

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

10'2010

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание

Свидетельство Госкомитета
По информационной политике Украины
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.
Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.
Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.
Л.М. Бесов, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.
М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.
А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.
В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.
В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.
И.Ф. Домнин, д-р техн. наук, проф.
В.В. Елифанов, д-р техн. наук, проф.
Ю.И. Зайцев, канд. техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
С.И. Кондрашев, д-р техн. наук, проф.
В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
В.С. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.

Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.

Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.

И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.

А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.

Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.

А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.

А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.

А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.

С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.

Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.

В.П. Шаповров, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 10. – 181 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 3 від 06.04.2010 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2010

125-ЛЕТИЕ НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

ЮБИЛЕЮ УНИВЕРСИТЕТА – НОВЫЙ, ПОЧЕТНЫЙ СТАТУС

Национальный технический университет "ХПИ" сегодня – один из ведущих научно-учебных комплексов системы высшего образования Украины. Единство образовательной и научной деятельности обеспечило ему весомые достижения в подготовке инженерных кадров и в научных исследованиях, в течение всей 125-летней истории – высокий рейтинг и ведущие позиции среди высших учебных заведений Украины и широкую популярность в мире. Плодотворно развиваются известные в Украине и далеко за ее пределами 40 научных школ: по физике тонких пленок, электрического привода, азотного синтеза, тепломассообмена и энергосбережения, керамических и композиционных материалов, промышленной и медицинской электроники, информационных технологий, систем управления, технологии жиров, по проблемам органических топлив, турбиностроения, танкостроения, высокоэффективных технологий металлообработки, технической электрохимии, двигателей внутреннего сгорания, механики, физики высоких напряжений, исследований ионосферы Земли и другие.

Университет сегодня – это 32 тысячи студентов и сотрудников, 94 кафедры, 24 факультета, 2 научно-исследовательских института «Молния» и «Ионосфера», Полтавский политехнический колледж и станкоинструментальный техникум, военный факультет, 200 докторов наук, профессоров, 1000 кандидатов наук, доцентов, 600 штатных научных сотрудников. Это локальная компьютерная сеть на 5,7 тысяч пользователей, региональный научно-образовательный Internet-центр УРАН, издательский центр, уникальная лабораторная база кафедр, 15 студенческих общежитий, спортивный комплекс и 2 спортивно-оздоровительных лагеря. Для университета характерно тесное сотрудничество с НАН Украины, промышленными предприятиями, широкие международные связи. Все это наш университет, работающий практически на все отрасли экономики Украины, ведущий подготовку инженерных и научных кадров, научные исследования во благо отечества.

Своей мощной, многопрофильной научно-образовательной структурой нынешний НТУ «ХПИ» обязан основателям научных школ конца XIX – начала XX века, внесшим весомый вклад в развитие мировой и отечественной

системы высшего образования, научной и технической мысли.

Прежде всего, это относится к первому ректору нашего университета В.Л. Кирпичову – выдающемуся ученому в области механики, идеологу и организатору высшей технической школы. Становление нашего вуза проходило при активном участии Харьковского университета, уже имевшего к тому времени 80-летнюю историю. Всемирно известным ученым Н.Е. Жуковскому, Д.И. Менделееву было поручено оказывать помощь в организации науки и учебного процесса. Закладывали основы ХПИ и другие выдающиеся ученые – основатель теории устойчивости академик А.М. Ляпунов, основатель физической химии академик Н.Н. Бекетов, академик архитектуры А.Н. Бекетов, крупнейший в отечественной истории математик академик В.А. Стеклов, основатель науки о резании металлов профессор К.А. Зворыкин, родоначальник отечественного паровозостроения П.М. Мухачов, один из пионеров рентгенологии профессор Н.Д. Пильчиков, основатель электротехнической науки и образования в Украине профессор П.П. Копняев. В стенах нашего университета на заре XX столетия началась деятельность выдающегося ученого-гидродинамика академика Г.Ф. Проскуры. Широко известны были методические труды и научные исследования ученых института профессора В.А. Гемилиана – ученика Д.И. Менделеева и профессора А.П. Лидова в области химических наук, В.Т. Цветкова в двигателестроении, Н.П. Клобукова в области электричества и электротехники и многих других ученых и педагогов.

Эти мощные научные школы выстояли в бурные революционные времена, преодолели многие невзгоды и после переименования Харьковского технологического института в политехнический (ХПИ) и его разделения в апреле 1930 года на пять самостоятельных вузов выполняли свою историческую миссию по подготовке инженерных и научных кадров. В авиамоторном, инженерно-строительном, механико-машиностроительном, химико-технологическом и электротехническом институтах создавались новые факультеты и кафедры. В 30-х годах эти учебные заведения становятся ведущими вузами республики, каждый из которых сегодня имеет свою богатую историю.

В 1930-е годы Харьковский политехнический самым тесным образом сотрудничал с Украинским физико-техническим институтом (УФТИ), ученые которого в 1932 году впервые в Советском Союзе расщепили атомное ядро. Был создан физико-механический факультет. Он должен был готовить «таких физиков, которые – по выражению Иоффе – могли бы решать задачи

промышленности». Первым его деканом стал директор УФТИ, академик И.В. Обреимов. У колыбели Физмеха, кроме А.Ф. Иоффе и И.В. Обреимова, стояли Лауреат Нобелевской премии Л.Д.Ландау, который с 1932 по 1937 гг. заведовал в нашем университете кафедрой теоретической физики, академики К.Д. Синельников, А.К. Вальтер, А.И. Лейпунский, Д.Д. Иваненко, Л.В. Шубников и другие известные ученые.

Уже первые выпуски Физмеха дали стране выдающихся, с мировым именем, ученых и ведущих специалистов промышленности, командиров производства. Среди них академики АН СССР Е.М. Лифшиц и И.М. Лифшиц – ученики и соавторы Ландау; ректор Харьковского госуниверситета, чл.-корр. АН УССР В.И. Хоткевич.; зам. директора ФТИ низких температур АН УССР акад. АН УССР И.М. Дмитренко; директор Харьковского тракторного завода П.Г. Саблев; главный металлург завода ФЭД В.Н. Барков и многие другие.

Тесный научный контакт с Харьковским физико-техническим институтом сохранялся и в послевоенные годы, когда была восстановлена подготовка металлофизиков, продолжается это сотрудничество и в наши дни.

Широко известными были основанные в этот период научные школы профессоров Е.Е. Фарафонова в области литейного производства, В.М. Маковского – турбиностроения, П.П. Будникова – химия силикатов, В.А. Можарова – металловедение и металлургия, В.М. Хрущова – электротехника, М.А. Валяшко – химия лекарственных соединений, И.Е. Ададунова – технология азотной кислоты многих других. Профессор Б.А. Носков в годы Великой Отечественной войны получил Государственную премию за создание новой марки стали. Бывшие студенты ХПИ Ж.Я. Котин, И.Я. Трашутин и Я.Ю. Вихман стали Героями Социалистического Труда, главными конструкторами военной танковой техники. Конструкторам – выпускникам и сотрудникам ХПИ – принадлежит заслуга создания лучшего во Второй мировой войне танка Т-34, а также всех последующих: от Т-54 и Т-55 до сегодняшних танков «Булат» и «Оплот».

В 60 – 80-е годы XX столетия ХПИ становится одним из крупнейших вузов страны. Подготовку специалистов для новых направлений научно-технического прогресса возглавляли талантливые ученые и педагоги: ректор ХПИ профессор М.Ф. Семко в области машиностроения, академик В.И. Атрощенко – технологи связанного азота, академик А.П. Филиппов – прикладной математики и механики, профессора П.П. Карпухин – органических кра-

сителей, И.М. Бабаков – механики, Л.С. Палатник – физики металлов и полупроводников, С.М. Куценко – локомотивостроения, Б.Н. Тютюнников – технологии жиров, И.С. Рогачов – электромашиностроения, Е.О. Носков – литейного производства, Я.И. Шнеэ – турбиностроения, Н.М. Глаголев – двигателестроения и др.

С Харьковским политехническим связано зарождение украинской технической науки в областях механики, теории прочности, прикладной химии, авиации, ядерной физики и криотехники, электро- и теплоэнергетики, тракторостроения, тепловозостроения и др. Именно разработки харьковских политехников положены в основу магистральных тепловозов с показателями мирового уровня, мощнейших турбоагрегатов Днепрогэса и атомных электростанций Украины и других республик Союза, зарубежных стран, тракторного парка нашего государства, систем управления ракетно-космической техники, тяжелого электромашиностроения, химического машиностроения, промышленной электроники, решение важных проблем обороноспособности страны и многое другое.

Сегодня мы активно развиваем научно-техническое сотрудничество с более чем 20 учреждениями Национальной академии наук Украины, такими как Институт электросварки имени Е.О. Патона; Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»; Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина; Институт «Монокристаллов»; Институт электродинамики; Институт сверхтвердых материалов; Институт проблем машиностроения; Институт проблем материаловедения и другими, а также с 10 отраслевыми институтами.

Примером нашего эффективного сотрудничества с институтами НАН Украины может служить научная школа физики тонких пленок, созданная профессором Л.С. Палатником и его учениками, которая и сегодня продолжает оставаться на передовых научных позициях в мире. Кафедра физики металлов и полупроводников имеет филиалы в трех академических институтах. Научные исследования, подготовка инженерных и научных кадров проводятся как на базе уникального лабораторного оборудования кафедры, так и на базе академических лабораторий. Здесь на практике внедрен один из главных наших принципов, согласно которому научные исследования служат опорой для развития университетского образования. Результаты более чем полувековой деятельности школы намного опередили свое время и легли в основу современных фундаментальных представлений о наносостоянии ве-

щества и прикладных разработок в области нанотехнологии. Достаточно сказать, что уже в 60-е годы прошлого столетия были получены наноструктуры на основе углерода C_{60} и проведены фундаментальные исследования наноструктур, которые затем получили название фуллеренов и нанотрубок. Трудями школы Л.С. Палатника был дан импульс к развитию новых направлений в науке. Ярким примером может служить пленочное космическое материаловедение, родившееся благодаря творческому содружеству кафедры и космических фирм. И это позволило в свое время намного опередить аналогичные разработки в США.

Органичное сочетание обучения студентов с творческими научными исследованиями в рамках научной школы способствовало тому, что выпускники кафедры успешно работают не только в традиционных областях техники (машиностроение, металлургия), но и в новых областях, для которых физика тонких пленок и физическое материаловедение являются основой развития, – микроэлектроника, электронная техника, прецизионное приборостроение, материаловедение атомной и термоядерной энергетики, космическое материаловедение, нанотехнологии и др.

Характерной особенностью нашего университета является связь с промышленностью. Научные исследования и хозяйственные разработки выполняются по заказам таких определяющих экономику государства предприятий, как ОАО "Харьковский тракторный завод", ДП "ФЕД", ДП "Завод им. Малышева", ОАО "Турбоатом", Казенное предприятие ХКБМ им. А. Морозова, Казенное предприятие ХКБД, КБ им. Антонова, ЗМКБ "Прогресс" им. Ивченко, Сумское НПО им. Фрунзе, ЗАО «Южкабель»; ПО «Завод им. Т.Г. Шевченко», ОАО «Электротяжмаш», Харьковский авиационный завод и др. К этому перечню следует добавить свыше 100 отечественных фирм и предприятий, а также иностранных фирм из России, Австрии, Швейцарии, Индии, Италии, Южной Кореи.

Убедительным свидетельством успешной реализации поставленных целей является государственная оценка достижений ученых НТУ «ХПИ». Научные исследования и разработки наших ученых в течение последних 10 лет отмечены 12 Государственными премиями Украины в области науки и техники. Так, 1999-й год – премия в области химии и химических технологий; 2000-й – в области систем управления транспортными средствами; 2001-й – проблем материаловедения; 2008-й – 2 премии, одна в области двигателей внутреннего сгорания, а другая – авиационной техники; 2009 – 3 премии – в об-

ласти информационных технологий, энергетики (паровые турбины большой мощности), экономики. Кроме того, за этот период получено 4 премии в области оборонной техники.

Трудно назвать отрасль отечественной промышленности и экономики, в развитие которой не вносили бы весомого вклада ученые Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» в сотрудничестве с производителями. ОАО «Турбоатом» – стратегическое предприятие Украины, в значительной степени определяющее экономическую, энергетическую и национальную безопасность страны. «Турбоатом» – одно из крупнейших в мире турбиностроительных предприятий с полным циклом производства: проектирование, производство, поставка, наладка, фирменное обслуживание турбинного оборудования для всех типов электростанций. Предприятие тесно сотрудничает с рядом кафедр НТУ «ХПИ», особенно плодотворно – с кафедрой турбиностроения, чья лаборатория аэродинамики по техническим возможностям и оснащению уникальна и не имеет аналогов в Украине. Именно по результатам сотрудничества с «Турбоатомом» ученые кафедры вместе с производителями удостоены Государственных премий в 1979, 1992 и 2009 годах. Премия 2009 года была присуждена за создание высокоэкономичного и надежного турбоагрегата К-325-23,5, предназначенного для замены физически и морально устаревших турбин и использования при сооружении новых блоков. Турбина К-325-23,5 – это новая техника мирового уровня, отвечающая лучшим образцам турбин ведущих иностранных производителей, открывающая возможности работы совместно с энергосистемами европейских стран.

Следующее необходимое качество исследовательского университета – наличие уникальных образовательно-научных лабораторных комплексов. Для примера можно привести наши уникальные научно-образовательные центры: институты «Молния» и «Ионосфера», которые сегодня во многом определяют научные успехи университета. Необходимо отметить, во-первых, что Постановлениями Кабинета Министров Украины уникальные экспериментальные базы этих институтов вместе с научно-исследовательской лабораторией кафедры турбиностроения отнесены к числу таких, которые составляют Национальное достояние государства.

Сегодня можно утверждать, что эти институты своей деятельностью, своим научным потенциалом в мировом научно-образовательном пространстве создают положительный имидж Украины, положительный имидж отече-

ственных университетов. О таком признании может свидетельствовать, например, тот факт, что Международная электротехническая комиссия ООН включила в реестр уникального мирового испытательного оборудования (ИЭС 61000-4-32) высоковольтные установки, работающие на экспериментальной базе НИПКИ «Молния». А исследовательский комплекс института «Ионосфера» учеными Массачусетского технологического института включен в первую десятку подобных мировых научных объектов.

Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт «Молния» – один из самых ярких в созвездии институтов-спутников НТУ «ХПИ». Он широко известен не только в Украине, но и далеко за ее пределами, как крупнейший научно-исследовательский и испытательный центр, специализирующийся в области техники высоких напряжений, техники сильных электрических и магнитных полей, теории и практики обеспечения требований электромагнитной совместимости и устойчивости объектов, содержащих в своей основе радио- и электротехническое оборудование. Особое место в работе института занимают вопросы, связанные с исследованиями воздействия электромагнитных импульсов естественного и искусственного происхождения. По своему техническому оснащению и практическим возможностям НИПКИ «Молния» не имеет аналогов не только в СНГ, но и в странах Европы и Азии. Оборудование, разработанное здесь, много лет использовалось для испытаний ракетной и аэрокосмической техники, в том числе и на космодромах Байконур и Плисецк. Сегодня учеными института разработан проект закона об электромагнитной безопасности государства, ведутся работы по противодействию терроризму, обеспечению высокой обороноспособности страны.

Институт «Молния» активно сотрудничает с такими научными учреждениями, как Национальная лаборатория Лос-Аламоса (США), компания Boeing (США), Высшая Лионская инженерная школа (Франция), Университет им. Отто фон Герикке (Германия), Китайская космическая корпорация науки и техники. Высоковольтными установками, разработанными институтом, оснащены ведущие научно-исследовательские базы и испытательные центры России в Москве, Сергиевом Посаде, Санкт-Петербурге, Сарове (Арзамас-16) и др. Ярким примером плодотворного сотрудничества НИПКИ «Молния» с российскими научными учреждениями может служить его участие в разработке федерального эталона импульсных электрических и магнитных полей и затем передача этого эталона Украине. Наш университет

уникален тем, что этот государственный эталон передан для его функционирования нашему университету и является единственным в системе МОН Украины.

Институт «Ионосфера» проводит исследования в содружестве с научными институтами и университетами дальнего и ближнего зарубежья, Украины. Это Массачусетский технологический институт, Корнельский университет, Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Научно-исследовательский радиофизический институт (Нижний Новгород), а также институты Национальной академии наук Украины, Национального космического агентства Украины, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина и другие высшие учебные заведения. Разработки института удостоены Государственной премии Украины (2004, 2008 годы).

Исследования ионосферы проводятся с помощью эталонных радиофизических инструментов – радаров некогерентного рассеяния метрового диапазона. Два радара оборудованы уникальными параболическими антеннами: неподвижной зенитной антенной диаметром 100 метров и полноповоротной антенной диаметром 25 метров. В высотном диапазоне от 120 до 1500 км измеряются такие характеристики околоземного космоса, как концентрация электронов, температура заряженных частиц, скорость движения ионосферной плазмы, ионный состав. Полученные экспериментальные данные используются для изучения фотохимических, тепловых и динамических процессов, развития физических представлений об околоземной среде. Результаты наблюдений дали возможность получить новые знания о солнечно-земных связях, исследовать эффекты солнечных вспышек и геокосмических бурь, изучать волновые возмущения, возникающие в ионосфере при запусках ракет-носителей, мощных взрывах, работе нагревных стендов коротковолнового радиоизлучения, таких например, как HARP, которые сегодня, судя по Internet-публикациям, являются, по существу, геофизическим оружием. Поэтому наше знание о состоянии ионосферы имеет высокую актуальность. Результаты исследований широко используются в учебном процессе НТУ «ХПИ» в лекционных курсах по специальности «Радиофизика и электроника», преподаватели и студенты принимают участие в выполнении научно-исследовательских работ.

Уникальность НТУ «ХПИ» и в том, что университет является одним из 5 опорных Internet-узлов научно-образовательной сети УРАН. Это позволяет

нам для образования и науки задействовать самые современные информационные технологии.

Сегодня невозможно представить современный университет без активного международного сотрудничества. НТУ «ХПИ» также имеет давние и прочные договорные отношения со 100 университетами из 35 стран мира. Университет является полноправным членом 5 международных объединений: Ассоциации университетов за демократию, университетов Черноморского бассейна, Евроазиатских университетов, Европейских университетов, а также университетов, подписавших Болонскую декларацию. Эти международные связи позволяют нам ежегодно принимать участие в выполнении 30 – 35 международных научных и образовательных проектов. Мы в числе еще 5 отечественных университетов ведем подготовку более 1000 иностранных студентов. Среди университетов 4 медицинских и 2 технических: НТУ «ХПИ» и Национальный авиационный университет.

Наш университет на протяжении всей своей истории только и занимался воспитанием талантов и дарований. Просто эти таланты и дарования необходимо эффективно использовать. Но это в общем, а более конкретно – должно быть обеспечено высокое качество образования и привлечение молодежи к науке. А это защиты диссертаций, участие в олимпиадах и конкурсах научных работ, студенческая наука. Хочу особо отметить последнее наше достижение – 3-е место в первенстве Европы по командному программированию среди студентов и 14 место в мировом первенстве, которое проходило в феврале этого года в Китае. Всего на первый этап этого престижного первенства вышло более семи тысяч команд из тысячи восьмисот университетов всех континентов. Украину в финале представляли два университета: наш и Национальный университет им. Т.Г. Шевченко, который занял 5 место в финале. Это значительный успех отечественной высшей школы.

