. 2012. Vol. 5 (7). P. 7797–7809. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>.
20. Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicelluloses // *ChemSusChem*. 2011. Vol. 4 (5). P. 636–643. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>.
21. Yuan T., He W., Yin G., Xu S. Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell // *Fuel*. 2020. Vol. 261. Article 116450. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116450. URL: [https://www.researchgate.net/publication/338971557\\_Comparison\\_of\\_bio-chars\\_formation\\_derived\\_from\\_fast\\_and\\_slow\\_pyrolysis\\_of\\_walnut\\_shell](https://www.researchgate.net/publication/338971557_Comparison_of_bio-chars_formation_derived_from_fast_and_slow_pyrolysis_of_walnut_shell) (дата обращения: 23.01.2022).
22. Mortari D.A., Perondi D., Rossi G.B., Bonato J.L., Godinho M., Pereira F.M. The influence of water-soluble inorganic matter on combustion of grape pomace and its chars produced by slow and fast pyrolysis // *Fuel*. 2021. Vol. 284. Article 118880. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118880. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120318767> (дата обращения: 23.01.2022).
23. Kurosaki F., Ishimaru K., Hata T., Bronsveld P., Kobayashi E., Imamura Y. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P. 3057–3062. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00434-2).
24. Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Bonelli P.R., Cukierman A.L. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization // *Biomass Bioenergy*. 1999. Vol. 16. P. 79–88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00067-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00067-1).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

*СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна* – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

*КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич* – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

*СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич* – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. Сравнение результатов быстрого и медленного пиролиза сельскохозяйственных отходов // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 70–81.

---

## COMPARISON OF THE RESULTS OF FAST AND SLOW PYROLYSIS OF AGRICULTURAL WASTE

*Y.V. Lugovoy, K.V. Chalov, A.A. Stepacheva, Y.Y. Kosivcov, M.G. Sulman*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The paper presents a comparison of the composition and properties of products obtained as a result of slow and fast pyrolysis of flax bonfires. It has been shown that slow pyrolysis provides a greater depth of transformation of the feedstock, which leads to the formation of gaseous and liquid products with higher calorific value (9,65 kJ/l and 16,51 MJ/kg, respectively). The solid residue of slow pyrolysis was characterized by a larger surface area and a narrow pore size distribution compared to the residue obtained by a fast process.

**Keywords:** agricultural waste, fast pyrolysis, slow pyrolysis, product composition.

### REFERENCES

1. Brown R.C. Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power. New York: John Wiley & Sons. 2019. 408 p.
2. Dai L., Wang Y., Liu Y., He C., Ruan R., Yu Z., Jiang L., Zeng Z., Wu Q. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 749. Article 142386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720359155?via%3Dihub> (date of access: 23.01.2022).
3. Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43 (22), pp. 7594–7623. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>.
4. Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407 (1-2), pp. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.

5. Chen W., Chen Y., Yang H., Li K., Chen X., Chen H. Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: influence of temperature. *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 249, pp. 247–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.022>.
6. Akhtar J., Saidina Amin N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (7), pp. 5101–5109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
7. Carpenter D., Westover T.L., Czernik S., Jablonski W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment high-quality oil during the pyrolysis of lignin. *Renewable Energy*. 2019. Vol. 144, pp. 147–152. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>.
8. Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 123. Article 109763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120300599> (date of access: 23.01.2022).
9. Zhou S., Xue Y., Cai C., Ni Z., Zhou Z. An understanding for improved biomass pyrolysis: toward a systematic comparison of different acid pretreatments. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 411. Article 128513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128513>. URL: <https://biofuels.sjtu.edu.cn/1-s2.0-S138589472100111X-main.pdf> (date of access: 23.01.2022).
10. Mettler M.S., Mushrif S.H., Paulsen A.D., Javadekar A.D., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: conversion of cellulose to furans and small oxygenates. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5 (1), pp. 5414–5424. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE02743C>.
11. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T.-Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (8), pp. 5910–5923. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
12. French R., Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing & Technology*. 2012. Vol. 91 (1), pp. 25–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
13. Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. Vol. 53, pp. 41–79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.
14. Gonzalez J.F., Roman S., Encinar J.M., Martinez G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85 (1-2), pp. 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>.
15. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20 (3), pp. 848–889. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
16. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review. *BioEnergy Research*. 2013. Vol. 6 (4), pp. 1183–1204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.
17. Zhu H., Yi B., Hu H., Fan Q., Wang H., Yao H. The effects of char and potassium on the fast pyrolysis behaviors of biomass in an infrared-heating condition. *Energy*. 2021. Vol. 214. Article 119065. DOI: [10.1016/j.energy.2020.119065](https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119065). URL: <https://en.x-mol.com/paper/article/1315811536294612992> (date of access: 23.01.2022).
18. Al Arni S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*. 2018. Vol. 124, pp. 197–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.