В состав университетской команды входили Дмитрий Джулгаков, Даниил Бондарев и Станислав Червяков. Поздравление в их адрес пришло от премьер-министра Украины, а мы поощрили их денежными премиями. Студенты учатся на факультете информатики и управления и готовились к соревнованиям под руководством заведующего кафедрой компьютерной математики и математического моделирования, профессора Леонида Любчика.

В университете огромное внимание уделяется участию студентов во Всеукраинских олимпиадах и конкурсах научных работ. За последние годы воспитанники НТУ «ХПИ» ежегодно завоевывают более трех десятков золо-

тых, серебряных и бронзовых наград олимпиад по фундаментальным и специальным дисциплинам. Во Всеукраинском конкурсе студенческих научных работ в прошлом году наши студенты заняли почти 40 призовых мест. По этому показателю мы среди технических вузов делим первое-второе место.

Да, и многие ребята начинают заниматься исследовательской работой уже на 4 курсе, а некоторые и раньше. Например, магистр факультета транспортного машиностроения Евгений Серков еще до поступления в ХПИ, работая в Малой академии наук, получил патент. За время учебы в институте число патентов выросло до 4-х, а один – на конструкцию свечи зажигания бензинового двигателя внутреннего сгорания – был внедрен в производство. Сегодня Евгений приглашен китайской фирмой на стажировку, где он проводит исследования по своей магистерской работе.

В конце прошлого года наш студент Евгений Ворожко стал победителем конкурса пивоваренной компании «САН ИнБев Украина», которая является владельцем более 135 заводов во всем мире. Учась на четвертом курсе по специальности «Технология бродильных производств и виноделия», он и занимался на «отлично», и предложил Николаевскому пивоваренному заводу «Янтарь» проект реконструкции по внедрению энергосберегающих технологий.

Подобных примеров я могу привести несколько десятков. Ежегодно около 50 наших лучших студентов получают именные стипендии: Президента Украины, Верховной Рады, Кабинета Министров, Обладминистрации, Ученого совета университета и др.

Есть в НТУ «ХПИ» и своя «Силиконовая долина». Это образовательно-научно-производственный комплекс кафедры автоматизированных систем управления, совместный проект нашего университета и фирмы «Телесенс» – одного из ведущих разработчиков программного обеспечения в отрасли телекоммуникаций, чья штаб-квартира находится в Лондоне.

Совсем недавно создали компьютерный кластерный центр совместно с отечественной корпорацией УПЭК. Этот центр предназначен для решения задач по напряженно-деформированному состоянию различных конструкций сложной геометрической формы. Разве кто-то будет возражать против того, что, привлекая профессорско-преподавательский состав и студентов к реальным информационным технологиям высокого уровня, мы способствуем повышению качества преподавания специальных дисциплин?

Мы ввели порядка ста должностей «стажер-преподаватель» для выпускников магистратуры перед их поступлением в аспирантуру и на очень ограниченное время – для только окончивших аспирантуру. Как говорится, и пряником, и кнутом удерживаем в наших стенах самых талантливых молодых специалистов, а это, поверьте, непросто. К слову, за последние годы мы существенно омолодили преподавательский состав. Средний возраст преподавателей ХПИ сегодня – 47 лет.

Преподавателей и научных сотрудников техническому вузу брать неоткуда. Поэтому сами готовим себе смену. Огромные усилия прилагаем к тому, чтобы наши ученые защищали кандидатские и докторские диссертации. Ежегодно защищаются около 12 – 15 докторских и 50 кандидатских диссертаций. Причем 95 % защит по техническим наукам.

Среди других важнейших приоритетов в наше непростое время можно назвать:

- обеспечение интеграции учебного процесса, науки и производства, органического единства содержания образования и программ научной деятельности, гуманизации и гуманитаризации науки и образования, создание учебно-научно-производственных комплексов, филиалов кафедр на производстве для эффективного выполнения научных работ и подготовки кадров;

- направление научно-исследовательских работ на решение актуальных проблем предприятий региона и экономики Украины в целом, организационные мероприятия по внедрению результатов научных исследований;

- развитие международного научно-технического сотрудничества и мероприятия по интеграции в европейское и мировое научное пространство, широкое участие в конкурсах на получение научных грантов;

- поддержка научных школ, обеспечение их развития, подготовка молодых научных работников, для научных школ – магистров, кандидатов и докторов наук;

- привлечение инвестиций для обновления научной лабораторной базы университета, развитие новых форм сотрудничества с отечественными и иностранными предприятиями и учреждениями;

- всесторонняя поддержка и содействие научным исследованиям в области высоких технологий;

- активная реклама и пропаганда научных достижений университета путем участия в международных, всеукраинских и региональных выставках и ярмарках, презентациях, научных и научно-технических форумах, в т.ч. и на

базе НТУ "ХПИ", выступлений в средствах массовой информации, публикаций в научных изданиях и изданиях научно-технической информации.

Сегодня важнейшим для нас является то, что в год 125-летия нашего вуза вышло постановление Кабинета Министров Украины о присвоении университету статуса автономного (самоуправляемого) исследовательского университета. На наш взгляд, статус автономного (самоуправляемого) исследовательского университета может получить только тот вуз, у которого есть возможность творческого роста. При этом повседневная практика вуза должна характеризоваться единством образовательной и научной деятельности. Это важнейший аспект, который, к большому сожалению, отсутствует по данным МОН у половины вузов. Кроме того, вуз должен обладать соответствующей инфраструктурой, иметь высокое качество научных и научно-педагогических кадров, развивать международные связи и т.д. Исследовательский университет должен иметь и потенциальные возможности для решения научно-технических проблем общегосударственного масштаба, и принимать активное участие в их решении. Исследовательский вуз должен занимать передовые позиции в рейтингах, таких как, например, «Топ-200» лаборатории ЮНЕСКО, SCOPUS, рейтинг работодателей Украины. Здесь наш университет входит в первую пятерку – десятку.

Положение об исследовательских автономных университетах принято, были установлены критерии, которым должны соответствовать вузы-претенденты, и мы представили Министерству образования внушительный пакет документов, подтверждающих, что имеем право входить в десятку лучших вузов Украины. К примеру, по утвержденным критериям: наш университет их выполняет в полном объеме от 100 % до 1000 % по отдельным позициям. К примеру, согласно утвержденным критериям разработки университета должны быть отмечены не менее чем двумя премиями международного и национального уровня за последние 10 лет. В нашем университете только Государственных премий в области науки и техники 12 за 10 лет. В университете должен быть не менее 300 штатных научных сотрудников – у нас их около 600. В среднем за год не менее 150 статей, опубликованных в специальных изданиях, которые входят в международные наукометрические базы данных – у нас около 250. Это примеры, за которыми стоят ученые и педагоги нашего университета, их талант, интеллект, повседневный труд.

Сегодня в нашем университете на одного преподавателя приходится 10 студентов. При этом каждый преподаватель выполняет ежегодную нагрузку

объемом 900 часов. Достаточно много. А ведь ему нужно постоянно расширять круг своих знаний, заниматься наукой. К примеру, в МГТУ им. Н. Баумана ежегодная нагрузка на одного преподавателя около 450 часов, а в ведущих университетах дальнего зарубежья и того меньше. Ставится задача не только начитывать определенное количество лекционных часов, но и привлекать к научной деятельности студентов, результативно работать с ними. И, конечно же, назрела необходимость разгрузить многих преподавателей, особенно тех, которые выполняют заказы отечественной промышленности и иностранных фирм, принося миллионы гривен в кассу университета. До сегодняшнего момента происходила, я бы сказал, «уравниловка», когда каждый преподаватель обязан был отчитать определенный лимит аудиторных часов.

125 лет истории нашего вуза – это годы становления, развития, обретения своего уникального места в обществе, это годы кропотливого труда и больших свершений, это годы значительных достижений в области высшего образования и науки, наконец, это годы, в которые свой талант, свои фундаментальные знания передавали студентам и коллегам ученые с мировым именем. Среди них лауреат Нобелевской премии академик Л. Ландау, академики М. Бекетов, П. Будников, А. Вальтер, А. Ляпунов, М. Пильчиков, К. Синельников, В. Стеклов, С. Уразовский, А. Филиппов, В. Атрощенко, А. Бережной, А. Подгорный и многие другие. Создавались научные школы, выполнялись грандиозные проекты. Те успехи и достижения, с которыми мы подошли к 125-летнему юбилею сегодня составляют гордость харьковских политехников. Мы гордимся своими выпускниками. Подтверждая высокий уровень научной и профессиональной подготовки, они плодотворно и творчески работают на важных должностях в государственных, дипломатических, общественных и других структурах нашего государства. Выпускники университета, а их уже более 150 тысяч, своими достижениями в образовании, науке, производстве оказывали и оказывают влияние на техническую политику в Украине. Целая плеяда выпускников НТУ «ХПИ» достигла блестящих результатов в своей деятельности.

Выдающийся авиаконструктор Г.Е. Лозино-Лозинский был Генеральным директором – Главным конструктором НПО «Энергия», создателем «Бурана». Герой Российской Федерации (1993 г.). Н.И. Кваша известен как главный конструктор подводных лодок, в том числе знаменитой «Барракуды». Основателем всемирно известного КБ «Прогресс» был воспитанник ХПИ, генеральный конструктор авиадвигателей академик А.Г. Ивченко. Вы-

дающимися конструкторами были выпускники университета М.И. Гуревич (самолеты МИГ), Ю.Ф. Косяк (турбины) и многие другие. И сегодня технической элитой государства являются воспитанники Харьковского политехнического института, Заслуженные машиностроители Украины, Заслуженные работники промышленности Украины, Заслуженные деятели науки и техники, лауреаты Государственной премии Украины.

Впереди у харьковских политехников, да и у всех университетов, много задач, нерешенных проблем. Среди них одна из первостепенных – обновление и развитие лабораторной базы университетов, необходимой для проведения научных исследований и подготовки инженеров. Разработка такой программы для классических и технических университетов была поручена нашему и другим университетам. Программа была создана и одобрена коллегией МОН Украины. Актуальность этой программы существенно возрастает в связи с необходимостью для исследовательских университетов решать задачи качественно нового уровня, необходимостью обеспечения развития всех вузов. Стоимость этой программы – 450 миллионов гривен. Надеюсь, что с улучшением экономического состояния в государстве приступим и к решению этой проблемы.

Ученые университета сегодня, как и на протяжении всей 125-летней истории, в тесном сотрудничестве с организациями Академии наук, ведущими высшими учебными заведениями, отраслевыми институтами принимают активное участие в научно-техническом сотрудничестве при решении государственных проблем.

Научные школы в химии и химической технологии заложили известные ученые профессор В.А. Гемилиан, академик Е.И. Орлов, профессор И.Е. Ададуров, член-корреспонденты С.С. Уразовский, И.И. Стрелков, академики П.П. Будников, В.И. Атрощенко, А.С. Бережной.

Заслуженный деятель науки и техники Украины,
лауреат Государственной премии в области
науки и техники, доктор технических наук,
профессор, ректор
Национального технического университета
«Харьковский политехнический институт»

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ

УДК 541.1.

О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Г.І. ГРИНЬ**, докт. техн. наук,
НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна

**ДО 125-РІЧЧЯ КАФЕДРИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, КАТАЛІЗУ ТА ЕКОЛОГІЇ НТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

У статті розглянуто педагогічну і наукову діяльність кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» за період з 1986 по 2009 роки. Наведено дані по підготовці професорсько-викладацьким складом кадрів вищої кваліфікації, по виданню підручників, навчальних посібників, монографій, патентів і наукових статей. Приведена тематика кафедри і показана роль студентів і молодих учених у виконанні НДР, а також їх участь у різноманітних конкурсах.

In the article the pedagogical and scientific activity of the chair of chemical technology of inorganic substances, catalysis and ecology NTU “KhPI” (termin 1986-2009) is determined. Data as for training with professor-lecturer stuff the specialists of highest skill, science and text-books, monographs, patents and articles are given. Science direction of the chair, the role of students and young scientists in research works, its participation in the various competitions and events are shown.

Підготовка спеціалістів і наукові дослідження по технології неорганічних речовин у нашому університеті почалися з перших днів відкриття Харківського практичного технологічного інституту, яке мало місце 15(27) вересня 1885 року. На хімічному відділенні, яке складалося із 2-х спеціальностей була організована підготовка інженерів з технології мінеральних речовин.

Честь створення кафедри технології мінеральних речовин належить професору Валерію Олександровичу Геміліану (1851 – 1914) учню і співробітникові Д.І. Менделєєва, за рекомендацією якого проф. В.О. Геміліан очолив цю кафедру.

У різні роки на кафедрі вели і ведуть педагогічну і наукову діяльність видні вчені і педагоги завідувачі кафедрою акад. Орлов Є.І., проф. Ададуров І.Є., академік НАН України, Герой Соціалістичної Праці, заслужений діяч науки, Лауреат Державної премії СРСР Атрощенко В.І., професори Цейтлін А.Н., Конвісар В.І., Єфімов В.Т., Засорін А.П., Кутовий В.В., Тошинський В.І., Савенков А.С., Шапка О.В., Клещев М.Ф., Лобойко О.Я, Гринь Г.І., Ворожбіян М.І., доценти Седашова Є.Г., Крайняя А.Я., Литвиненко І.І., Гавря М.О., Слабун І.О., Печенко Т.І. Бутенко А.М. та ін. Вони практично закла-

ли основи розвитку кафедри в педагогічній і науковій діяльності, яка удосконалюється і по сьогоднішній день.

На кафедрі працюють 43 співробітника, із них 12 штатних викладачів. Це доктора технічних наук, професори О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь, А.С. Савенков., В.О. Панасенко, кандидати технічних наук, доценти І.О. Слабун, Н.М. Ушакова, І.І. Гончаров, О.П. Юрченко, О.В. Кобзєв, П.А. Козуб, к.т.н., ст. вик. Є.О. Михайлова, ст. вик. М.М. Дмитрієв, к.т.н., асистенти Д.М. Дейнека, Г.М. Синицька. Всі вони є випускниками кафедри. Зараз на кафедрі функціонує наукова група, в якій працюють 16 співробітників, із них 2 к.т.н., старші наукові співробітники, 6 наукових співробітників і 8 інженерів. Науковцями виконуються дослідження в проблемній лабораторії 4-х фундаментальних тем, що фінансуються Міністерством освіти і науки України з річним обсягом 375,0 тис. гривень. Виконується господарча тематика з обсягом 35 тис. грн. на рік. При кафедрі функціонує аспірантура і докторантура, де навчаються 3 докторанти і 7 аспірантів. Тільки з 1986 р по теперішній час на кафедрі було захищено 12 докторських і 53 кандидатських дисертацій, в тому числі 4 іноземних громадян (Болівія, Судан, Йорданія, Китай). Викладачі, наукові співробітники і аспіранти кафедри активно відображають результати досліджень в системі наукової інформації, приймають участь і виступають з науковими доповідями на вітчизняних і міжнародних конференціях, симпозіумах. Викладачами і співробітниками кафедри опубліковано 730 наукових праць, із них 16 підручників, монографій і навчальних посібників, серед яких «Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ», «Технологія зв'язаного азоту», «Получение синильной кислоты по методу Андрусова», «Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв», «Наукова та науково-організаційна діяльність академіка В.І. Атрощенко в хімічній технології», «Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем», «Ультразвук в гетерогенном катализе», 402 статті, в тому числі 21 в міжнародних виданнях (матеріали: Європейського конгресу з інженерної хімії, Флоренція, Італія; міжнародної конференції з механізму реакцій, Великобританія; другої міжнародної конференції пам'яті академіка Борескова Г.К, Росія та ін.). Викладачі приймають участь у розвитку міжнародного співробітництва з університетами Франції, Польщі, Іспанії. У рамках такого співробітництва в ці країни виїжджали проф. Гринь Г.І., доц. Гончаров І.І., доц. Козуб П.А.

Кафедра має тісні творчі зв'язки з національними технічними університетами України, Києва, Львова, Одеси, Державним Дніпропетровським хіміко-технологічним університетом, Черкаським та Дніпродзержинським технологічними університетами. Крім того, звертається велика увага розвитку творчих зв'язків з академічними і галузевими інститутами, в тому числі з інститутом фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, НІОХІМом, ВНІГаз та ін. Викладачі, наукові співробітники, і аспіранти підтримують творчі зв'язки з колегами цих інститутів, виступають там з науковими доповідями. У НТУ «ХПІ» у свій час була проведена 11-а конференція з фізичної хімії, на якій було прийнято рішення, що кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології є ведучою в Україні з проблеми технічного каталізу. У ній брали участь видатні вчені інституту фізхімії ім. Л.В. Писаржевського доктори наук: член-кореспондент НАН України Гороховатський Я.Б., член-кореспондент Власенко В.М., Русов М.Т., Корнейчук Г.П., член-кореспондент НАН України Голодець Г.І., Ільченко Н.І., Пятницький Ю.І. та інші. У цей же період завідувач кафедри академік НАН України Атрощенко В.І. за цикл робіт з каталізу отримав премію НАН України імені Л.В. Писаржевського. Сумісно з вченими інституту фізхімії ім. Л.В. Писаржевського і кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» була надрукована монографія «Каталіз в азотній промисловості», яка і по теперішній час є важливою книгою для азотчиків України.

Тільки за період з 1986 по 2009 р. професорсько-викладацьким складом і науковими співробітниками кафедри надруковано 7 монографій, 5 підручників і 4 навчальних посібника з грифом Міністерства освіти і науки України, отримано 76 патентів, у тому числі патент США.

На кафедрі функціонує наукова школа, яка була заснована академіком НАН України В.І. Атрощенко та основи якої заклали його попередники. У теперішній час в рамках цієї школи сформувався науковий напрямок кафедри «Каталітичні та масообмінні процеси у виробництвах зв'язаного азоту, метанолу, каталізаторів та паливно-енергетичному комплексі з метою створення енергоресурсозберігаючих і екологічно чистих технологій», яка налічує у своєму складі 12 докторів і 15 кандидатів наук. Це зокрема доктори технічних наук Гринь Г.І., Савенков А.С., Лобойко О.Я., Тошинський В.І., Клещев М.Ф., (НТУ «ХПІ»); Ворожбіян М.І., Шапка О.В., (Харківська державна академія залізничного транспорту); Зозуля О.Ф., Панасенко В.О.

(НІОХІМ); Казаков В.В., Роменський О.В., Сазонтов В.І. (Сєверодонецьке об'єднання «Азот»).

За даним напрямком працює Спеціалізована вчена рада із захисту докторських і кандидатських дисертацій, випускається науковий збірник (фахове видання). Д.т.н., проф. Гринь Г.І. є членом експертної ради ВАКУ України з хімічної технології, а д.т.н., проф. Лобойко О.Я. є членом секції хімії і хімічної технології Комітету України з державних премій у галузі науки і техніки.

Ø Сумісно з УкрНІІГазом кафедрою (проф. Слабун І.О) розроблено техніко-економічне забезпечення обґрунтування газодобування і транспортних підприємств України метанолом-інгібітором гідратуотворення за рахунок будівництва установки отримання метанолу прямим окисненням природного газу безпосередньо на газовому промислі.

Ø Кафедрою сумісно з Державним науково-дослідним інститутом основної хімії (НІОХІМ) (проф. Лобойко О.Я., к.т.н. Михайлова Є.О., проф. Панасенко В.О., н.с. Маркова Н.Б.) проведені експериментальні дослідження, спрямовані на розробку технології одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, який використовується для створення різноманітних композиційних матеріалів. В якості сировини запропоновано використовувати рідинні відходи виробництва кальцинованої соди і очищеного бікарбонату натрію. За результатами досліджень визначено оптимальні параметри процесу осадження карбонату кальцію та розроблено принципову технологічну схему виробництва. Умови проведення процесу дозволяють одержати продукт, якість якого відповідає вимогам ГОСТ 8253-79. Наукова новизна досліджень захищена патентом України № 78408.

Ø Розроблений технологічний процес переробки вторинної вольфрамвмісної сировини (сплав ВЖН-90, що містить W, Fe, Ni) з одночасним одержанням окремих компонентів) (проф. Бутенко А.М., проф. Лобойко О.Я., асп. Резніченко В.О., н.с. Маркова Н.Б., м.н.с. Мікіша Г.В.).

Ø Запропонована замість роздільного технологія сумісного осадження трьох активних компонентів для виготовлення каталізатора конверсії оксиду вуглецю з водяною парою, що призводить до підвищення активності і термічної стійкості каталізатора (проф. Лобойко О.Я., проф. Бутенко А.М., асп. Сінческул О.Л., н.с. Маркова Н.Б., м.н.с. Багорова І.В.)

Ø Запропоновані кінетичне рівняння та оптимальні режими парової конверсії оксиду вуглецю – однієї із стадій виробництва аміаку, – у тому числі за знижених витрат водяної пари, що дозволить знизити енерговитрати на цій

стадії еквівалентні близько 10000 тон умовного палива на рік на одному агрегаті (АМ-76) (проф. Слабун І.О., ст. вик. Лобойко В.О., с.н.с. Ноздрачев М.М.).

Ø Розроблена математична модель низькотемпературного синтезу метанолу із сировини, яка містить мікродомішки сірководню. Це дозволяє прогнозувати продуктивність реактора залежно від вмісту сіркосполук у синтезгазі, часу експлуатації та параметрів його роботи. Розробка передана НДПІ «Хімтехнологія» (м. Сєверодонецьк) (проф. Слабун І.О.).

Ø Колективом кафедри розроблені нові каталізатори і процеси для технології нітратної кислоти, які зменшили витратні коефіцієнти за сировиною та скоротили емісію „парникового газу” – N_2O в 2 – 3 рази. Робота введена на ВАТ „Азот”, м. Черкаси та ЗАТ „Сєверодонецьке об’єднання Азот”. Отримано 7 патентів (проф. Савенков А.С., доц. Близнюк О.М., асп. Яковичин В.О., н.с. Ратушна Л.М.).

Ø Розроблена технологія та апаратурне оформлення цілої гами фосфоровмісних добрив та стабілізованої аміачної селітри з сировини України замість цінної імпоротної сировини. Результати передані до Сумського Державного науково-дослідного Інституту мінеральних добрив і пігментів для проектування технології. Отримано 2 патенти (проф. Савенков А.С., доц. Рищенко І.М., м.н.с. Білогур І.С.).

Ø Розроблена технологія оксидного каталізатора методами нанотехнології для процесів глибокого окиснення вуглеводневого палива. Знижено витрати пального на 10 – 15 %; зменшено викидів „парникових газів” – вуглеводнів та CO в 3 рази; оксидів азоту (у тому числі N_2O) більш ніж в 2 рази. Отримано 2 патенти (проф. Савенков А.С., н.с. Ратушна Л.М., асп. Яковичин В.О.).

Ø Запропонована технологія азотних добрив із викидних газів теплоелектростанцій із застосуванням методу каталітичного окиснення (NO_x , SO_2). Розроблені основні стадії технології, методика розрахунку основних апаратів, проведені агрохімічні дослідження, які захищені патентом (проф. Савенков А.С., н.с. Ратушна Л.М., доц. Рищенко І.М.).

Ø Колективом кафедри під керівництвом проф. Гриня Г.І. удосконалювалися технології уловлювання платинових металів. Для цього були розроблені адсорбенти з особливою формою, що поєднує в собі достоїнства стільникових структур і нерегулярної насадки.

Ø Технологія осадження тонких плівок сульфїду кадмію є однією з найбільш перспективних найближчим часом. Цей матеріал є не лише основою фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, але також володіє унікальними властивостями для створення магніторезистивних і електрорезистивних елементів, тензодатчиків, датчиків руху, елементів, що володіють ефектом фотопам'яті (проф. Гринь Г.І., доц.. Козуб П.А., асп. Панчева Г.М., ст.н.с. Лавренко А.О.).

Ø Також ведуться широкі дослідження в області фотокаталізу. Причому вже перші результати вказують на можливість його використання не лише для систем очищення стічних вод і газових викидів, але також і для радикального удосконалення великотонажних технологій. Вже на даному етапі робіт є видимою можливість зменшення висоти колони окиснення оксидів азоту до 5 м, створення системи 100 % очищень вихлопних газів від оксидів азоту, створення технології здобуття сірчаної кислоти без стадії контактного окиснення сірчистого газу (проф. Гринь Г.І., доц.. Козуб П.А., ас Дейнека Д.М., н.с. Бондаренко Л.М., ст.н.с. Лавренко А.О.).

Ø Традиційним напрямом є роботи по вдосконаленню технологій здобуття і використання надтвердих матеріалів. Результати робіт по вдосконаленню технології статичного синтезу, дозволили почати вдосконалення технологій динамічного синтезу і виробництва нітриду бору. А розроблені на кафедрі закономірності осадження металевих плівок на надтверді матеріали дозволили розробити технології здобуття металевих плівок на інші матеріали (проф. Гринь Г.І., асп. Жердєва С.Ю., ас. Синицька Г.М., ст. вик. Мухіна Л.В., асп. Довбій Т.А.).

Ø Унікальними розробками кафедри є технології здобуття нікелевих покриттів з нанорельєфною поверхнею, що дозволяють створювати корозійностійкі металеві покриття з коефіцієнтом поглинання близьким до коефіцієнта поглинання абсолютно чорного тіла, що робить їх перспективними для вживання в теплових перетворювачах сонячної енергії (проф. Гринь Г.І., доц. Козуб П.А., ст. вик. Мухіна Л.В., асп. Довбій Т.А.).

Ø Кафедра є лідером по розробці комплексних безвідходних і екологічно чистих технологій. Так одним з останніх прикладів є технологія переробки нікель-кадмієвих акумуляторів, ведуться розробки по утилізації нікель-метал-гідридних і літієвих акумуляторів. Розроблені технології по утилізації ванадієвих і нікель-молібденових каталізаторів (проф. Гринь Г.І., асп. Козуб С.М., інж. І кат. Федорченко Т.В.).

Ø Одним з останніх і найбільш масштабних проектів став проект електронного хімічного довідника, в якому планується зібрати всі відомі в літературі закономірності, представлені в математичному вигляді, що дозволить проводити різні технологічні розрахунки без постійного звернення до друкарських джерел (проф. Гринь Г.І., доц. Козуб П.А., ас. Синицька Г.М.).

Ø Розроблена технологія вилучення металів платинової групи із промислових шлаків виробництва нітратної кислоти. Запропоновано розподілити процес вилучення на окремі стадії, що дозволило запропонувати гнучку технологічну схему (проф. Лобойко О.Я., проф. Гринь Г.І., м.н.с. Авіна С.І., доц. Гончаров І.І.).

Ø Промислову апробацію пройшов на газових і нафтових свердловинах спосіб селективної ізоляції пластових вод і термохімічний вплив на призабойну зону пласта, що дозволило підвищити приток вуглеводневої сировини (проф. Лобойко О.Я., с.н.с. Сахаров О.О.).

Випускники кафедри працюють ведучими спеціалістами в різноманітних галузях господарства України і країн СНД. Казаков В.В. – доктор технічних наук, професор, голова правління ЗАТ «Северодонецьке об'єднання азот»; Кошовець М.В. – кандидат технічних наук, голова правління ЗАТ «Северодонецький оргхім»; Грицишин В.О. – кандидат економічних наук, голова міської ради народних депутатів м. Северодонецьк»; Роменський О.В. – доктор технічних наук, начальник науково-технічного центру ЗАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот»»; Созонтов В.І. – доктор технічних наук, завідуючий лабораторією; Зезекало І.Г. – доктор технічних наук, професор, зав. кафедрою Полтавського індустріального інституту; Конвісар Л.В. – кандидат технічних наук, директор з науки ЗАТ «Метанол і азотні процеси м. Москва; Салєєва А.Д. – кандидат технічних наук, директор НДІ Протезування м. Харків; Лаврик В.І. – виконавчий директор ВАТ «Сумихімпром»; Ворожбіян М.І. – доктор технічних наук, професор, зав. кафедрою Державної академії залізничного транспорту м. Харків; Шапка О.В. – доктор технічних наук, професор кафедри Державної академії залізничного транспорту м. Харків та ін.

Навчальний процес за денною та заочною формами навчання, а також наукові дослідження на кафедрі проводяться у трьох лабораторіях, аудиторії з технічними засобами навчання і обчислювальному класі ЕОМ. Загальний об'єм навчального навантаження по кафедрі на рік складає 8500 – 9000 годин.

Підготовка спеціалістів проводиться за трьома напрямками (спеціалізаціями):

- технологія неорганічного синтезу, каталізаторів і адсорбентів;
- виробництво неорганічних харчових напівпродуктів, консервантів і продуктів агрохімкомплексу;
- технологія питної і промислової води і охорона навколишнього середовища.

Викладачами кафедри читаються 32 навчальних курси лекцій, серед яких: інформатика, екологія, енерготехнологія хіміко-технологічних процесів, теоретичні основи технології неорганічних речовин, хімічна технологія неорганічних речовин, математичне програмування в хімтехнології, технологія водо підготовки у виробництвах неорганічного синтезу, нано- та ресурсозберігаючі хімічні технології, каталітичні реактори та тепломасопереніс у каталізі, комп'ютерне проектування, основи безвідходних технологій та сертифікація хімічної продукції, технологія малотоннажних хімпродуктів та ін.

На перший курс, згідно ліцензії, кафедра приймає 50 студентів із яких 35 чол. за держзамовленням. Більше ніж 50 % студентів старших курсів приймають участь у виконанні наукових робіт кафедри, які є в подальшому основою для виконання дипломних робіт. Щорічно студенти 4 – 5 курсів приймають участь у Всеукраїнській олімпіаді з екології, де займають призові місця.

На всеукраїнській олімпіаді з екології у 2005 році студент Яковичин В.О. зайняв I місце. На обласному конкурсі «Найкращий молодий науковець Харківщини» 2007, 2008, та 2009 роках м.н.с. Білогур І.С., ас. Дейнека Д.М., н.с. Синицька Г.М. зайняли I – місце та були премійовані комп'ютером. Студент Маршала В.А. став переможцем всеукраїнської студентської олімпіади з екології 2008 року. У 2010 р. – на Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт за напрямом «Хімічна технологія та інженерія» студентка Вецнер Ю.І. зайняла III місце.

Надійшла до редколегії 22.03.10

В.В. АРХИПОВА, Б.И. МЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук,
Н.П. МАКАРЧЕНКО, канд. техн. наук,
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический
университет», г. Днепрпетровск, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ

У даній роботі досліджені форма й розміри часток карбонату кальцію, отриманого з водних розчинів солей кальцію різними способами: осадженням карбонатами натрію й амонію, гідролізом за допомогою карбаміду, спільним осадженням мела в присутності карбамидоформальдегідних полімерів. Було побудовано гістограми розподілу розмірів частинок та порівняні їх форма та розміри для різних методів одержання

In the given work the form and the sizes of particles of a carbonate of the calcium received from water solutions of salts of calcium in the various ways have been investigated: sedimentation by sodium and ammonium carbonates, hydrolysis by means of a carbamide, joint sedimentation of a chalk at presence carbamide -formaldehyde polymers. Histograms of distribution of the sizes of particles have been constructed and the form and their sizes for various ways of reception are compared.

Исследовались форма и размеры частиц карбоната кальция, полученных из водных растворов солей кальция различными способами.

Применение наполнителей в настоящее время широко распространено. Они вносятся в состав веществ для придания им необходимых свойств и могут использоваться в производстве различных композиционных материалов, таких как пластмассы, бумага, шины, краски и др. При этом достаточно широко в качестве таких наполнителей полимерных материалов применяется карбонат кальция благодаря низкой стоимости, отсутствию запаха, стабильности свойств, белому цвету [1].

При использовании различных наполнителей одной из важнейших их характеристик, определяющих возможности и направления их применения, является размер и форма частиц. Эти характеристики могут зависеть от способа, которым получен данный наполнитель, в частности, карбонат кальция. Получение мела химическим осаждением из растворов солей кальция с помощью карбонатов натрия и аммония позволяет получить мелкодисперсный карбонат кальция. Получение же мела путем совместного гидролиза из рас-

творов солей кальция в присутствии карбамида позволяет получать порошки с частицами четко выраженной кубической формы, а путем изменения соотношения реагентов можно получать частицы различных размеров.

Кроме того, сочетание различных неорганических веществ и полимеров, таких как карбамидоформальдегидные полимеры, играет огромную роль для создания новых веществ с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами [2]. Использование КФП, полученных в определенных условиях, позволяет увеличить сродство к различным высокомолекулярным и органическим соединениям. И в этом случае также важной характеристикой полученного порошка является форма и размеры его частиц.

Поэтому в данной работе были сделаны исследования форм и размеров частиц карбоната кальция, полученных различными способами.

Экспериментальная часть. Для исследований были взяты следующие реактивы: хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.», карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.», соляная кислота концентрированная HCl , «х.ч.», гранулированный карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, технический, водный раствор формальдегида, 37 %, «х.ч.».

Вначале изучались размеры частиц карбоната кальция, полученного химическим осаждением из водных растворов солей кальция, с помощью карбоната натрия и карбоната аммония. В качестве исходного использовался раствор хлорида кальция с концентрацией 1 моль/л (считая на ионы Ca^{2+}). В качестве осадителя использовались растворы карбоната натрия (концентрацией 1 моль/л по CO_3^{2-}) и карбоната аммония (концентрация 1 моль/л по CO_3^{2-}). Осадитель добавлялся в мольном соотношении 1 : 1,1 – 2,5. Осаждение проводили при длительности 800 секунд. Отфильтрованные осадки высушивались при температуре 100 °С. С помощью оптического микроскопа NU-2 были получены фотографии порошков и определены распределения частиц по размерам.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, 2, 3 представлены порошки карбоната кальция, полученного из раствора хлорида кальция, осажденного с помощью карбоната натрия и аммония при мольных соотношениях ионов $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,1; 1 : 1,5; 1 : 2,5$.

На основании полученных фотографий был выполнен дисперсионный анализ исследуемой системы и построены гистограммы распределения частиц по размерам.

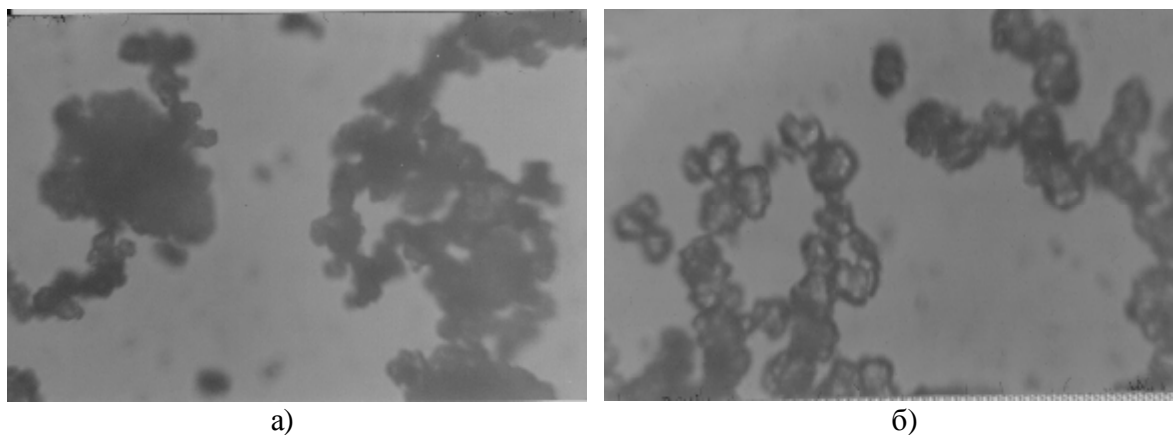


Рис. 1. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного из раствора соли кальция с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б) при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,1$.

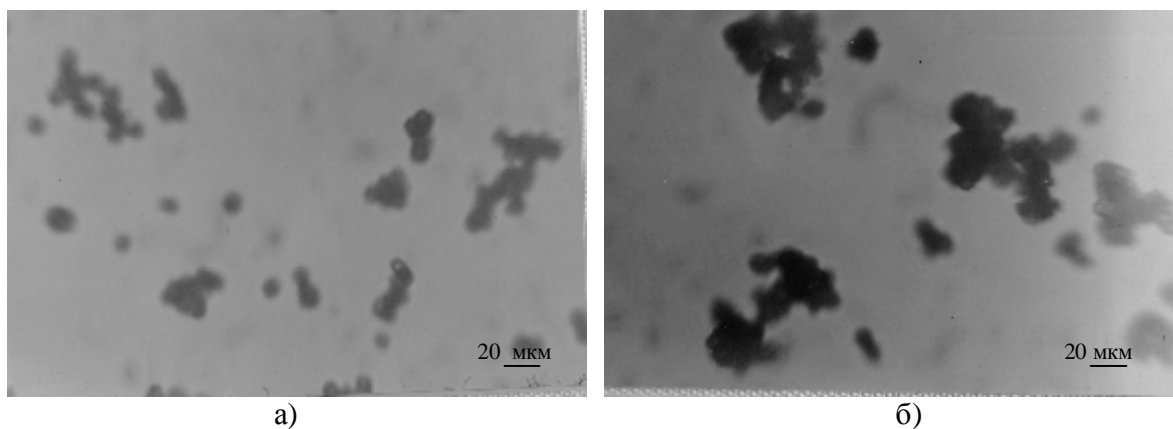


Рис. 2. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного из раствора соли кальция с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б) при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,5$.