19. Mettler M.S., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy Environment Science*. 2012. Vol. 5 (7), pp. 7797–7809. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>.
20. Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicelluloses. *ChemSusChem*. 2011. Vol. 4 (5), pp. 636–643. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>.
21. Yuan T., He W., Yin G., Xu S. Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell. *Fuel*. 2020. Vol. 261. Article 116450. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116450. URL: [https://www.researchgate.net/publication/338971557\\_Comparison\\_of\\_bio-chars\\_formation\\_derived\\_from\\_fast\\_and\\_slow\\_pyrolysis\\_of\\_walnut\\_shell](https://www.researchgate.net/publication/338971557_Comparison_of_bio-chars_formation_derived_from_fast_and_slow_pyrolysis_of_walnut_shell) (date of access: 23.01.2022).
22. Mortari D.A., Perondi D., Rossi G.B., Bonato J.L., Godinho M., Pereira F.M. The influence of water-soluble inorganic matter on combustion of grape pomace and its chars produced by slow and fast pyrolysis. *Fuel*. 2021. Vol. 284. Article 118880. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118880. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120318767> (date of access: 23.01.2022).
23. Kurosaki F., Ishimaru K., Hata T., Bronsveld P., Kobayashi E., Imamura Y. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating. *Carbon*. 2003. Vol. 41, pp. 3057–3062. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00434-2).
24. Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Bonelli P.R., Cukierman A.L. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization. *Biomass Bioenergy*. 1999. Vol. 16, pp. 79–88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00067-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00067-1).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*LUGOVOY Yury Vladimirovich* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*CHALOV Kirill Vyacheslavovich* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Polymers, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*STEPACHEVA Antonina Anatolyevna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

*KOSIVCOV Yury Yurievich* – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

*SULMAN Mikhail Gennadievich* – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026.

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Lugovoy Y.V., Chalov K.V., Stepacheva A.A., Kosivcov Y.Y., Sulman M.G. Comparison of the results of fast and slow pyrolysis of agricultural waste // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Construction. Electrical engineering and chemical technologies». 2022. No. 1 (13), pp. 70–81.

УДК 542.61

**РЕЭКСТРАКЦИЯ ВАНИЛИНА ИЗ ОКТАНОЛА БИСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ***В.Е. Тарабанько, Ю.В. Челбина, К.Л. Кайгородов, А.А. Ильин, М.А. Смирнова**Институт химии и химической технологии СО РАН**ФИЦ КНЦ СО РАН (г. Красноярск)*© Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В.,  
Кайгородов К.Л., Ильин А.А.,  
Смирнова М.А., 2022

**Аннотация.** В статье изучено влияние начальных концентраций ванилина и бисульфита натрия, а также ионной силы раствора на равновесие реэкстракции ванилина в виде бисульфитного производного в системе октанол – вода. Установлено, что в области насыщенных концентраций  $\text{NaHSO}_3$  ванилин-бисульфитное производное выпадает в осадок и наблюдаемый коэффициент распределения ванилина из органической фазы в водную и твердую достигает значений 200–250.

**Ключевые слова:** ванилин, экстракция, реэкстракция, ванилин-бисульфитное производное.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-82-90****ВВЕДЕНИЕ**

Окисление лигносульфонатов в щелочной среде в 1940–1970 гг. было основным методом производства ванилина и в масштабе 1 тыс. т/год сохранилось до настоящего времени [1–3]. Активно исследуются возможности использования нативных, ферментативных и других лигнинов для получения ванилина и сиреневого альдегида [4–6].

Продукты окисления лигнинов, помимо ванилина, в значительных концентрациях содержат различные фенолы, карбоновые кислоты и другие гидроксипроизводные [7, 8], что затрудняет выделение ванилина и его очистку. Содержание карбонильных групп в лигнинах и продуктах их окисления, наоборот, невелико. Эта особенность продуктов окисления лигнинов применяется для первичной очистки ванилина бисульфитированием, его реэкстракцией из органической фазы в водный раствор бисульфита натрия [7, 9, 10]:



Применение бисульфитирования для идентификации и очистки альдегидов общеизвестно, однако количественные данные по устойчивости ванилин-бисульфитного производного крайне ограничены ( $K_{\text{obs}} = 350 \pm 20$  при концентрации бисульфита натрия в растворе до 1 моль/л [11]). Известные сведения по устойчивости других бисульфитных производных ограничиваются в основном бензальдегидом ( $\lg K_{\text{obs}} = 3,8$  при  $\text{pH} = 4-6$  [12, 13]). Равновесия других альдегидов и метилкетонов рассмотрены, например, в статье [14].

В патентной литературе, в которой бисульфитирование ванилина указано как способ его очистки [15, 16], не представлены решения, позволяющие улучшить процесс, описанный в источниках [9, 17]. Отметим способ осаждения ванилин-бисульфитного

производного из водных растворов хлоридами натрия или калия [18]. Избыток NaCl осаждает ванилин-бисульфитное производное путем его высаливания, а в присутствии KCl в осадок выпадает малорастворимое калий-ванилин-бисульфитное производное. Осадок отделяют от избытка бисульфита, после чего ванилин выделяют подкислением. За исключением патента [18], дальнейшее выделение ванилина проводят путем подкисления раствора, содержащего избыток бисульфита натрия, серной кислотой и удаления сернистого ангидрида. Избыток  $\text{NaHSO}_3$  может быть довольно большим: по данным работы [9], на 1 кг ванилина расходуется 3,2 кг бисульфита натрия, что соответствует четырех-пятикратному избытку от стехиометрии. Удаляемый сернистый ангидрид может быть возвращен в цикл получения ванилин-бисульфитного производного, но избыток бисульфита в процессе требует дополнительных расходов серной кислоты и щелочи на его разрушение и регенерацию.

Цель работы состоит в поиске способов повышения эффективности извлечения ванилина из органической фазы в системе экстрагент – водный раствор бисульфита натрия.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В пробирку к раствору с заданной концентрацией ванилина в октанол добавляли водный раствор  $\text{NaHSO}_3$  при соотношении объемов  $V_{\text{org}} : V_{\text{aq}} = 10 : 1$ . Далее содержимое пробирки встряхивали 5 мин, при этом в области высоких концентраций ванилина и  $\text{NaHSO}_3$  выпадал осадок. Органическую фазу (октанол) от осадка отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр. Для расчета концентрации ванилина в органической фазе определяли оптическую плотность раствора ванилина в октанол до и после экстракции ( $\lambda = 325$  нм).

Для определения содержания ванилина в осадке высушенный осадок растворяли в воде, подкисляли 30%-й серной кислотой и отдували сернистый ангидрид потоком воздуха в течение 5 ч. Полученную взвесь ванилина экстрагировали хлороформом и анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Содержание ванилина в водной фазе после отделения октанола и осадка ванилин-бисульфитного производного также определяли методом ГЖХ [4].

Коэффициент распределения ванилина рассчитывали как отношение равновесных концентраций ванилина в водной и органической фазах:

$$D = [\text{Van}]_{\text{aq}} / [\text{Van}]_{\text{org}}, \quad (2)$$

где  $[\text{Van}]_{\text{aq}}$  и  $[\text{Van}]_{\text{org}}$  – равновесные концентрации ванилина в водной и органической фазах соответственно.

В случае трехфазных систем (при образовании осадка ванилин-бисульфитного производного) рассчитывали эффективный коэффициент распределения ванилина из органической фазы  $D_4$ , в котором вместо равновесной концентрации в водной фазе использовали сумму масс ванилина в водной и твердой фазах, отнесенную к объему водной фазы  $V_{\text{aq}}$ :

$$[\text{Van}]_{\text{aq}} = (m(\text{Van}_{\text{aq}}) + m(\text{Van}_{\text{solid}})) / V_{\text{aq}}; \quad (3)$$

$$D_4 = (m(\text{Van}_{\text{aq}}) + m(\text{Van}_{\text{solid}})) / (V_{\text{aq}} [\text{Van}]_{\text{org}}). \quad (4)$$

Именно отношение (4) характеризует эффективность рекстракции ванилина из органической фазы раствором бисульфита в трехфазной системе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наиболее просто из представленных ниже зависимостей выглядит кривая, связывающая наблюдаемый коэффициент распределения ванилина в системе октанол – водный раствор  $\text{NaHSO}_3$  с ионной силой, т.е. концентрацией вводимого в систему сульфата натрия (рис. 1). Эта зависимость линейна и характеризуется значительной крутизной: коэффициент распределения ванилина падает в три раза при увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от 0 до 1,2 М и практически вдвое в интервале концентраций 0,5–1,0 М. Для сравнения отметим, что увеличение концентрации  $\text{NaHSO}_3$  в том же интервале (от 0,5 до 1,0 М) повышает коэффициент распределения ванилина вдвое [11]. В статье [11] раствор бисульфита готовили подкислением сульфита натрия серной кислотой, следовательно, в нем содержалось полмоля сульфата натрия на моль бисульфита, и это следует учитывать при оценке влияния ионной силы на прочность натрий-бисульфитного производного. Результаты, приведенные в статье [11], и рис. 1 показывают, что ионная сила оказывает значительное влияние на равновесие (1).