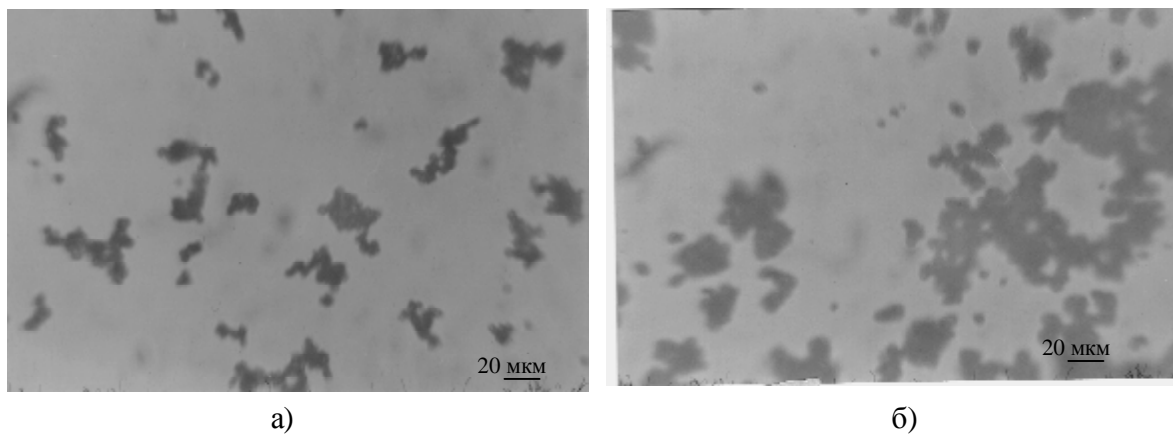
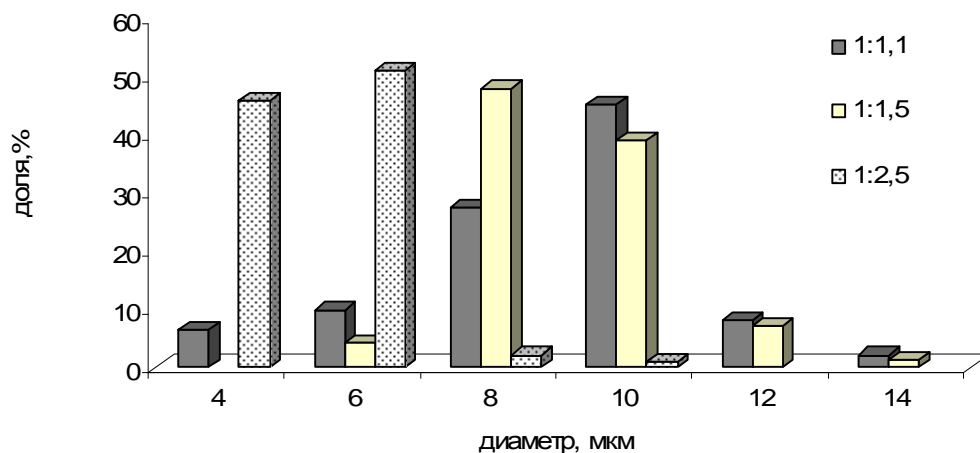
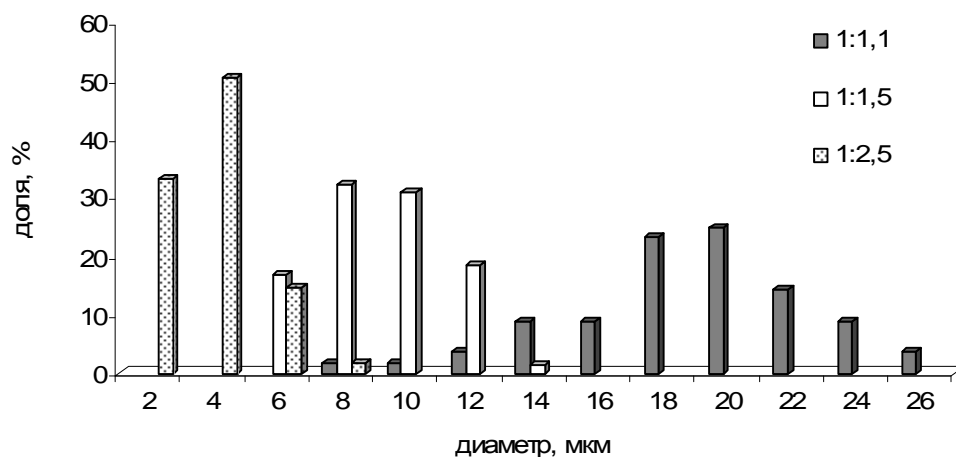


Рис. 3. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного из раствора соли кальция с помощью карбоната натрия (а) и аммония (б) при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 2,5$.

Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 4 (а, б).



а)



б)

Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам при осаждении карбоната кальция с помощью карбоната натрия (а) и аммония (б) при мольных соотношениях $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1,1; 1 : 1,5; 1 : 2,5$.

Из данных рисунков видно, что форма частиц и размер получаемого порошка карбоната кальция зависит от осадителя и от его избытка.

Так, при избытке осадителя 1,1 раз по молям (считая на ионы CO_3^{2-}) по отношению к содержанию ионов кальция частицы порошка бесформенны, но при увеличении избытка ионов карбоната до 2,5 – приобретают округлую

форму. Это характерно как для порошков, полученных при осаждении карбонатом натрия, так и карбонатом аммония.

При изменении количества осадителя меняется фракционный состав полученного карбоната кальция.

При избытке карбонат-ионов по молям в 1,1 раз наблюдается преобладание фракции размером 10 мкм (45 %) для карбоната натрия и 20 мкм (25 %) для карбоната аммония.

При избытке осадителя 1,5 раз (считая на ионы CO_3^{2-}) – доминируют частицы с размерами 8 мкм (48 %) в случае осаждения содой и 8 мкм (32 %) в случае осаждения карбонатом аммония.

При избытке – 2,5 преобладают частицы размером 6 мкм (50,8 %) для карбоната натрия и 4 мкм (50 %) для карбоната аммония.

Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении избытка осадителя размеры полученных частиц карбоната кальция уменьшаются.

Далее исследовалось осаждение частиц мела при помощи гидролиза в растворах карбамида.

В качестве исходного был взят раствор хлорида кальция концентрацией 20 г/л (считая на ионы Ca^{2+}).

Опыт проводился при различном мольном соотношении с карбамидом.

Температура процесса поддерживалась на уровне 98,4 °С (температура кипения раствора).

Полученные порошки также высушивались при температуре 100 °С и изучались с помощью оптического микроскопа.

Фотографии полученных порошков при избытке карбамида 2 – 20 по молям по отношению к ионам кальция представлены на рис. 5 (а, б, в).

С помощью данных фотографий были определены размеры частиц и построены гистограммы их распределения по размерам.

Гистограммы распределения размеров частиц карбоната кальция с помощью карбамида при различном мольном соотношении Ca^{2+} : карбамид представлено на рис. 6.

Из данных фотографий видно, что полученные частицы карбоната кальция имеют кубическую форму частиц.

При этом преобладают частицы размером 2 мкм (29,7 %) при избытке карбамида в 20 раз, 12 мкм (30,4 %) при избытке в 15 раз, 16 мкм (27,7 %) при избытке в 2 раза.

Порошки имеют полидисперсный характер; размеры частиц колеблются

в диапазонах 2 – 9 мкм при избытке карбамида в 20 раз, 4 – 12 мкм при избытке 15 раз и 3 – 12 мкм при избытке 2 раза.

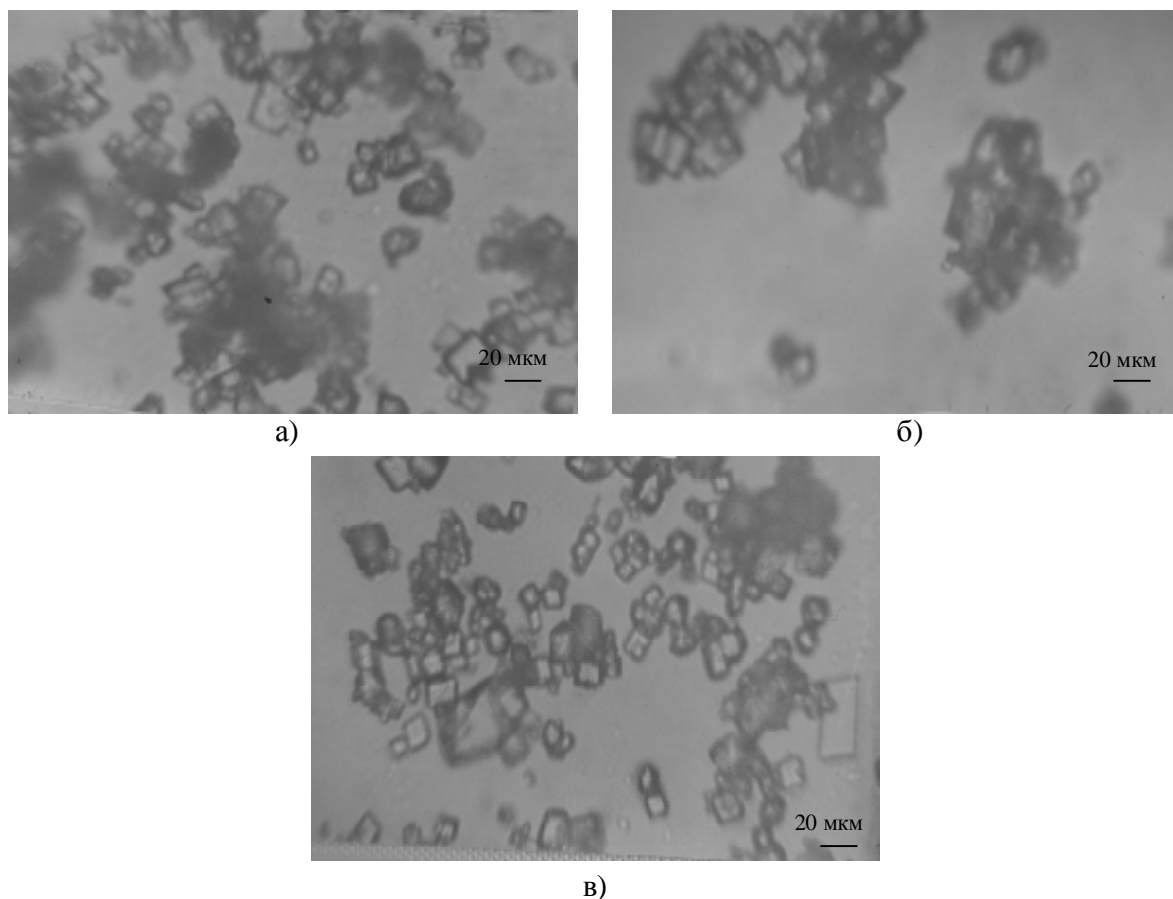


Рис. 5. Микрофотография порошка карбоната кальция, полученного при осаждении карбоната кальция из раствора хлорида кальция концентрацией 20 г/л с помощью карбамида при мольном соотношении Ca^{2+} : карбамид = 1 : 2 (а), 1 : 15 (б), 1 : 20 (в)

Из данных расчетов можно сделать вывод, что увеличение количества осадителя при получении карбоната кальция гидролизом карбамида позволяет получить более мелкодисперсный порошок.

В следующем эксперименте исследовалось совместное осаждение карбоната кальция с карбамидоформальдегидными полимерами. В данном эксперименте был взят раствор хлорида кальция концентрацией 1 моль/л (считая на ионы Ca^{2+}). В нем растворен карбамид и добавлен формалин в соотношении 1 : 1,25 по молям. После прохождения процесса поликонденсации (2 часа) был добавлен раствор карбоната натрия (аммония) концентрацией 1 моль/л (в соотношении кальций к карбонатам равно 1 : 1 по молям). При

этом исследовались порошки при соотношении мела к смоле 1 : 0,5 – 2 по массе. Отдельно были сделаны фотографии порошков карбамидоформальдегидной смолы, полученной аналогично без кальция.

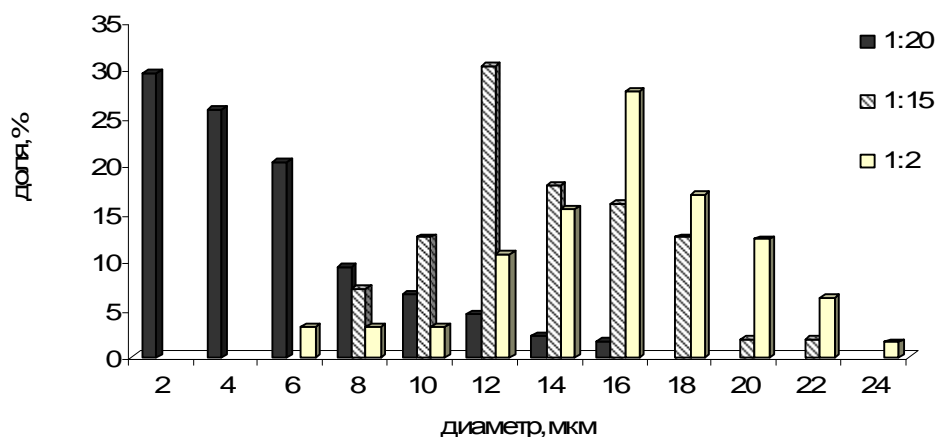


Рис. 6. Гистограмма распределения частиц карбоната кальция, полученного из раствора карбоната кальция концентрацией 20 г/л при мольных соотношениях Ca^{2+} : карбамид = 1 : 2 – 20

На рис. 7 представлены фотографии, порошков карбоната кальция, осажденного в присутствии карбамидоформальдегидной смолы при массовом соотношении мел : смола = 1 : 1. В качестве осадителей использовались карбонаты натрия и аммония.

На основании полученных фотографий определены размеры частиц порошка и построены гистограммы распределения частиц по размерам, представленные на рис. 8 (а, б).

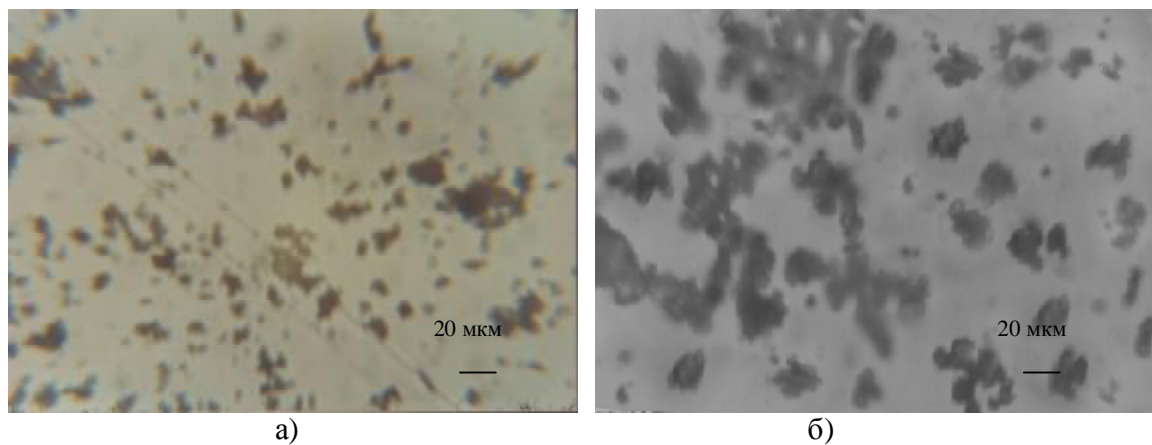
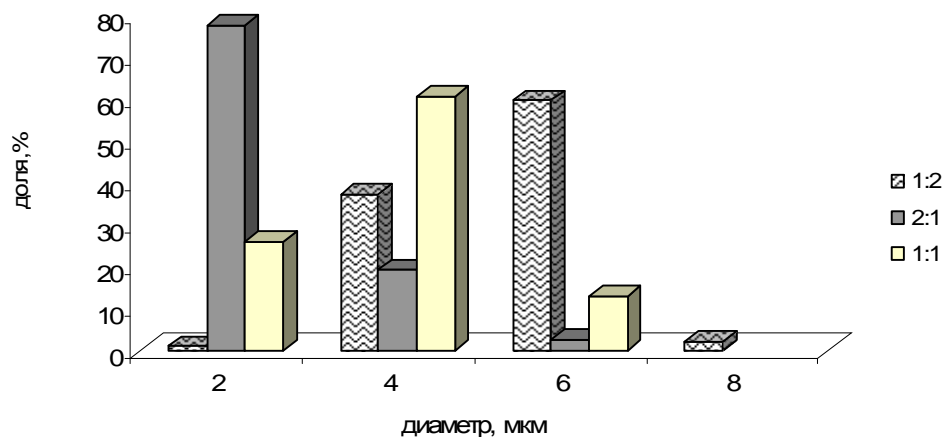
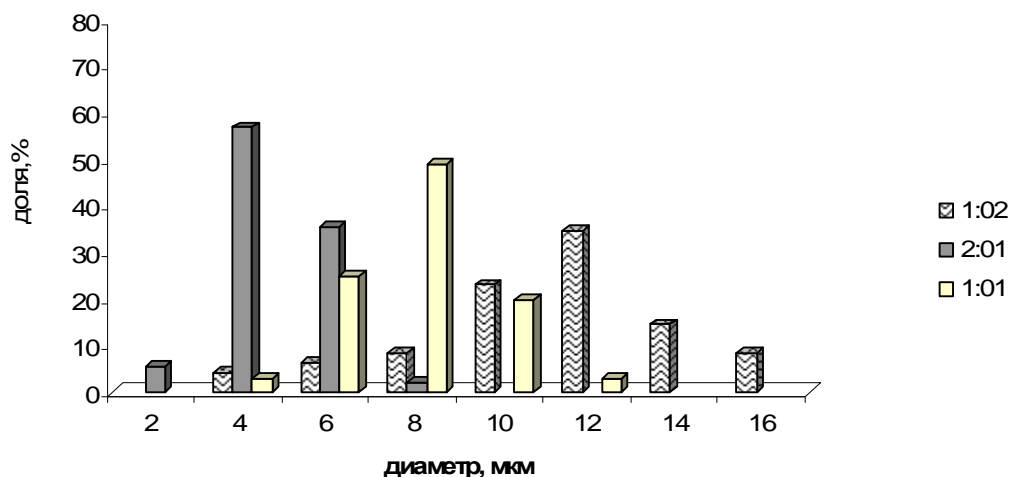


Рис. 7. Микрофотография порошка карбоната кальция, осажденного в присутствии карбамидоформальдегидной смолы с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б). Массовое соотношение мела к смоле 1 : 1.



а)



б)

Рис. 8. Гистограммы распределения по размерам частиц порошка карбоната кальция, осажденного в присутствии карбаминоформальдегидной смолы с помощью карбоната натрия (а) и карбоната аммония (б). Массовое соотношение мела к смоле 1 : 1.

Из данных гистограмм видно, что при совместном осаждении карбаминоформальдегидных смол и карбоната кальция (полученного с помощью осаждения карбонатом натрия) при массовом отношении смола : мел = 1 : 2 преобладают частицы размером 4 мкм (59 %), при отношении 1 : 1 – 4 мкм (61 %), при отношении 2 : 1 – 2 мкм (77 %).

При совместном осаждении карбаминоформальдегидных смол и карбоната кальция (полученного путем осаждения карбонатом аммония) при массовом отношении мел : смола = 1 : 2 преобладают частицы диаметром 12 мкм

(34 %), при отношении 1 : 1 – 8 мкм (49 %), при отношении 2 : 1 – 4 мкм (56 %).

Для сравнения сделана фотография карбоната кальция, полученного измельчением природного сырья, показанная на рис. 9.

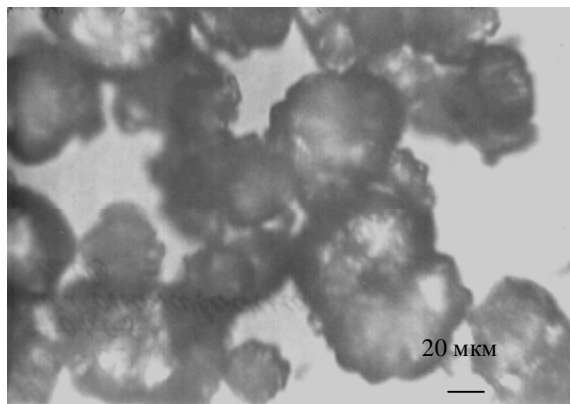


Рис. 9. Микрофотография порошка карбоната кальция, полученного из природного сырья

В данном случае порошок представлен частицами следующего размера, показанного на рис. 10:

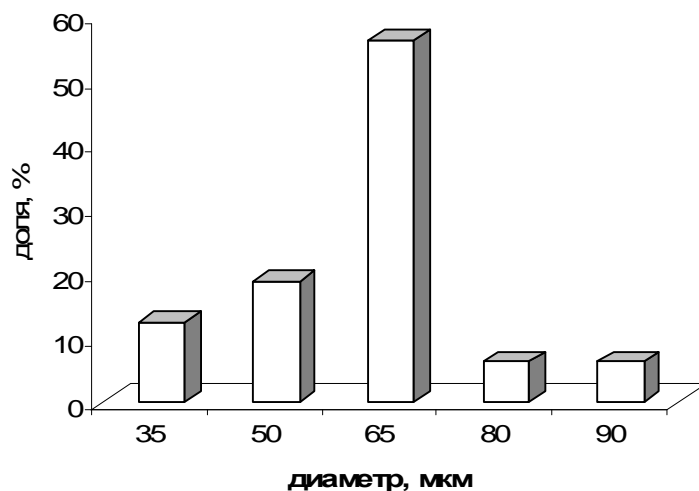


Рис. 10. Гистограмма распределения размеров частиц карбоната кальция, полученного из природного сырья

Из данной гистограммы видно, что частицы мела, полученного измельчением природного сырья, имеют крупные размеры – до 90 мкм, преобладают частицы диаметром 65 мкм.