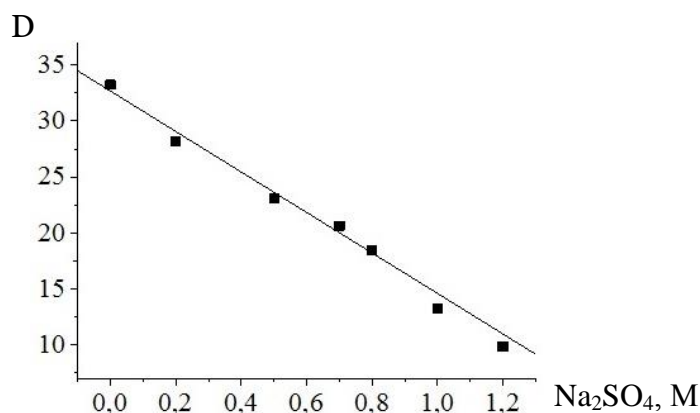


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ванилина в системе 2,04 М раствор бисульфита натрия – октанол от концентрации сульфата натрия в растворе.

Условия процесса: 0,066 М ванилина в органической фазе;  $V_{\text{org}} : V_{\text{aq}} = 10 : 1$

Влияние сульфата натрия на равновесие (1) не может быть связано с депротонированием бисульфит-иона сульфат-ионом, так как константы диссоциации бисульфит- и гидросульфат-ионов различаются слишком сильно ( $\text{pK}_a = 7,2$  и  $1,9$  соответственно). В приближении электростатических взаимодействий полученная зависимость объясняется снижением энергии взаимодействия в системе заряд – диполь (бисульфит-ион и карбонильная группа ванилина соответственно) при увеличении диэлектрической проницаемости среды. Следует иметь в виду и высаливающие эффекты, которые могут в несколько раз менять коэффициенты распределения [19].

Сильное влияние ионной силы на константу равновесия образования ванилин-бисульфитного производного и коэффициент распределения ванилина может проявляться в зависимости последнего от концентрации бисульфита натрия в растворе. Действительно, при малых концентрациях ванилина (0,02 М) в области концентраций  $\text{NaHSO}_3$  2–4 М коэффициент распределения первого почти не зависит от концентрации второго, а при переходе в область концентраций  $\text{NaHSO}_3$  4,5–6 М падает в два раза (рис. 2). Такую необычную зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации

бисульфита можно объяснить значительным влиянием ионной силы, создаваемой ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{HSO}_3^-$ , на рассматриваемое экстракционное равновесие и равновесие (1).

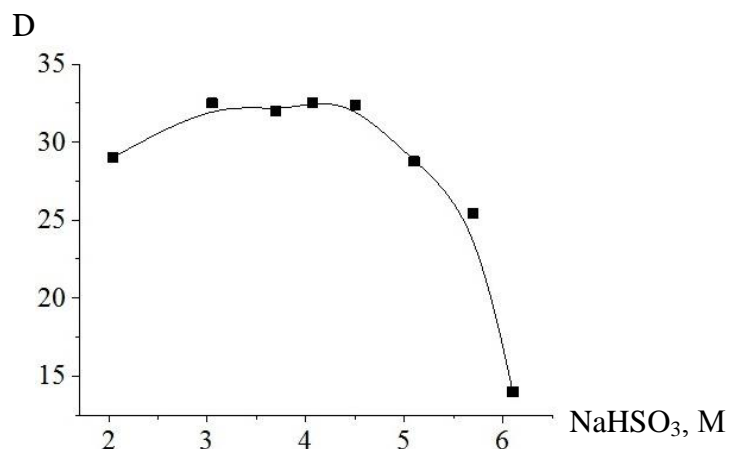


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации бисульфита натрия в системе октанол – вода. Условия процесса: исходная концентрация ванилина в органической фазе 0,02 М;  $V_{\text{org}} : V_{\text{aq}} = 10 : 1$

Зависимости наблюдаемого коэффициента распределения (в том числе эффективного, рассчитанного по уравнению (4))  $D_4$  от концентрации ванилина при различных концентрациях бисульфита натрия представлены на рис. 3.

При концентрации бисульфита натрия 3,6 М зависимость имеет слабовыраженный экстремум со значениями  $D_{\text{max}}$  около 50. Нисходящая ветвь кривой при исходной концентрации ванилина более 0,3 М, очевидно, обусловлена снижением равновесной концентрации  $\text{HSO}_3^-$ -иона вследствие его связывания с ванилином (1).