Таким образом, видно, что частицы мела, полученного химическим осаждением, имеют более мелкие размеры частиц, по сравнению с полученным измельчением природного сырья.

Выводы.

В данной работе были изучены форма и размеры частиц карбоната кальция, полученного различными способами: осаждением с помощью карбонатов аммония и кальция, карбамидом, и совместным осаждением в присутствии карбамидоформальдегидных полимеров.

На основании полученных фотографий, сделанных с помощью оптического микроскопа NU-2, построены гистограммы распределения частиц по размерам.

Из этих данных видно, что при осаждении карбоната кальция с помощью карбонатов натрия и аммония при увеличении избытка осадителя уменьшаются размеры частиц полученного порошка с 10 мкм до 6 мкм (преобладающей фракции) для карбоната натрия, и с 20 мкм до 4 мкм для карбоната аммония (для преобладающей фракции).

При гидролизе в растворах карбамида также с увеличением избытка карбамида с 2 до 20 раз максимальные размеры частиц снижаются с 16 мкм до 2 мкм.

При соосаждении карбонатов кальция и карбамидоформальдегидных смол при массовом отношении смола : мел = 1 : 1 при использовании карбоната натрия в качестве осадителя преобладают частицы размером 4 мкм, а с карбонатом аммония – 8 мкм.

Поэтому при получении карбоната кальция в качестве наполнителя предпочтительнее использовать избыток осадителя 2,5, а при соосаждении с карбамидоформальдегидной смолой осаждать карбонатом натрия, так как в этом случае получают более мелкие частицы.

Список литературы: 1. *Залесский В.И.* Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребление в Украине / *В.И. Залесский, В.И. Миголь, Т.В. Ковеня* // *Хімічна промисловість України.* – 2003. – № 3. – С. 52 – 56. 2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. *П.Г. Бабаевского.* – М.: Химия, 1981. – 736 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

И.М. АСТРЕЛИН, докт. техн. наук, НТУУ "КПИ", г. Киев, Украина

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ В УКРАИНЕ

В статті гостро поставлено питання щодо масштабів утворення і накопичення в Україні твердих промислових відходів, взагалі, і відходів очищення промислових стічних вод, зокрема. Наведені дані з переліку забруднюючих речовин, що надходять до поверхневих водних джерел України зі зворотними водами. Зроблено аналіз існуючих методів підготовки до переробки і утилізації осадів очищення промислових стічних вод. Приведені приклади розроблених в НТУУ "КПИ" ефективних технологій утилізації нових осадів очищення стічних вод ряду промислових підприємств України. Зроблені висновки про гостру необхідність корегування системи підготовки фахівців хіміків-технологів у напрямку озброєння їх сучасними знаннями щодо екологічно і економічно обумовленого поводження з відходами виробництва.

In article the attention to the question on scales of formation and accumulation in Ukraine industrial solid wastes, in general, and a waste after purification of industrial sewage, in particular is sharply brought. The list of polluting substances arriving in superficial water sources of Ukraine with return water is cited. The analysis of existing methods for preparation of the deposits formed at clearing of industrial sewage for processing and recycling is made. Examples of effective technologies developed in NTUU "KPI" for recycling new and inveterate deposits of sewage treatment of some industrial enterprises of Ukraine are resulted. Conclusions about acute necessity of updating for system of preparation of specialists chemists-technologists for obtaining by them of modern knowledge concerning ecologically correct handling with industrial wastes are drawn.

Проблемы взаимодействия природы и человека в условиях научно-технического прогресса привлекают всеобщее внимание, и это закономерно. Рост населения Земли, необходимость удовлетворения его возрастающих потребностей обуславливают интенсификацию промышленности и агросектора, что во все большей степени нарушает природное равновесие.

Сейчас проблемы экологии должны интересовать каждого жителя Земли. Экология стала покаянием человечества, которое долго действовало по принципу "Там посмотрим", а теперь, наконец, не только раскаивается, но и наказывается за свои деяния, имеющие следствием ухудшение жизни всего живого на планете. Лозунг сегодняшнего дня – "Природу надо охранять!" – в буквальном смысле означает – сохранить и резервировать нормальное состояние природы.

В то же время непрерывно возрастающая хозяйственная деятельность

людей набрала такой силы, что на современном этапе она составляет ~ 10 % производительности всей биосферы Земли и охватывает 61 % поверхности земной суши. Иначе говоря, техногенное и антропогенное влияние на биосферу стало уже планетарным фактором, который по своей мощности можно сравнить с глобальными факторами космического влияния и природного планетарного энергооборота.

Действительно, сильнейшее антропогенное воздействие испытывают в настоящее время практически все экосистемы планеты, изменениям подвергаются компоненты атмосферы, литосферы и гидросферы, интенсивность и спектральный состав солнечной радиации, энергетический баланс Земли. Это означает, что промышленный прогресс одновременно с материальными благами и комфортом приносит нарастающее загрязнение среды, разрушение природных комплексов, истощение природных ресурсов.

Известно, что промышленная деятельность людей на пути к конечной продукции ведет к образованию приблизительно 25 кг отходов на 1 кг продукта потребления. В мире добывается более 300 млрд. т. сырья (не учитывая воду). Если исходить из усредненных коэффициентов полезной переработки сырья (0,02 – 0,04), то количество отходов приближается к количеству добытого сырья. Сухая статистика показывает, что в мире ежегодно на душу населения добывается 45 т сырья, которое с помощью 800 м³ воды и 3 кВт энергии преобразуется в конечную продукцию и почти такое же количество отходов (43 – 44 т).

Более 90 % всей массы этих отходов приходится на твердые и шламоподобные отходы, из которых 0,23 – 0,25 % относится к первому классу опасности (токсичности), в развитых странах – 1,16 – 1,20 %.

Чаще всего отходы поступают в места их хранения/захоронения, которые расположены не только на площадках их "производителей". Только недавно появились требования "производитель отходом платит за них", и за много лет в разных странах образовались многочисленные накопители отходов, которые стали источником опасности для человека и окружающей среды.

Близка к критической экологическая ситуация, которая сложилась в Украине в сфере обращения с твердыми отходами вследствие накопления больших их объемов и отсутствия на протяжении длительного времени адекватной реакции на создаваемую ими опасность.

Действительно, если к твердым отходам отнести также и отходы, близкие к ним по консистенции (полусухие, шламообразные), то их в Украине в данное время накоплено более 31 млрд. т [1], в том числе весьма токсичных.

Ежегодно этот огромный "мусорник" увеличивается на 1,7 – 1,8 млрд. т (табл. 1). В жилищном секторе ежегодно скапливается более 11 млн. т твердых бытовых отходов (половина из них, кстати, – это вторсырье, которое можно использовать для вторичной переработки и утилизации). В результате модуль техногенной нагрузки (по твердым отходам) на единицу площади Украины составляет более 60 тыс. т/км².

Таблица 1

Среднегодовой показатель (за последнее десятилетие) образования твердых промышленных отходов в Украине [1]

Промышленный комплекс	Количество образующихся твердых отходов, млн. т/год
Металлургический	1165 – 1228
Энергетический	266 – 276
Строительный	242 – 250
Химический	60 – 80
Машиностроительный	8,5 – 9

Сравнение с другими странами в этом плане просто разительно: в США – 7,4 тыс. т/км³, в странах ЕС (в среднем) – 7,1 тыс. т./км², в Российской Федерации – 4,1 тыс. т/км² (правда, за счет большой территории). Это и понятно: в США и странах ЕС уровень утилизации твердых промышленных отходов составляет 65 – 85 % от их новообразования, а в Украине – от 1 до 8 – 12 % (редко 20 %). Остальное складывается в поверхностных хранилищах и накапливается в шламонакопителях, терриконах, золоотвалах и т.д., общая площадь которых превышает уже 190 – 200 тыс. га часто потенциально плодородных пахотных и пастбищных земель. Правда, для объективности следует отметить, что проблема утилизации твердых промышленных отходов в определенной мере решается в развитых странах для "новых" отходом. Уничтожение же "месторождений" старых могильников требует сложной работы и сотен миллиардов долларов.

В Украине же накопление (без существенной утилизации) твердых промышленных отходов привело к следующей прогрессии: если в 1980 году на одного жителя приходилось 240 т накопленных отходов, то в 1990 г. – 318 т, в 2004 г. – 533 т, в 2008 г. – более 670 т.

С тревогой следует также отметить, что значительная часть (до 15 %) накопленных твердых промышленных отходов (4,9 – 5,1 млрд. т) является в той или иной мере токсичной. Их ежегодное накопление составляет до 136 млн. т, из них примерно 3,55 млн. т – I – III классов опасности по европейским стандартам (табл. 2).

Таблица 2

Среднегодовое (за последние 8 лет) образование твердых токсичных отходов в Украине

Класс опасности	Образование, тыс. тонн
I класс опасности	33,2
II класс опасности	701,7
III класс опасности	2815,1
IV класс опасности	133080,6
Всего	136630,6

Отходы I – III классов опасности содержат свинец, хром (VI), кадмий, марганец, арсен, кобальт, медь, фтор, ванадий и др.

Отдельного внимания экологов и химиков-технологов заслуживает буквально бурно возрастающее в Украине накопление разнообразных осадков и других отходов водоподготовки и очистки промышленных сточных вод. Промышленные предприятия являются не только мощными потребителями свежей воды, но и "производителями" большого количества сточных вод, которые характеризуются высоким уровнем загрязнения.

Ежегодно в Украине в промышленном, сельскохозяйственном и бытовом секторах образуется 3,5 млрд. м³ (3,5 км³!) сточных вод (превалируют промышленные сточные воды, поскольку в быту образуется не более 25 млн. м³ стоков) [2]. Это – огромное количество, принимая во внимание, что пресноводные ресурсы Украины не превышают 95 млрд. м³ (95 км³).

Для сравнения, в Российской Федерации среднегодовой сброс в водоемы загрязненных стоков составляет ~ 18 млрд. м³ [3], а ресурсы пресной воды оцениваются в более чем 4000 км³ (в 42 раза больше, чем в Украине).

Отметим, что около 25 – 27 % сточных вод сбрасываются в отечественных реалиях в поверхностные водоемы без какой-либо очистки или с ненадлежащей очисткой. В результате в реки и моря Украины ежегодно поступают с возвратными водами большие количества тяжелых металлов, минеральных и органических загрязняющих веществ (табл. 3 и табл. 4).

Таблица 3

Поступление отдельных тяжелых металлов и минеральных
загрязняющих веществ в реки и моря Украины с возвратными водами
(в среднем за год) [5]

Водоёмы	Тяжелые металлы, кг					Минеральные загрязняющие вещества, тыс. т			
	Cr	Ni	Cd	Mn	Pb	взвешен. вещества	сухой остаток	сульфаты	хлориды
р. Северский Донец	1304	850	13	2978	107	10,6	903,9	255,2	147,9
р. Лугань	159	494	-	592	-	2,5	234	81	40,6
р. Казенный Торец	179	198	5	717	53	1,9	183,4	54	29
р. Оскол	-	3	-	-	5	0,1	5,6	1,1	1,5
р. Уды	544	15	-	-	-	2,6	201	50	25,5
р. Кальмус	188	1132	14	2005	295	7,3	1655	370	677
р. Миусс	240	1889	81	4100	862	5,5	401	142	41
р. Крынка	212	1815	65	3955	780	4,0	226	85	23
р. Молочная	12	-	-	-	-	0,1	11	2,1	2,3
р. Салгир	-	-	-	-	-	1,0	25	8	4
р. Западный Буг	52	1	5	25	6	3,0	156	20	22
р. Днепр	6506	17370	240	1700	3289	30,2	1576	330	451
р. Ингулец	148	181	18	4710	79	1,7	678	87	272
р. Самара	864	4814	58	1503	735	3,4	321	103	60
р. Ворскла	-	76	-	26	-	0,5	31	3,3	8,2
р. Псёл	-	958	-	-	-	0,6	40	6,0	6,2
р. Сула	-	5	-	-	-	0,2	10	1,0	3,1
р. Рось	-	-	-	-	-	0,3	8	1,0	2,0
р. Десна	-	50	-	347	-	1,1	30	1,8	3,3
р. Припять	65	457	1812	1812	551	1,5	40	6,5	8,4
р. Днестр	8	52	-	-	-	3	120	18	32
р. Дунай	150	98	10	10	146	3,5	47	7	12
р. Прут	148	92	-	-	150	1,0	14	2	4
р. Тиса	-	-	-	-	-	0,9	16	1,8	2,6
р. Южный Буг	-	907	1,2	1,2	3	2	66	20	17
р. Ингул	-	-	-	-	-	0,5	25	4	3,9
р. Синоха	-	-	-	-	-	0,2	8,3	1,4	1,5
Азовское море	-	153	-	-	2200	0,9	150	61	40
Черное море	-	-	-	101	-	3,6	158	11	20

Таблица 4

Поступление отдельных органических загрязняющих веществ
в реки и моря Украины с возвратными водами (в среднем за год) [5]

Водоёмы	БПК, тыс. т	Фено- лы, т	Нефте- про- дукты, т	В составе органических веществ						
				Нит- риты, тыс.т	Азот аммо- ний- ный, тыс.т	Нит- раты, тыс.т	Со, кг	Fe, т	Сu, т	Zn, т
р. Северский Донец	7,7	1002	191	1	1,5	15,7	258	174,1	4,8	1,2
р. Лугань	1,5	4,4	13	0,1	0,4	1,5	-	32,9	0,2	-
р. Казенный Торец	1,1	165	18	-	0,2	2,3	5	20,4	-	0,4
р. Оскол	0,2	-	2	-	-	0,1	-	0,8	-	0,1
р. Уды	3,5	21	152	0,2	0,5	8,9	-	70,0	4,1	-
р. Кальмус	2,3	267	64	0,2	0,5	8,1	780	129	4,8	10,1
р. Миусс	1,8	265	32	0,2	0,3	2,4	1066	84	0,8	3,1
р. Крынка	1,4	252	30	0,1	0,2	2,0	901	71	0,8	2,8
р. Молочная	0,2	-	-	-	-	0,6	-	1,8	-	-
р. Салгир	1,0	-	2	-	0,2	1,2	-	1,5	0,6	-
р. Западный Буг	2,0	61	1	-	0,2	1,1	-	115,6	0,2	-
р. Днепр	21	1130	24	1,2	5,3	32,4	86	648	9,4	19,6
р. Ингулец	1,3	4	463	0,2	0,2	2,9	-	64	0,4	-
р. Самара	2,8	65	59	0,1	0,5	1,7	88	241	0,6	2,5
р. Ворскла	0,3	-	131	-	-	0,7	-	15	0,2	-
р. Псёл	0,6	-	1	-	0,2	1,2	-	9,3	-	1,2
р. Сула	0,2	-	2	-	0,1	0,1	-	3,6	-	-
р. Рось	0,3	-	0,1	-	-	0,7	-	3,0	-	0,5
р. Десна	1,0	3	6	-	0,4	0,5	-	16,8	0,4	0,1
р. Припять	2,0	276	1	0,1	0,6	2,3	-	54,5	1,7	1,0
р. Днестр	3,1	83	15	0,1	0,8	1,4	-	25,7	0,1	0,1
р. Дунай	1,9	1	9	-	0,5	0,7	-	2,8	0,1	0,3
р. Прут	0,9	-	2	-	0,1	0,2	-	2,8	0,1	0,4
р. Тиса	0,9	1	2	-	0,3	0,5	-	-	-	-
р. Южный Буг	1,9	-	20	0,1	0,5	1,5	-	28	0,3	0,8
р. Ингул	0,6	-	7	-	0,1	0,7	-	11	-	-
р. Синоха	0,2	-	2	-	-	0,1	-	1,5	-	-
Азовское море	0,8	6	14	-	-	2,7	-	26,9	0,4	4,5
Черное море	5,8	1	24	0,1	1,5	2,2	-	22,0	0,1	-

Как следствие, поверхностные водные источники становятся все более загрязненными и использование из них воды для промышленных, энергетических, бытовых и др. потребностей обуславливает необходимость во все более сложной и затратной очистке.

Вообще, среди угроз национальной безопасности, которые определены в статье 7 Закона Украины "Об основах национальной безопасности", существенное ухудшение экологического состояния водных бассейнов, снижение качества воды в системах жизнеобеспечения и в экономической сфере на сегодня являются реальными и приближающимися к критическим показателям [4]. Таким образом, изучение антропогенной изменчивости водных экосистем, выявление условий и направлений развития кризисных негативных процессов в водной среде, способности экосистем к восстановлению при крайне необходимом снижении антропогенных нагрузок на них являются актуальнейшей задачей современной прикладной экологии, научной и технологической основой для прогнозирования и ограничения техногенного влияния на биоту.

В решении экологической проблемы водоподготовки и очистки сточных вод в зарубежной и отечественной практике разрабатывается и применяется множество способов: реагентно-осадительных, коагуляционных, электрохимических, сорбционных (с применением активных углей, цеолитов, брусита $Mg(OH)_2$, полукокса, клиноптилолита, вспученного перлита, бентонитов, каолинитов, гранулированного сапропеля, шунгита, дифосфатов цветных металлов и др.), электрокаталитических, фотохимической деструкции, ионной флотации, флотоэкстракционных, электрофлотационных, импульсных электроразрядных, ионообменных, баромембранных (обратный осмос, микро-, ультра- и нанофильтрация), биохимических, биосорбционных и др.

Однако, все эти технологические способы, выполняя благодарную работу водоподготовки и водоочистки, не могут, естественно, находиться вне рамок одного из фундаментальных экологических законов "Чтобы одно очистить, другое надо загрязнить", т.е. нежелательным, но неизбежным побочным продуктом водоочистных технологий являются отходы. Их удельный выход, консистенция, физико-химические свойства, состав определяются известными факторами и являются весьма разными из-за разнообразия отходов (твердых, обводненных, шламовых осадков, отработанных сорбентов, регенерационных и промывочных вод, концентратов мембранных процессов и др.). В конечном виде эти отходы предстают, чаще всего, в виде влажных или

шламоподобных осадков, транспортируемых в отвалы, наличие которых негативно влияет на окружающую среду. Общий объем накопленных подобных отходов достигает в Украине 5 млрд. т, а их отвалы занимают площадь более 33 тыс. га, и только от 3 до 5 % отходов используется как вторичное сырье, а остальное продолжает накапливаться [6].

Проблема образования и накопления осадков обработки промышленных стоков с той или иной степенью остроты стоит и перед другими странами.

Так, в Российской Федерации ежегодно образуется более 2,1 км³ таких осадков со средним содержанием взвеси 5 г/дм³, а по полной технологической программе: кондиционирование – обезвоживание – сушка обрабатывается не более 8 % осадков (полезно используется не более 2 % по сухому веществу) [7].

Не касаясь отдельной, тоже достаточно острой, но одновременно не в пример более интенсивно разрабатываемой проблемы накопления и утилизации осадков после очистки бытовых сточных вод, констатируем, что переработка отходов очистки промышленных стоков (чаще всего, сильно обводненных) является в современных вариантах трудоемким, затратным, но безусловно необходимым процессом.

Утилизационная обработка осадков производственных сточных вод действительно является одной из технологически сложных и дорогостоящих частей очистных комплексов. Она включает кондиционирование, обезвоживание, обеззараживание (при наличии токсичных, особенно органических ингредиентов), сушку, окускование (при необходимости), кондиционирование и использование высвобождающейся из осадков воды и собственно полезную переработку или экологически приемлемое уничтожение. Общепринято, что стоимость установки для обработки осадков составляет 50 – 70 % стоимости всего очистного комплекса.

Кондиционирование осадков обычно применяется перед их обезвоживанием на сепарирующих аппаратах. Этим улучшается водоотдача шламовых осадков за счет разрушения сольватного слоя агломератов путем введения известкового молока, извести-пушонки (0,5 – 2,0 % по СаО от сухого вещества осадка), коагулирующих солей алюминия или железа, флокулянтов. Для упрочнения структуры осадков, стимулирования постоянства пористости с целью улучшения параметров процессов фильтрации и снижения удельного сопротивления шламов в них вводят различные минеральные грубодисперсные присадки (доломит, вермикулит и др.).

Наибольшее применение в практике механического обезвоживания осадков сточных вод нашли барабанные (реже ленточные, дисковые, карусельные) вакуум-фильтры, фильтр-прессы различных конструкций (обезвоживание осадков под давлением), центробежное оборудование – центрифуги и сепараторы. Достижимая величина удельной производительности в пределах $4 - 5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по сухому веществу при фильтрационном обезвоживании осадков при исходной влажности $94 - 98 \%$ (влажность обезвоженного осадка-кека $45 - 65 \%$) является вполне приемлемой. Важно, чтобы осадки были эффективно кондиционированы и обезвожены до состояния, обеспечивающего необременительную транспортировку к месту утилизации.

Более сложным представляется процесс подготовки для переработки "старых" шламов-осадков (с последующей рекультивацией полигонов) путем гидроразмыва осадков специальными составами (щелочной суспензией), обработки пульпы специальными минеральными реагентами, организации массива отработанных осадков с последующим гравитационным сжатием и повышением их дренируемости (трансформированный осадок может иметь остаточную влажность $35 - 45 \%$ и подвержен уплотнению и литификации).

Другим методом рекультивации полигонов может быть использование специальных геомембран с созданием несущего слоя на поверхности полигона с обустройством дренажа для отвода воды и газов.

По нашим, весьма приблизительным подсчетам, с ориентацией на существующие методы хотя бы частичной утилизации (до уровня передовых стран) осадков промышленных стоков в Украине следует осуществить капитальные вложения в размере до 30 млрд. евро (360 млрд. грн. в ценах 2010 года) в течение 20 лет. Это непосильное для экономики Украины финансовое бремя можно, конечно, облегчить путем существенного уменьшения водопотребления в промышленности и в жилищном секторе (в Украине, например, на душу населения производят 520 л/сутки вода, а в Германии, Венгрии, Чехии – менее 100), а также созданием новых, эффективных технологий переработки осадков производственных стоков.

В качестве примера одного из таких решений можно представить разработанную в НТУУ "КПИ" технологию регенерации железных или алюминиевых коагулянтов из осадков коагуляционной очистки загрязненных поверхностно-активными веществами (ПАВ), органическими красителями и взвешенными примесями сточных вод (такие воды особенно характерны для текстильных предприятий Украины) [8].

Сточные воды текстильных предприятий загрязнены обычно красителями и ПАВ (табл. 5).

Таблица 5

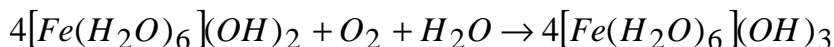
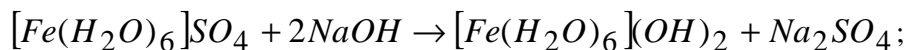
Типы основных загрязнителей сточных вод текстильных производств

Компоненты	Концентрация компонентов, мг/дм ³
Красители:	
- активные	5 – 10
- прямые	20 – 40
- дисперсные	10 – 15
- кислотные	5 – 10
Поверхностно-активные вещества:	
- анионного типа (АПАВ)	8,0
- катионного типа (КПАВ)	4,5
- неионогенные (НПАВ)	1,5

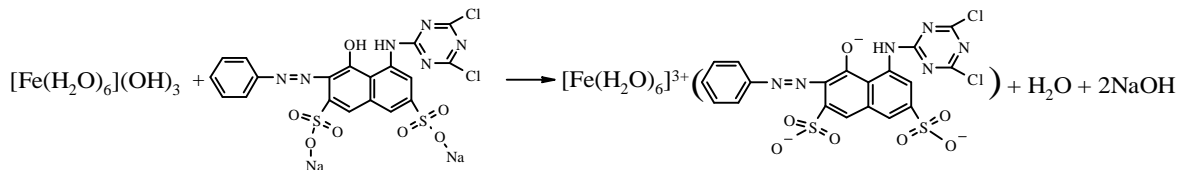
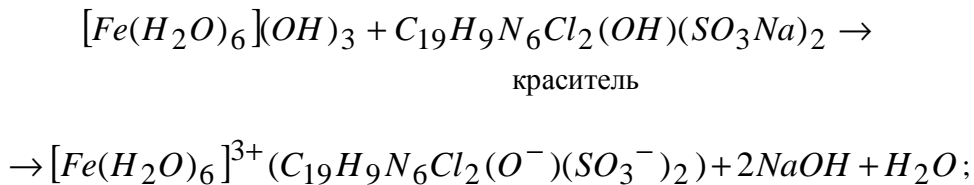
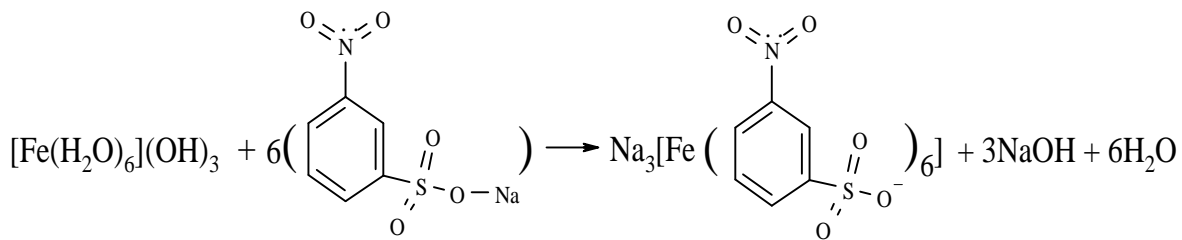
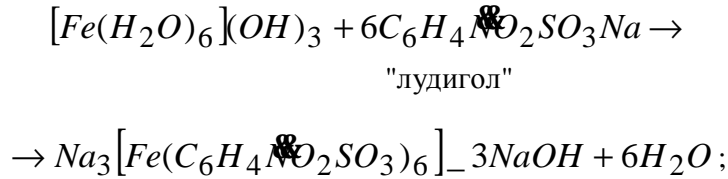
Для дестабилизации стойкой коллоидной системы таких вод наиболее применяемыми являются коагуляционные методы (коагуляторы $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и др.), поскольку они, кроме обесцвечивания воды, уменьшения показателей химического и биологического потребления кислорода, позволяют удалять стабилизированные коллоидные примеси.

Реальные сточные воды были загрязнены (суммарно 57 – 60 мг/дм³) такими ПАВ как: "лудигол"-м-нитробензолсульфат натрия, $C_6H_4NO_2SO_3Na$; "метаупон" – натриевая соль N-метилутарината жирной кислоты $RCON(R')CH_2SO_3Na$; "синтанол" – смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных спиртов фракций C_{10} - C_{18} , $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$ и др., а также органическими красителями – активным ярко-красным 5 СХ, $C_{19}H_{11}O_3N_6S_2Cl_2Na_2$; дисперсным серым полиамидным; прямым зеленым (1,2; 4,5; 7,8 мг/дм³ соответственно).

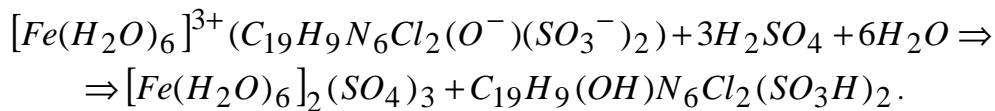
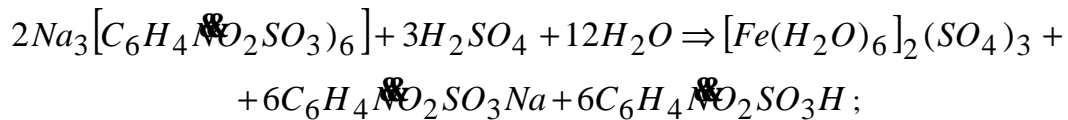
Химико-технологические основы способа заключаются в том, что после известной конверсии коагулянта (на примере $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, доза 100 мг/дм³ в пересчете на Fe) в присутствии специально вводимой щелочи:



происходит взаимодействие железа (III) гидроксида (аквакомплекса) с ПАВ и красителями (приводим пример "лудигона" и активного ярко-красного 5 СХ соответственно):

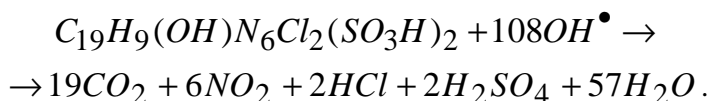
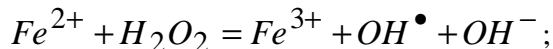
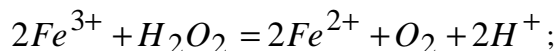


Затем железоорганический осадок обрабатывается серной кислотой с регенерацией коагулянта в виде сульфата железа (III) и выделением жирных кислот и красителей:

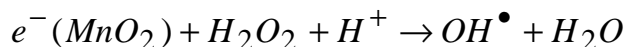
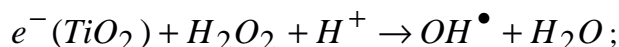


Органическая часть системы окисляется (обезвреживается) реактивом

Фентона, модифицированного TiO_2 и/или MnO_2 – $[H_2O_2]$ / $Fe^{2+}(Fe^{3+})$ / $TiO_2(MnO_2)$, при интенсификации процесса воздействием УФ-облучения:



Введение оксидов TiO_2 и/или MnO_2 (до 50 мг/дм³) в окислительную систему $[H_2O_2]$ / $Fe^{3+}(Fe^{2+})$ / УФ способствует ускорению стадии образования гидроксид-радикалов за счет эмиссии электронов с поверхности этих металлов:



и за счет их высокой каталитической активности.

Отмечено, что для окисления органического углерода на 99 % указанной окислительной системой достаточно 15 мин.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 1. Регенерированный коагулянт, к которому добавляется 10 – 15 % свежего $FeSO_4$, направляется на очистку исходной сточной воды.

Во многоступенчатом рецикле коагулянт обеспечивает на 97 % обесцвечивание загрязненной воды.

Разработанная технология малоотходной очистки испытана в опытно-промышленном варианте в ООО "ЭКОХИМ-ИНЖИНИРИНГ". Рассчитанный экономический эффект от возврата коагулянта в рецикл составляет около 100 тыс. грн./год. при производительности по загрязненной воде 1000 м³/сутки, а предотвращенные экологические убытки – около 2,7 млн. грн./год. за счет уменьшения объема осадков водоочистки приблизительно в 10 раз и обезвреживания их токсичных ингредиентов.

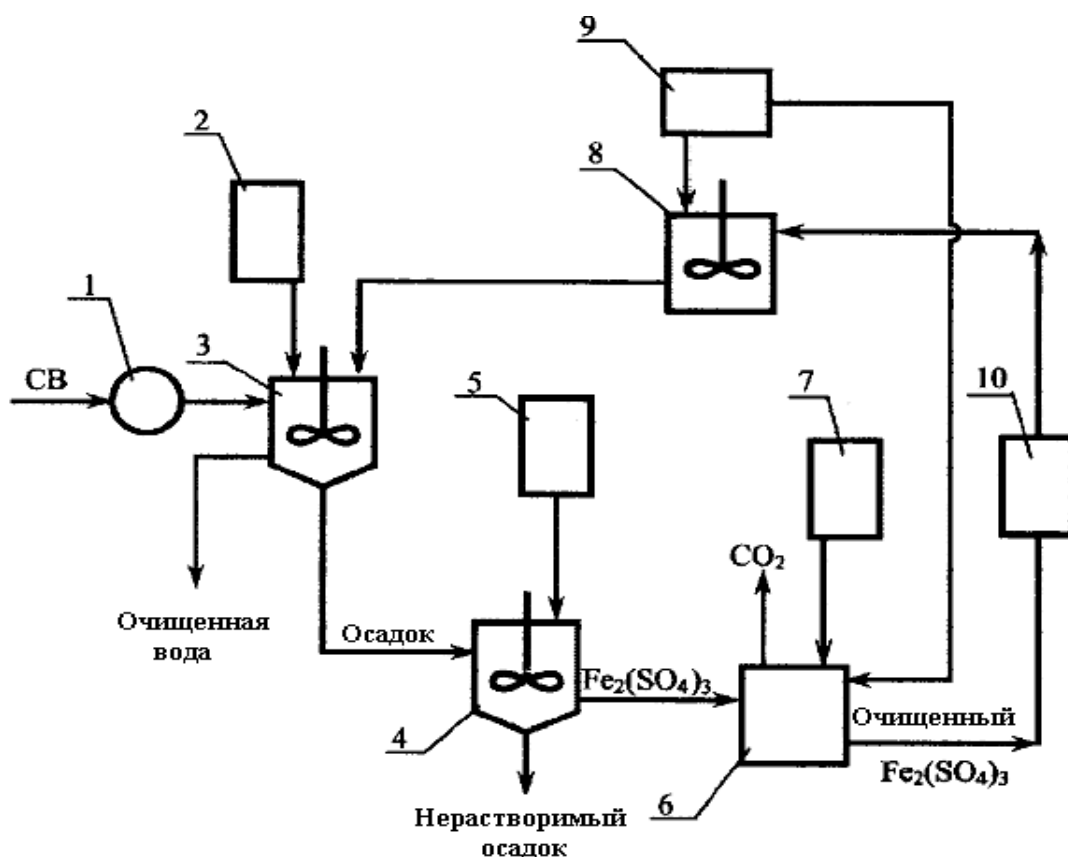
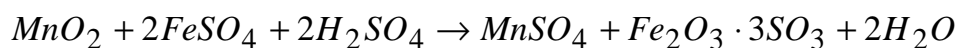
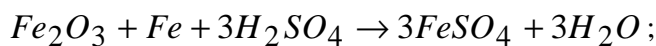


Рис. 1. Технологическая схема малоотходной технологии очистки сточных вод коагуляционным методом:

1 – коллектор; 2 – бак NaOH; 3 – отстойник; 4 – реактор; 5 – емкость серной кислоты; 6 – реактор фотокаталитической обработки; 7 – бак H_2O_2 ; 8 – смеситель; 9 – бак $FeSO_4$; 10 – емкость для сбора регенерированного коагулянта $Fe_2(SO_4)_3$.

Примером успешной утилизации накопленного затвердевшего осадка очистки сточных вод является разработанная в НТУУ "КПИ" [9] технология конверсии такого отхода отечественного производства гидрохинона, имеющего (отход) специфический состав (табл. 6), в ценный кондиционный $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и сырье для получения керамических изделий и минеральных пигментов.

Процесс основан на сернокислотной (20 %-ный раствор H_2SO_4) обработке осадка в мягких условиях (90 – 100 °С) с использованием реакционной способности ряда примесных компонентов шлама (C, Fe, $FeSO_4$, $C_6H_6O_2$):



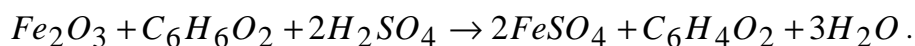
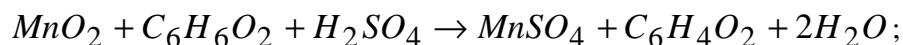
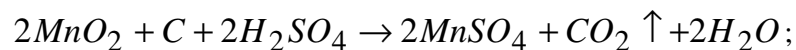


Таблица 6

Минеральный состав осадка очистки сточных вод
производства гидрохинона

Компонент	Содержание в осадке, масс. %
MnO ₂	26,96
MnSO ₄	0,05
MnO	1,13
CaSO ₄	2,45
C (уголь)	3,29
SiO ₂	23,37
Fe (металлическое)	1,10
Fe ₂ O ₃	14,06
FeSO ₄	0,07
Al ₂ O ₃	2,26
SrSO ₄	1,1
C ₆ H ₆ O ₂ (гидрохинон)	1,0
Продукты поликонденсации гидрохинона	1,2
Вода	18,5

Транспортировку осадка из призаводского шламохранилища удалось осуществить поршневым шламовым насосом после экономного размыва уплотненного отхода.

Вторичный нерастворимый шламовый осадок сернокислотного выщелачивания отхода, состоит, в основном, из сложных оксидов кремния, кальция, железа, алюминия и солей ряда примесей металлов (бария, никеля и др.).

Результаты испытания этого осадка в качестве добавки (до 15 – 30 %) к глинистым материалам показали ее эффективность в производстве строительной керамики (кирпичей марок 100, 125 и 150 по ДСТУ 530-95 и ДСТУ 7484-78 "Кирпичи и каменные керамические изделия").

Соединения железа (с доокислением Fe²⁺ до Fe³⁺ небольшим количеством H₂O₂) и сопутствующие примеси выделяли из сернокислотного раствора осаждением суспензией мела (при pH = 4,5).

Осадок, полученный при очистке от примесей раствора $MnSO_4$, соответствует по качественным показателям железокальциевому пигменту "искусственная охра".

Товарный $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, соответствующий ГОСТ 435-77 квалификации "ч" (97,6 % $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ при норме не менее 96,0 %), получили кристаллизацией и перекристаллизацией из суспензии $MnSO_4 \cdot H_2O$ при температуре 13 °С.

Технологическая схема утилизации марганецсодержащих отходов представлена на рис. 2

Экономический эффект переработки 160 тыс. т накопленных марганцевых отходов с получением $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (исходного материала для производства электролитического MnO_2) составляет около 6 млн. грн.

В НТУУ "КПИ" также разработаны, испытаны или внедрены технологии синтеза разнообразных пигментов марок К 1-10, К 2-6, В 1-11, С 2-8 и др. шпинелеобразного состава на основе гальванических шламов (после выделения из них меди) [10], улучшенных гипсовых вяжущих (марка ГВФ-5, ДСТУ Б.В. 2.7-4-93) из фосфогипса и отработанных керамической промышленностью гипсовых форм в аппарате псевдоожиженного слоя при введении в исходные отходы комплексной добавки (5 – 7 %) состава $FeSO_4 \cdot 7H_2O + Ca(OH)_2 +$ карбоксиметилцеллюлоза [11].

С эффектом сокращения на 10 – 40 % сточных вод разработана технология и внедрены в серийное производство катионнообменные установки умягчения воды средней мощности для теплотехнических целей [12].

Отходы вообще и, в частности, отходы очистки многотоннажных промышленных сточных вод опасны для биосферы, финансово обременительны для предприятий. Можно утверждать, что образование не утилизируемых отходов является следствием не вполне ответственного, отчасти, беззаботного хозяйствования и ведет к истощению природных ресурсов.