В области насыщенных концентраций бисульфита натрия (6,1 М) зависимость кажущегося коэффициента распределения от концентрации ванилина имеет экстремальный характер со значениями  $D_{4\text{max}}$  вплоть до 250 (рис. 3), что на порядок превышает значения коэффициентов распределения, полученных при концентрациях  $\text{NaHSO}_3$  до 1,2 М [11]. Положение максимума по оси абсцисс соответствует мольному отношению грузовок ванилина и бисульфита около 1 : 2. Высокие коэффициенты распределения и их экстремальная зависимость обусловлены выпадением осадка ванилин-бисульфитного производного: его масса определена и содержание ванилина в нем близко к исходной загрузке альдегида (рис. 4). Линейность зависимости массы осадка от массы загруженного ванилина сохраняется вплоть до отношения последнего к загрузке бисульфита 1 : 2 моль на моль; тангенс угла наклона этой прямой равен 0,94 мг/мг, т. е. 94 % ванилина переходит из фазы октанола в осадок.

При снижении концентрации бисульфита на 16 % (с 6,1 до 5,1 М) максимальный коэффициент распределения падает вдвое, но экстремальная зависимость сохраняется (рис. 3). Такое резкое падение, очевидно, связано с ослаблением высаливающего эффекта, ростом растворимости ванилин-бисульфитного производного при снижении концентрации  $\text{NaHSO}_3$  в растворе.

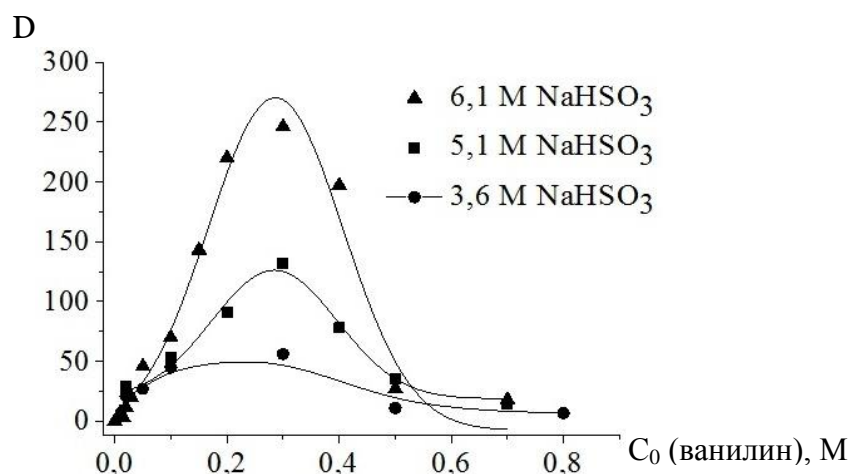


Рис. 3. Зависимость кажущегося коэффициента распределения ванилина от его исходной концентрации в системе октанол – вода.

Условия процесса: исходные концентрации бисульфита натрия 6,1 М (верхняя кривая и ее начальный участок справа), 5,1 М (средняя кривая) и 3,6 М (нижняя кривая);  $V_{\text{org}} : V_{\text{aq}} = 10 : 1$

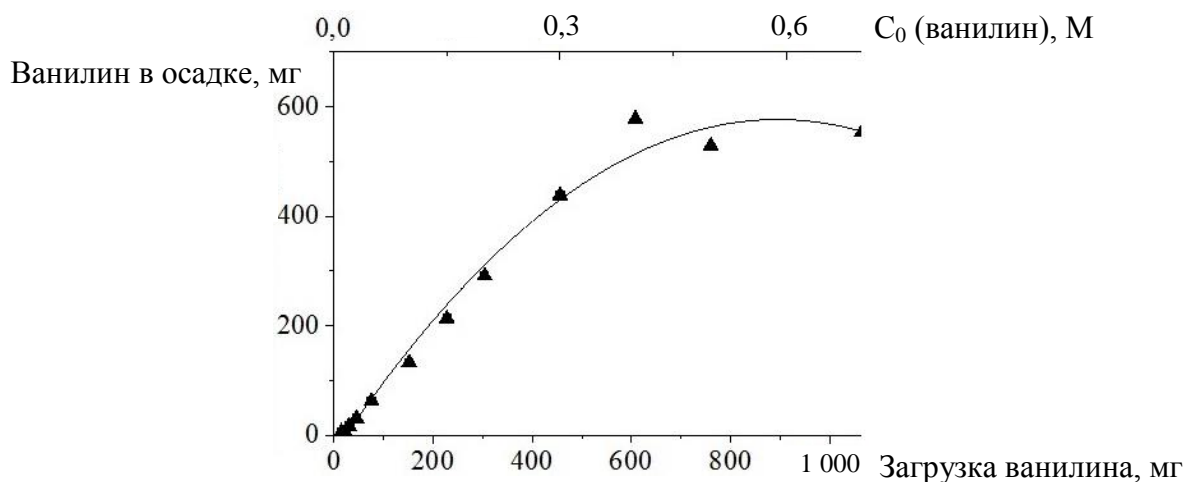


Рис. 4. Зависимость массы ванилина в осадке бисульфитного производного от его загрузки (верхняя абсцисса). Верхняя координата – исходная концентрация ванилина в октанол.

Условия процесса: 1 мл 6,1 М бисульфита натрия; 10 мл октанола

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что натриевая соль ванилин-бисульфитного производного осаждается из насыщенных растворов бисульфита натрия, для этого не требуется дополнительных высаливающих агентов, как это сделано в патенте [18]. Доля выпадающего в осадок ванилина достигает 90–94 % и легко отделяется от избыточного бисульфита натрия в растворе. Это позволяет сократить расход серной кислоты на разложение ванилин-бисульфитного производного вплоть до стехиометрического.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diddams D.G., Krum J.K. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2nd ed. New York: Interscience. 1970. Vol. 21. P. 183–196.
2. Hocking M.B. Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor // *Journal of Chemical Education*. 1997. Vol. 74. No. 9. P. 1055–1059.
3. Voitl T., Rohr F.R. Reply to comments on demonstration of a process for the conversion of kraft lignin into vanillin // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. Vol. 49. P. 3501–3503.
4. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. Influence of acid prehydrolysis on the process of wood oxidation into vanillin and pulp // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2020. Vol. 40. Iss. 6. P. 421–433. DOI: 10.1080/02773813.2020.1835984.
5. Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // *International Journal of Molecular Sciences*. 2017. Vol. 18. P. 2421. DOI: 10.3390/ijms18112421.
6. Rodrigues Pinto P.C., Borges da Silva E.A., Rodrigues A.E. Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. P. 741–748.
7. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность. 1983. 154 с.
8. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука. 1973. 189 с.
9. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов. М.: ЦБТИ ЦИНИС. 1959. 38 с.
10. Mota M.I.F., Rodrigues Pinto P.C., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. Recovery of vanillin and syringaldehyde from lignin oxidation: a review of separation and purification processes // *Separation & Purification Reviews*. 2016. Vol. 45. Iss. 3. P. 227–259.
11. Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. Исследование экстракции ванилина монооктиламином и трибутилфосфатом // *Химия растительного сырья*. 2008. № 4. С. 89–94.
12. Kokesh F.C., Hall R.H. Reexamination of the equilibrium addition of bisulfate and sulfite ions to benzaldehyde // *The Journal of Organic Chemistry*. 1975. Vol. 40. P. 1632–1636.
13. Olson T.M., Boyce S.D., Hoffmann M.R. Kinetics, thermodynamics, and mechanism of the formation of benzaldehyde-sulfur (IV) adducts // *The Journal of Physical Chemistry*. 1986. Vol. 90. P. 2482–2488.
14. Губарева М.А. Бисульфитные соединения альдегидов и кетонов. I. К изучению равновесия реакции присоединения в водных растворах // *Журнал общей химии*. 1947. Т. 17. № 12. С. 2259–2264.
15. Major F.W., Nicolle F.M.A. *Vanillin recovery process*. US Pat. 4021493. 1977.
16. Marshall H.B., Vincent D.L. *Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors*. US Pat. 4075248. 1978.
17. Массов Я.А. Факторы, влияющие на бисульфитацию ванилина в процессе экстракции. *Сборник трудов ВНИИГС*. 1959. Т. VII. С. 157–162.
18. Tcherniak J. *Improvements in the separation and purification of vanillin*. GBPat. 268158. 1926.

19. Ефремов А.А., Константинов А.П., Кузнецов Б.Н. Экстракция леволиновой кислоты и левогликозенона из водных растворов некоторыми органическими растворителями // *Журнал аналитической химии*. 1994. Т. 49. № 8. С. 822–824.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*ТАРАБАНЫКО Валерий Евгеньевич* – д-р хим. наук, профессор, г. н. с. лаборатории физико-химических методов исследования материалов Института химии и химической технологии (обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»), 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24. E-mail: [veta@icct.ru](mailto:veta@icct.ru)

*ЧЕЛБИНА Юлия Вячеславовна* – канд. хим. наук, м. н. с. лаборатории физико-химических методов исследования материалов Института химии и химической технологии (обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»), 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24. E-mail: [agafon5@mail.ru](mailto:agafon5@mail.ru)

*КАЙГОРОДОВ Константин Леонидович* – м. н. с. лаборатории физико-химических методов исследования материалов Института химии и химической технологии (обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»), 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24. E-mail: [kulik@icct.ru](mailto:kulik@icct.ru)

*ИЛЬИН Александр Анатольевич* – аспирант лаборатории физико-химических методов исследования материалов Института химии и химической технологии (обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»), 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24. E-mail: [aailyu@mail.ru](mailto:aailyu@mail.ru)

*СМИРНОВА Марина Александровна* – канд. хим. наук, н. с. лаборатории физико-химических методов исследования материалов Института химии и химической технологии (обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»), 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24. E-mail: [smirnova.ma@icct.krasn.ru](mailto:smirnova.ma@icct.krasn.ru)

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л., Ильин А.А., Смирнова М.А. Реэкстракция ванилина из октанола бисульфитом натрия // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 82–90.