Таким образом, со всей актуальностью стоит вопрос о "новой технологической революции" в процессах, протекающих с образованием отходов, и в процессах утилизации "старых" и "новых" отходов.

Все это настоятельно требует, среди прочего, нацеленной коррекции системы подготовки специалистов, прежде всего, химико-технологического профиля, подключения к соответствующему научному направлению ученых-химиков-технологов, широкой разъяснительной работы и, естественно, "регулирующих" шагов политиков.

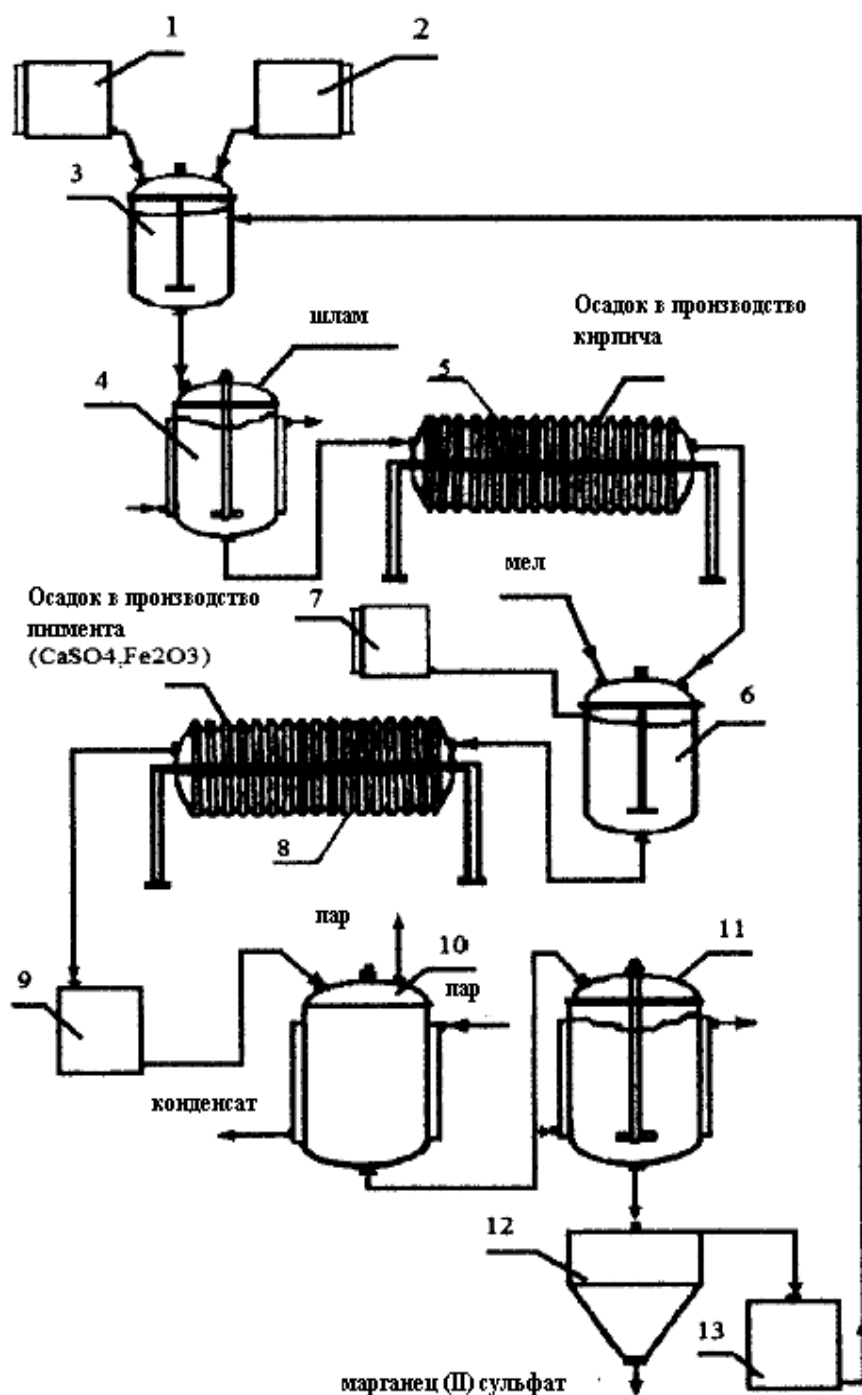


Рис. 2. Технологическая схема переработки твердых Mn-содержащих отходов очистки стоков производства гидрохинона:

- 1 – емкость для воды; 2 – емкость H_2SO_4 ; 3 – бак приготовления раствора H_2SO_4 ;
- 4 – реактор; 5, 8 – рамный фильтр-пресс; 6 – реактор очистки раствора сульфата марганца (II) от примесей; 7 – бак раствора пероксида водорода; 9 – промежуточная емкость; 10 – аппарат-кристаллизатор $MnSO_4 \cdot 5H_2O$; 11 – емкость для солепульпы;
- 12 – центрифуга; 13 – емкость для маточного раствора.

Список літератури: **1.** Національна доповідь України про гармонізацію життєдіяльності суспільства у навколишньому природному середовищі / під ред. *П.М. Гвоздецького*. – К.: Новий друк, 2003. – 124 с. **2.** *Федорченко Л.М.* Національна стратегія реформування водного сектору України / *Л.М. Федорченко* // Вода і водоочисні технології. – 2002. – № 4. – С. 8 – 12. **3.** *Аксёнов В.И.* Водное хозяйство промышленных предприятий. Кому это интересно? / *В.И. Аксёнов, В.А Никулин, И.И. Ничкова* // Вода: экология и технология: VII международного конгресс, 30 мая – 2 июня 2006 г.: сб. докладов. – М., – 2006. – Т. 2. – С. 764 – 766. **4.** Закон України "Про основи національної безпеки України" / Відомості Верховної Ради, 2003. – № 39. – С. 351. **5.** Статистичні показники забруднення водних джерел України. – К.: Держстат України, 2007. – С. 109. **6.** *Kosogina S.V.* Regularities of low-waste technology of wastewater treatment by coagulation method / *S.V. Kosogina, I.M. Astrelin, N.A. Klimenko* // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – Vol. 2, № 2. – P. 133 – 138. **7.** *Аксёнов В.И.* Состояние и проблемы обработки и утилизации осадков производственных сточных вод / *В.И. Аксёнов* // Вода: экология и технология: VII международного конгресс, 30 мая – 2 июня 2006 г.: сб. докладов. – М., – 2006. – Т. 2. – С. 815. **8.** Пат. 22607 Україна, МПК (2006) С 02 F 11/14. Спосіб обробки осадків стічних вод / [*Л.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.А. Клименко* та ін.]; заявник та патентовласник НТУУ "КПІ"; заяв. 1.02.06; опубл 15.05.07, Бюл № 5 **9.** Пат. 30448 Україна, МПК (2006) С 22 В 47/00. Спосіб переробки твердих маганвмісних відходів / *О.В. Павленко, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова*; заявник та патентовласник НТУУ "КПІ"; заяв. 7.03.07; опубл 15.06.08, Бюл. № 4. **10.** Пат. 31122 А Україна, МКІ 6 С 03 С 1/04. Неорганічні пігменти / *О.В. Іванюк, І.М. Астрелін, В.І. Супрунчук*; заявник та патентовласник НТУУ "КПІ"; заяв. 30.03.99; опубл 15.05.00, Бюл. № 7. **11.** Пат. 61752 А Україна, МКВ С 04 В 11/00. В'язуче. / *І.М. Астрелін, В.П. Сербін, О.С. Птічников*; заявник та патентовласник НТУУ "КПІ"; заяв. 31.01.02; опубл 11.09.03, Бюл. № 11. **12.** Пат 37156 Україна, МПК (2006) В 01 D 39/00. Спосіб глибокого очищення води від солей твердості / *Т.Є. Мітченко, П.В. Козлов, О.О. Квітка*; заявник та патентовласник НТУУ "КПІ"; заяв. 15.05.00; опубл 15.04.08, Бюл. № 22.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Г.М. АТАМАСЬ, ЧДТУ, Черкаси, Україна

МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У КОНТЕКСТІ ПЕРЕХОДУ ДО ЗБАЛАНСОВАНОГО РОЗВИТКУ

Проблема розробки ефективних технологій утилізації промислових шламів, що містять корисні елементи, є надзвичайно актуальною, оскільки кількість шламових накопичень на території України дуже велика. Перспективним напрямком є одержання з шламів сполук цинку у вигляді цинкового купоросу і повернення його назад у виробництво. Розроблена методика вилучення цинку зі шламу полягає в тому, що шлам обробляють розчином лугу. Введено стадію кислотного вилугування нерозчинних залишків з одержанням розчину кальцієвої селітри, збагаченої мікроелементами

The problem of developing effective technologies for utilization of industrial sludges, which contain useful elements are extremely relevant, because of sludge accumulation in the territory of Ukraine is very high. Promising direction is to obtain from the sludge of zinc compounds in the form of zinc sulfate and return it back into production. Methods of extraction of zinc from the sludge is sludge process that alkali solution. Entered the stage of acid leaching residue insoluble in obtaining calcium nitrate solution enriched with microelements

Процеси регулювання процедур ефективного поводження з промисловими відходами відіграють ключову роль при прийнятті еколого-економічних рішень, метою яких є істотне скорочення втрат мінеральних ресурсів. Саме вони є основою ресурсного забезпечення процесів виробництва і споживання продукції. Таким чином, актуальним і невідкладним завданням формування економіко-соціальних стратегій поводження з промисловими відходами є вдосконалення через економічні й правові механізми політики раціонального поводження з промисловими відходами, особливо розробка нових технологій утилізації цінних компонентів з промислових відходів.

Багатогранність проблеми зумовлює складність її розв'язання, використання неефективних механізмів і інструментів управління. Витрати на реалізацію природоохоронних програм і заходів потребують значних коштів. Однак протягом найближчих 5 – 10 років країна буде дуже обмежена у коштах, необхідних для поліпшення стану навколишнього природного середовища та забезпечення раціонального використання природних ресурсів. Тому необхідно визначити пріоритетні напрями та проблеми з метою комплексного використання сировини, енергоресурсів та здійснення програм комплексної пе-

переробки відходів. З цією метою, виходячи з реального екологічного стану території України, необхідно враховувати такі основні критерії і чинники як впровадження наукоємних технологій, безвідходних ресурсозберігаючих технологій. Також доцільно обмежити використання природних корисних копалин, потреба в яких може бути задоволена в результаті використання вторинних та поновлюваних ресурсів.

Розглядаючи роботу хімічного промислового підприємства, для досягнення поставленої мети, необхідно звернути увагу на утилізацію цінних компонентів та подальшу їх переробку.

Необхідність добування цінних металів, які використовуються у високотехнологічних виробництвах, приводить до того, що у відпрацювання залучують так звані «техногенні родовища» - накопичені за довгий час відходи.

Проблема розробки ефективних технологій утилізації промислових шламів, що містять корисні елементи, є надзвичайно актуальною, оскільки кількість шламових накопичень на території України дуже велика, самі ж вони можуть бути токсичними для людини і, крім того, створюють серйозні проблеми для екології навколишнього середовища. Зокрема, відходи виробництва віскозного волокна, накопичені в кількості близько 1000000 т у м. Черкаси, містять до 5,5 – 6,8 % цинку, який є необхідним елементом у сучасній промисловості та сільському господарстві.

Для переробки даних систем можна використовувати такі методи утилізації цинку із шламів: кислотні, лужні, екстракційні за допомогою органічних реагентів та методи високотемпературної обробки. Специфічність кожного цинковмісного шламу потребує індивідуального методу утилізації, що викликає необхідність створення адаптованого способу переробки шламу.

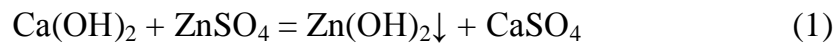
Предметом дослідження є вплив технологічних параметрів процесу на осадження цинку зі стічних вод, вилуговування зі шламів та хімічного осадження цинкового купоросу з лужних розчинів. Метою є встановлення можливості, ефективності переробки цинковмісних шламів та розробка технології утилізації Zn^{2+} .

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні основні задачі:

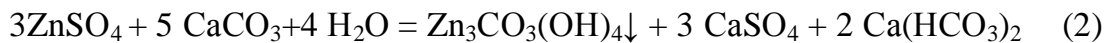
- дослідити склад і фізико-хімічні властивості цинковмісного шламу;
- дослідити вплив різних факторів на процес вилучення цинку;
- розробити принципову технологічну схему і технологічний режим процесу утилізації;

- провести порівняльні техніко-економічні розрахунки та визначити економічну ефективність переробки шламів.

Відходи виробництва віскозного волокна ВАТ «Черкаське хімволокно» – це шлами, що являють собою аморфні або дрібнокристалічні маси, які містять від 20 до 80 % води. В технології виробництва віскозного волокна для осадження віскози використовують сульфат цинку, який після процесу практично весь переходить у відходи. Шлами утворюються в результаті процесу нейтралізації кислих рідких відходів за реакцією:



Також можливе протікання реакції з недопаленим вапняком:



Суттєвим недоліком використання в якості осаджувача вапняного молока є те, що утворений осад не підлягає переробці і складається в спеціально відведених місцях – шламонакопичувачах. Отже, перспективним напрямком є одержання з шламів сполук цинку саме у вигляді цинкового купоросу і повернення його назад у виробництво.

Проаналізовано декілька варіантів здійснення вилуговування цинку з нерозчинних сполук із застосуванням реагентів різної природи (кислоти, луги) [1, 2].

Розроблена методика вилучення цинку зі шламу полягає в тому, що шлам обробляють розчином лугу. Отриманий розчин відділяється від нерозчинного осаду за допомогою вакуум-фільтру. Осад промивається водою. Фільтрат підкислюється розчином кислоти до рН 9 – 10. Отримана розведена суспензія гідроксиду цинку фільтрується, фільтрат відділяється, у концентровану суспензію гідроксиду цинку додається промивна вода. Рідина фільтрується, фільтрат відділяється, очищена концентрована суспензія гідроксиду цинку нейтралізується розчином сульфатної кислоти, розчин цинкового купоросу подається на упарювання і перекристалізацію. Введено стадію кислотного вилуговування нерозчинних залишків з одержанням розчину кальцієвої селітри, збагаченої мікроелементами [3].

На рисунку приведено технологічну схему процесу переробки цинкмісних шламів.

Потрібно відмітити, що одержаний побічний продукт даної технології кальцієва селітра грає ключову роль у формуванні кліткових стінок і мембран, покращує колір і якість плодів, тому особливо важливою є для швидко-рослих культур. Кальцій не перерозподіляється всередині рослин, тобто не переміщується від старого листа до молодого, тому ґрунт завжди повинен містити достатню кількість цієї речовини в доступній для рослин формі. Кальцій сприяє попередженню втрат при зберіганні та транспортуванні овочів та фруктів. На ринок України завозиться як правило три типи імпортової кальцієвої селітри – повністю водорозчинна кальцієва селітра для систем капельного зрошення (відома під торговими марками Кальциніт (CalciNit) та Тессендерло), кальцієва селітра для відкритого ґрунту (відома під маркою N30 или Тропікоут) і кальцієва селітра для відкритого ґрунту з вмістом 0,2 % бору (відома під торговою маркою Нітрабор). На жаль, компанії, що займаються поставками вищевказаних марок селітри намагаються наполягати на своїй ексклюзивності і унікальності. Саме ця ексклюзивність змушує їх робити ціни на свою продукцію завищеними. В той же час можна використовувати кальцієву селітру отриману за даною технологією.

Таким чином, з відходів виробництва віскозного волокна можна отримати цінні компоненти: очищений цинковий купорос та кальцієву селітру, а також зменшити екологічне навантаження на оточуюче середовище.

Список літератури: 1. Деклараційний патент України 5760, МКИ С 22 В 19/34. Спосіб отримання цинкового купоросу / Г.С. Столяренко, В.О. Костигін, Т.І. Семененко, Н.М. Фоміна, Н.Г. Паранько, Г.М. Атамась, В.В. Трефянчин, Л.Г. Сандалова, Є.М. Сехін, А.П. Вілько; заявник і патентовласник Черкаський держ. техн. ун-т, ВАТ "Черкаське хімволокно". – № 20040806824; заявл. 13.08.04; опубл. 15.03.05, Бюл. № 3. – 4 с. 2. Деклараційний патент України 5759, МКИ С 22 В 19/34. Спосіб комплексної переробки цинковмісного шламу / Г.С. Столяренко, В.О. Костигін, Н.М. Фоміна, Н.Г. Паранько, Г.М. Атамась, В.В. Трефянчин, Л.Г. Сандалова, Є.М. Сехін, А.П. Вілько; заявник і патентовласник Черкаський держ. техн. ун-т, ВАТ "Черкаське хімволокно". – № 20040806823; заявл. 13.08.2004; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3. – 4 с. 3. Деклараційний патент України 22213, МКИ С22В19/00. Спосіб отримання цинкового купоросу і кальцієвої селітри / Г.С. Столяренко, В.О. Костигін, Г.М. Атамась; заявник і патентовласник Г.С. Столяренко. – № u200604768; заявл. 28.04.06; опубл. 25.04.07, Бюл. № 5. – 4 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

А.О. БАГНО, М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук,
Дніпродзержинський державний технічний університет,
м. Дніпродзержинськ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНОГО СКЛАДУ ОСАДУ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕРМІНУ ЗБЕРІГАННЯ НА МУЛОВИХ КАРТАХ

Проведено дослідження якісного складу осаду стічних вод лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська в залежності від терміну зберігання на мулових картах. Виявлено закономірності зміни вмісту азоту, фосфору та органічної речовини в осаді від часу. Показано, що даний осад є цінним органічним добривом, з підвищеним вмістом таких мікроелементів, як цинк та марганець.

It is carried out researches of qualitative structure of a deposit of sewage of left-bank treatment facilities of Dneprodzerzhinsk depending on a period of storage on silt fields. Dependences of change of the maintenance of nitrogen, phosphorus and organic substance on time are revealed. It is shown, that the given deposit is valuable organic fertilizer with the raised contents of such microcells as zinc and manganese.

Вступ.

В останнє сторіччя за рахунок різкого збільшення чисельності населення міст у всьому світі гостро повстала проблема утилізації великої кількості утворених і накопичуваних твердих та рідких побутових відходів і зниження екологічного навантаження на навколишнє середовище.

Найбільш складною та невирішеною є проблема використання осадів стічних вод (ОСВ), що утворюються на каналізаційних очисних спорудах міст України, так, щорічно їх утворюється 25 – 30 млн. м³ з вологістю $\approx 97\%$ або 0,7 – 1,0 млн. т за сухою речовиною.

Переважає частина ОСВ зневоднюється в природних умовах, на мулових майданчиках, що займають до 40 тис. гектарів цінних земель і, в більшості, не мають гідроізоляції та є джерелом забруднення ґрунтових вод та повітря [1].

Кінцевий склад осаду залежить від ступеня очищення стічних вод і може значно змінюватися на різних очисних спорудах залежно від якості комунально-побутових, промислових та інших стоків.

Найпоширенішими методами утилізації ОСВ є скидання в моря й океани, спалювання, поховання в ґрунтовому середовищі, знешкодження й вико-

ристання як органічних добрив, як добавки при готуванні різних компостів і ін. [2].

Метод утилізації ОСВ повинен вибиратися виходячи з походження та якісного складу осаду.

Постановка задачі.

З огляду на те, що за складом осади стічних вод близькі до використовуваних в сільському господарстві органічних добрив природного походження й характеризуються високим вмістом біогенних елементів – азоту, фосфору й калію – доцільною у ряді випадків є їхня утилізація як добрива.