---

#### STRIPPING VANILLIN FROM OCTANOL WITH SODIUM BISULFITE SOLUTION

*V.E. Tarabanko, Y.V. Chelbina, K.L. Kaygorodov, A.A. Ilyin, M.A. Smirnova*  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB of RAS (Krasnoyarsk)*

**Abstract.** The influence of initial concentrations of vanillin and sodium bisulfite, and ionic strength of solutions on the stripping equilibrium in a water-octanol system has been studied. Vanillin-bisulfite adduct was found to precipitate from the saturated sodium bisulfite



solutions, and the observed distribution ratio of vanillin from organic into water and solid phases attained values of 200–250.

**Keywords:** vanillin, extraction, stripping vanillin, bisulfitation.

## REFERENCES

1. Diddams D.G., Krum J.K. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2nd ed. New York: Interscience. 1970. Vol. 21. P. 183–196.
2. Hocking M.B. Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor. *Journal of Chemical Education*. 1997. Vol. 74. No. 9. P. 1055–1059.
3. Voith T., Rohr F.R. Reply to comments on demonstration of a process for the conversion of kraft lignin into vanillin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. Vol. 49. P. 3501–3503.
4. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. Influence of acid prehydrolysis on the process of wood oxidation into vanillin and pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2020. Vol. 40. Iss. 6. P. 421–433. DOI: 10.1080/02773813.2020.1835984.
5. Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. *International Journal of Molecular Sciences*. 2017. Vol. 18. P. 2421. DOI: 10.3390/ijms18112421.
6. Rodrigues Pinto P.C., Borges da Silva E.A., Rodrigues A.E. Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. P. 741–748.
7. Chudakov M.I. Promyshlennoe ispol'zovanie lignina [Industrial uses of lignin]. M.: Lesnaya promyshlennost'. 1983. 154 p. (In Russian).
8. Grushnikov O.P., Yolkin V.V. Dostigneniya i problemy himii lignina [Achievements and problems of lignin chemistry]. M.: Nauka. 1973. 189 p. (In Russian).
9. Kamaldina O.D., Massov Ya.A. Poluchenie vanilina iz lignosul'fonatov [Obtaining vanillin from lignosulfonates]. M.: CBTI CINIS. 1959. 38 p. (In Russian).
10. Mota M.I.F., Rodrigues Pinto P.C., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. Recovery of vanillin and syringaldehyde from lignin oxidation: a review of separation and purification processes. *Separation & Purification Reviews*. 2016. Vol. 45. Iss. 3. P. 227–259.
11. Tarabanko V.E., Chelbina Yu.V., Kaydorodov K.L. Study of the vanillin extraction by monoctylamine and tributyl phosphate. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2008. № 4, pp. 89–94. (In Russian).
12. Kokesh F.C., Hall R.H. Reexamination of the equilibrium addition of bisulfate and sulfite ions to benzaldehyde. *The Journal of Organic Chemistry*. 1975. Vol. 40. P. 1632–1636.
13. Olson T.M., Boyce S.D., Hoffmann M.R. Kinetics, thermodynamics, and mechanism of the formation of benzaldehyde-sulfur (IV) adducts. *The Journal of Physical Chemistry*. 1986. Vol. 90. P. 2482–2488.
14. Gubareva M.A. Bisulfite compounds of aldehydes and ketones. I. To the study of the addition reaction equilibrium in aqueous solutions. *Zhurnal obshchey khimii*. 1947. Vol. 17. No. 12, pp. 2259–2264. (In Russian).
15. Major F.W., Nicolle F.M.A. *Vanillin recovery process*. US Pat. 4021493. 1977.
16. Marshall H.B., Vincent D.L. *Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors*. US Pat. 4075248. 1978.

17. Massov Ya.A. Factor saffecting vanillin bisulfitation during extraction. *Collection of works of VNIIGS*. 1959. Vol. 7, pp. 157–162. (In Russian).
18. Tcherniak J. *Improvements in the separation and purification of vanillin*. GBPat. 268158. 1926.
19. Efremov A.A., Konstantinov A.P., Kyznetsov B.N. Extraction of levulinic acid and levoglucosenone from aqueous solutions by some organic solvents. *Zhurnal analiticheskoy himii*. 1994. Vol. 49. No. 8, pp. 822–824. (In Russian).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*TARABANKO Valery Evgen'evich* – Doctor of Chemical Science, Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Materials Research of the Institute of Chemistry and Chemical Technology (a separate subdivision of the Federal Research Center «Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»), p. 24, 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036. E-mail: [veta@icct.ru](mailto:veta@icct.ru)

*CHELBINA Yulia Vyacheslavovna* – Candidate of Chemical Science, Junior Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Materials Research of the Institute of Chemistry and Chemical Technology (a separate subdivision of the Federal Research Center «Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»), p. 24, 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036. E-mail: [agafon5@mail.ru](mailto:agafon5@mail.ru)

*KAYGORODOV Konstantin Leonidovich* – Junior Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Materials Research of the Institute of Chemistry and Chemical Technology (a separate subdivision of the Federal Research Center «Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»), p. 24, 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036. E-mail: [kulik@icct.ru](mailto:kulik@icct.ru)

*ILYIN Alexander Anatolievich* – Postgraduate Student of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Materials Research of the Institute of Chemistry and Chemical Technology (a separate subdivision of the Federal Research Center «Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»), p. 24, 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036. E-mail: [aailyin@mail.ru](mailto:aailyin@mail.ru)

*SMIRNOVA Marina Aleksandrovna* – Candidate of Chemical Science, Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Materials Research of the Institute of Chemistry and Chemical Technology (a separate subdivision of the Federal Research Center «Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»), p. 24, 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036. E-mail: [smirnova.ma@icct.krasn.ru](mailto:smirnova.ma@icct.krasn.ru)

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Tarabanko V.E., Chelbina Y.V., Kaygorodov K.L., Ilyin A.A., Smirnova M.A. Stripping vanillin from octanol with sodium bisulfite solution // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2022. No. 1 (13), pp. 82–90.

**Вестник Тверского  
государственного технического  
университета. Серия  
«Строительство. Электротехника  
и химические технологии»**

**Vestnik of Tver State Technical  
University. Series «Building,  
Electrical engineering and chemical  
technology»**

**Учредитель и издатель** ФГБОУ ВО «Тверской государственный  
технический университет»

**Адрес редакции** 170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22

**Тел. редакции** +7 (4822) 78-89-00. **E-mail:** common@tstu.tver.ru

*Главный редактор*

Гультияев В.И. – д.т.н., доцент ТвГТУ

*Ответственный секретарь*

Новиченкова Т.Б. – к.т.н., доцент ТвГТУ

*Члены редакционной коллегии:*

Алиферов А.И. – д.т.н., профессор НГТУ

Белов В.В. – д.т.н., профессор ТвГТУ

Березовский Н.И. – д.т.н., профессор Белорусский национальный технический  
университет, г. Минск, Республика Беларусь

Болотов – д.т.н., профессор ТвГТУ

Бронштейн Л.М. – к.х.н., с.н.с., химический факультет Индианского  
университета, Блумингтон, США

Ковалев К.Л. – д.т.н., профессор МАИ

Корнеев К.Б. – к.т.н., доцент ТвГТУ

Косивцов Ю.Ю. – д.т.н., профессор ТвГТУ

Макаров А.Н. – д.т.н., профессор ТвГТУ

Матар П.Ю. – к.т.н., HDR, профессор Ливанского университета, Beirut, Ливан

Матвеева В.Г. – д.х.н., профессор ТвГТУ

Назарова М.Ю. – д.т.н., профессор НИУ БелГУ

Петропавловская В.Б. – д.т.н., доцент ТвГТУ

Самченко С.В. – д.т.н., профессор НИУ МГСУ

Севастьянов А.А. – к.т.н., доцент НГТУ им. Р.Е. Алексева

Сульман М.Г. – д.х.н., профессор ТвГТУ

Трещев А.А. – д.т.н., профессор ТулГУ

Чернышева Н.В. – д.т.н., профессор БГТУ им. В.Г. Шухова

Шифрина З.Б. – д.х.н., заведующая лабораторией макромолекулярной химии,  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Ясинская Н.Н. – д.т.н., доцент Витебского государственного технологического  
университета, г. Витебск, Республика Беларусь

**ВЕСТНИК ТВЕРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»

Научный рецензируемый журнал № 1 (13), 2022

Редактор Я.А. Петрова  
Корректор С.В. Борисов

---

Подписано в печать 27.05.2022

Дата выхода в свет 09.11.2022

Формат 60x84 1/8

Цена свободная

Бумага писчая

Физ. п. л. 11,5

Усл. п. л. 10,695

Уч.-изд. л. 10,005

Тираж 500 экз.

Заказ № 337

С – 92

---

Редакционно-издательский центр  
Тверского государственного технического университета  
Адрес издателя: 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22  
Отпечатано в ООО «Наукоемкие технологии»  
Центр инженерной печати  
170024, г. Тверь, ул. Академическая, д. 14