Тому з метою використання ОСВ, як органічного добрива або модифікуючої добавки до складних мінеральних добрив, нами були проведені дослідження якісного складу осадів стічних вод (вологість, вміст фосфору, загального азоту, амонійного азоту, органічних речовин) лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська в залежності від терміну їх зберігання на мулових картах.

Слід зазначити, що вищезазначені очисні споруди приймають лише побутові стічні води, а також води з птахофабрики, тому вплив промислових об'єктів на них практично відсутній. Аналізи проводилися відповідно діючим стандартам для органічних добрив.

Результати роботи.

Як видно з рис 1, вміст органічної речовини в осаді поступово зменшується зі збільшенням терміну зберігання за рахунок її мінералізації та окиснення киснем повітря.

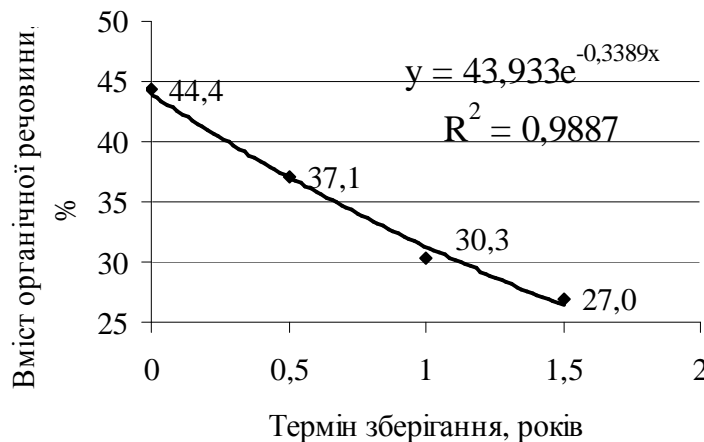


Рис. 1. Залежність вмісту органічної речовини від строку зберігання ОСВ

Крім того зі збільшенням терміну зберігання досить суттєво змінюються органолептичні показники: колір змінюється від темно-коричневого до чорного та значно послаблюється неприємний запах, що обумовлений гниттям органічної частини осаду та виділенням в газову фазу сірководню, меркаптанів та аміаку, наприклад ОСВ з терміном зберігання 1,5 роки за своїми фізичними показниками досить наближений до ґрунту.

Слід зазначити, що основною проблемою при утилізації ОСВ є значний вміст води до 97 %, при чому від 25 до 40 % її представлено зв'язаними формами, для видалення яких необхідні апарати, що розвивають високий тиск та (або) температуру [5].

Зменшення вмісту амонійного азоту (рис. 2) від терміну зберігання пояснюється його випаровуванням в атмосферу та частковим окисленням до нітратних форм під дією мікроорганізмів.

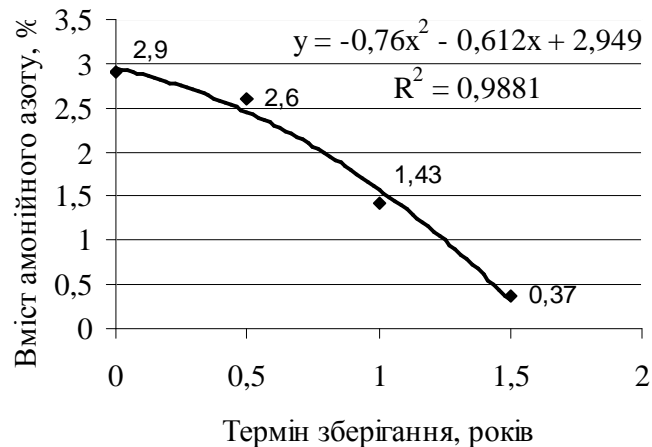


Рис. 2. Залежність вмісту амонійного азоту від строку зберігання ОСВ

Синусоїдальний характер кривої (рис. 3), що відображає залежність вмісту загального азоту від строку зберігання ОСВ пояснюється тим, що період збільшення вмісту азоту за рахунок мінералізації органічної речовини змінюється періодом зменшення вмісту за рахунок втрат разом із ґрунтовими та дощовими водами внаслідок високої розчинності нітратних сполук.

Єдиним компонентом, вміст якого зі збільшенням терміну зберігання не лише не зменшується, а навпаки збільшується виявився загальний фосфор (рис. 4), що є також досить прогнозованим, внаслідок мінералізації органічної речовини осаду та діяльності мікроорганізмів.

Досить високий вміст загального азоту (в середньому 4 – 6,5 %) можна пояснити скиданням на очисні споруди стічних вод птахофабрики, які міс-

тять до 30 мг/дм^3 азоту (NH_4^+), що стосується фосфору то досить високий його вміст, у порівнянні з традиційними органічними добривами, обумовлений поширеним використанням у побуті миючих засобів на основі фосфатів.



Рис. 3. Залежність вмісту загального азоту від строку зберігання ОСВ

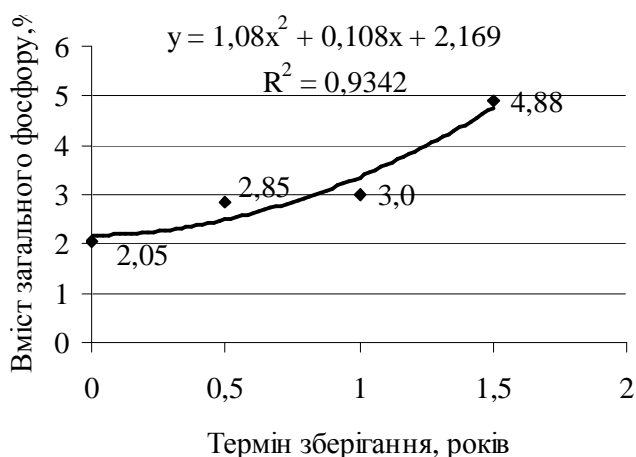


Рис. 4. Залежність вмісту загального фосфору від строку зберігання ОСВ

Аналізуючи дані якісного складу ОСВ, можна зробити висновок, що найбільш доцільним з точки зору агрохімічних властивостей, є використання осаду стічних вод з мінімальним терміном зберігання (до півроку) і попереднім його зневодненням.

Це дозволить максимально використати поживні речовини, що містяться в його складі та запобігти забрудненню ґрунтових вод та навколишнього повітря.

Необхідною умовою застосування ОСВ у землеробстві є відсутність у них бактеріальних і хімічних забруднюючих речовин. Однак, хоча при обро-

бці ОСВ за традиційною схемою в результаті анаеробного зброджування в термофільних умовах здійснюється їхнє знешкодження й дегельмінтизація, концентрація токсичних органічних і неорганічних речовин після стабілізації осадів у метантенках не зменшується [3].

Одними з найнебезпечніших токсикантів, що перебувають в ОСВ, є важкі метали, концентрація яких в осадах залежно від дії різних факторів може змінюватися в досить широких межах і досягати сотень і навіть тисяч міліграмів металу на один кілограм сухої речовини.

Уявлення про обов'язкову токсичність важких металів є оманною, тому що в цю ж групу попадають мідь, цинк, молібден, кобальт, марганець, залізо – елементи, велике позитивне біологічне значення яких давно виявлено й доведено. Важливі концентрації в яких вони необхідні живим організмам. Мікроелементом він стає тоді, коли перебуває в ґрунті, рослині, організмі тварин і людини в нетоксичних концентраціях або використовується в малих кількостях як добриво або мінеральна добавка до корму.

Мікроелементи беруть активну участь у багатьох найважливіших фізіологічних і біохімічних процесах розвитку рослин. Вони входять до складу ферментів, вітамінів і інших речовин. Беруть участь у процесах запліднення й плодоутворення, синтезі й транспорті вуглеводів, у білковому й жировому обміні речовин. При дефіциті мікроелементів спостерігається гальмування або порушення продуктивності рослин і їхня захворюваність.

Однак, є група металів, за якими закріпилося тільки одне негативне поняття – “важкі”, у значенні “токсичні”.

Така група включає ртуть, кадмій і свинець. За загальною думкою їх вважають найбільш імовірними й небезпечними забруднювачами навколишнього середовища, тому що вони широко використовуються в промисловості й на транспорті.

За результатами деяких досліджень встановлено [3], що за вмістом важких металів в ОСВ Донецької області лише 30 % осадів задовольняють вимогам діючих нормативів.

Аналогічне співвідношення встановлене для ОСВ м. Харків і більшості східних промислово розвинених областей України.

Таким чином, навіть відповідно діючим нормативам, лише частина ОСВ, що утворюються, і накопичених до теперішнього часу може бути використана в сільському господарстві в якості добрив, причому, враховуючи постійне

підвищення вимог за вмістом у них важких металів, ця частка буде скорочуватися.

Як показує світовий досвід, зниження концентрації важких металів в ОСВ не може бути досягнуте тільки за рахунок заходів із запобігання їхнього попадання в міську каналізаційну мережу.

Тому достатньо перспективним є використання різних хімічних і мікробіологічних методів детоксикації осадів, котрі базуються на розчиненні важких металів з наступною сепарацією очищеного осаду від рідкої фази, а також підвищення вмісту основних живильних елементів в добривах з ОСВ шляхом перемішування їх з мінеральними добривами, що дасть змогу зменшити норму внесення добрив в декілька разів і, відповідно, зменшити питомий вміст важких металів на тону добрива, не знижуючи при цьому агрохімічних властивостей добрива.

Як правило, при необхідності контролю забруднення добрив важкими металами (ВМ), прийнято визначати валовий вміст металу. Однак валовий вміст не завжди може характеризувати ступінь забруднення добрив, оскільки деяка частина ВМ знаходиться у недоступних для рослин хімічних сполуках. Тому вірніше говорити про роль «рухомих» і «доступних» для рослин форм.

Нами було проаналізовано свіжий ОСВ на вміст ВМ, з метою використання його як добрива (таблиця).

Таблиця

Середній вміст різних форм важких металів в свіжому ОСВ

Форма визначення ВМ	Вміст важких металів, мг/кг					
	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Mn
Валова	3,47	40,26	19,32	849,0	12,4	294,8
Рухома	1,2	25	6,3	370	1,5	150
ГДК для ОСВ	30	750	200	2500	1500	2000

Визначення вмісту ВМ в осаді проводилося методом атомно-абсорбційної спектрометрії з полум'яною атомізацією на спектрофотометрі С115-М. Валові форми ВМ екстрагувалися азотною кислотою (1 : 1), рухомі форми – ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8.

Екстракцію проводили з окремих наважок у дворазовій повторності.

Порівнюючи результати аналізів ОСВ наведені в табл. 1 з ГДК [4] важких металів в ОСВ, які використовуються як добрива можна зробити висно-

вок, що вміст жодного з важких металів в досліджуваному осаді не перевищує ГДК, що дозволяє використовувати даний осад і як сировину для виробництва органо-мінеральних добрив шляхом компостування, так і в якості модифікуючої добавки до мінеральних добрив. Крім того наявність в ОСВ рухомих форм цинку та марганцю дозволяє розглядати його як джерело мікроелементів, особливо в теперішній ситуації, коли кількість органічних і фосфорних добрив, що є основними постачальниками мікроелементів в ґрунт, значно зменшилась.

Висновки.

Підбиваючи підсумки можна відзначити, що за своїми агрохімічними показниками ОСВ лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська переважає традиційні органічні добрива і може бути використаний для виробництва органо-мінеральних добрив, але зважаючи на високу вологість та забрудненість осаду гельмінтами, внаслідок відсутності стадій зброджування та зневоднення в процесі очищення стічних вод, доцільнішим є використання його у якості добавки до мінеральних добрив або приготуванні компостів, з метою знищення патогенної мікрофлори.

Список літератури: 1. *Ютіна А.С.* Дослідження в галузі зневоднення та утилізації каналізаційних і водопровідних осадів в роботах інституту «УкркомунНДІпрогрес» / *А.С. Ютіна, І.Л. Бондар, В.В. Сачко.*: збірка доповідей Міжнародного Конгресу [„ЕТЕВК-2003”]. – Х.: Вокруг света, 2003. – С. 236 – 238. 2. *Шевчук В. Я.* Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини / *В.Я. Шевчук, К.О. Чеботько, В.М. Разгуляев.* – К.: Вища шк., 2001. – 192 с. 3. *Делалио А.* Утилізація осадков городских сточных вод / [*А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович та ін.*]. // *Химия и технология воды.* – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 458 – 464. 4. *Сачко В.В.* Нормативное обеспечение утилизации осадков сточных вод некоторых городов Украины / *В.В. Сачко, А.С. Ютіна, И.Л. Бондарь.*: збірка доповідей Міжнародного Конгресу [„ЕТЕВК-2003”]. – Х.: Вокруг света, 2003. – С. 284 – 286. 5. *Евлевич А.З.* Утилізація осадков сточных вод / *А.З. Евлевич, М.А. Евлевич.* – Л.: Стройиздат, 1983. – 185 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

M.G. BANNIKOV, cand. of science, GIK Institute, Topi, Pakistan,

I.P. VASILEV, cand. of science, EUNU, Lugansk

PROPERTIES AND EFFICIENCY OF CATALYSTS PRODUCED BY AN ION BEAM PROCESSING TECHNOLOGY

Приведены свойства и результаты испытаний катализаторов, полученных путем ионной имплантации. По сравнению с катализаторами, полученными обычными технологиями, опытные катализаторы показывают те же значения коэффициента нейтрализации при значительно меньшем содержании благородных металлов. Показано, что ионная бомбардировка не уменьшает эффективную поверхность носителей.

Paper presents the test results and properties of catalysts produced by an ion implantation technique. New catalysts showed the same efficiency with much lower expense of noble metals as compared with the catalysts produce by an impregnation. Also shown, that the ion bombardment did not reduce the specific surface area of the catalyst.

Catalysts are widely used to clean the industrial and automobile exhausts from oxides of nitrogen (NO_x), carbon monoxide (CO) and unburned hydrocarbons. The effectiveness of catalysts is determined, in part, by technology of their production. Impregnation as a base method of catalysts manufacturing has some drawbacks [1]. The properties of the carrier are changed, and in some cases the specific area of a catalyst is reduced. Unequal distribution of catalytic materials on the carrier surface and their agglomeration has been observed. High expense of catalytic materials is inherent to impregnation technology and this is of very importance when noble metals are used as a catalyst. Ion beam processing (IBP) technology has been used as a means of surface modification [2], tool hardening [3] and in-cylinder catalyst coating [4]. With this technology practically any chemical element can be implanted into the surface of any solid by a high velocity ion beam. This paper demonstrates the application of IBP for catalyst coating.

Experimental.

Catalysts have been fabricated by an ion implanter that consists of a vacuum chamber with a magnetron sputtering arrangement as the metal ion source [5]. This provided an ion beam with a diameter of 200 mm, a current density of $130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and a non-uniformity of 5 per cent along the cross-section. For implantation, the

ions could be accelerated from 0 to 40 keV. For catalyst surface to be coated evenly the installation has been equipped with a vibration mechanism. Catalysts were fabricated in a single cycle. The vacuum chamber was loaded with the substrates and vacuumed up to 0.013 Pa. Then coating started. This process, in turn, comprised two steps: surface degasing and coating. The first step was fulfilled at the voltage of 10 kV for about 10 minutes. The voltage of the second step determined the depth of ion penetration into the carrier and depended on materials processed. In our case it was around 20 kV. The duration of the second step depended on the catalytic material loading required. The mass of the substance implanted is proportional to the current density, duration of implanting and processed surface area. Details of an evaluation of an expense of materials during implantation are discussed in paper [6].

Several samples of catalyst on various substrates with different Platinum loading were prepared. Details of catalysts are given in tabl. 1 and tabl. 2. Prior to coating catalyst C3 the steel filament was pressed into tablets with porosity of around 70 %. tabl. 2 also provides details of the commercially produced platinum coated C5 and base-metal-based C6 catalysts that were fabricated by impregnation.

Table 1

Details of the Platinum coated catalysts and their NO_x conversion efficiency

Notation	C1	C2	C3
Carrier	γ -Al ₂ O ₃		Steel
Size and shape	Extrudate ø 4 – 6 mm, L 5 – 7 mm	Rounded granules ø 3 – 7 mm (France)	Tablets ø 70 mm, L 5 mm from filament ø 0.1 mm
Fixation method	Implantation		
Catalyst loading, wt %	Pt = 0.11	Pt = 0.11	Pt = 0.114
NO _x conversion efficiency at 280 °C, %	75	70	77

Table 2

Details of catalysts and their CO conversion efficiency

Notation	C4	C5	C6
Carrier	γ -Al ₂ O ₃		
Size and shape	Rounded granules ø 3 to 6 mm		
Fixation method	Implantation	Impregnation	
Catalyst loading, wt %	Pt = 0.0135	Pt = 0.2	CuO : Cr ₂ O ₃ = 5 : 5
CO conversion efficiency at 340 °C, %	85	87	40

The pore structure of catalysts was investigated by mercury porosimetry method when mercury is pressed into pores. With mercury porosimetry only pores with radius more than 3.7 nm are accessible. That is why specific surface area of catalysts was also measured by nitrogen physisorption method. From the adsorption isotherm at liquid nitrogen temperature the surface areas of catalysts were calculated using BET equation. With BET surface area measurement pores with radius up to 0.32 nm are accessible.

Results and discussion.

First alumina extrudate, alumina pellets, and wire tablets were implanted by Platinum. This resulted in catalysts C1, C2, and C3 respectively. The implantation dose was chosen in such a way as to obtain a Platinum loading of catalysts two times less than that of commercially produced catalyst C5. The latter was manufactured by impregnation. Catalysts were tested in reaction of NO_x reduction in presence of NH₃. Such technology is used in industry to protect environment from NO_x pollution. Test results are in tabl. 1. All catalysts showed satisfactory conversion efficiency but Platinum content was still too high to make an ion implantation technique the competitive one.

Conversion efficiency of the catalyst depends not only on the amount of a catalytic material implanted but on how much of it is exposed to reagents. While selecting process parameters the following is to be taken into account. Energy of ions determines the depth of their penetration into the surface of a substrate. If ions are implanted into depth more than 1 μm they probably will not be accessible to reagents. Besides, duration of ion bombardment and current density effect the specific area significantly. Nickel ion bombardment with the dose of 5×10^6 ions/cm² increased the specific area by factor of four [1].

Preliminary work has been carried out to optimise the process parameters and the catalyst C4 with low Platinum content and rather high conversion efficiency has been obtained. tabl. 2 shows that the new catalyst C4 has the same CO conversion efficiency as the commercially produced C5 but with the fifteen times less Platinum content. It should be mentioned that base-metal-based impregnated catalyst C6 is only half as effective.

It is of great interest how an ion bombardment and impregnation affect such properties of carrier surface as a specific area, pore volume, and pore radius distribution. To investigate a change of carrier properties the mercury porosimetry test of pore structure of catalysts has been carried out. Figure 1 shows that curves of

pore volume distribution versus pore radius have nearly the same shape for all samples tested. Pore structure of samples is characterised by two kinds of pores: macropores with radius from 200 to 1000 nm, and mesopores with radius from 3.7 to 8 nm. As seen from Figure 2, catalysts surface areas measured by mercury porosimetry and BET methods differ significantly. This indicates the presence in samples of tiny pores with radius from 0.32 to 3.7 nm. This is also confirmed by the incomplete shape of the integral curves in fig. 1.

The difference in surface areas of carrier and catalysts C4 and C6 shown in fig. 2 is comparable with measurement error of methods used. Hence, the firm conclusion can be made that ion implantation has not decreased the specific surface area of catalyst.

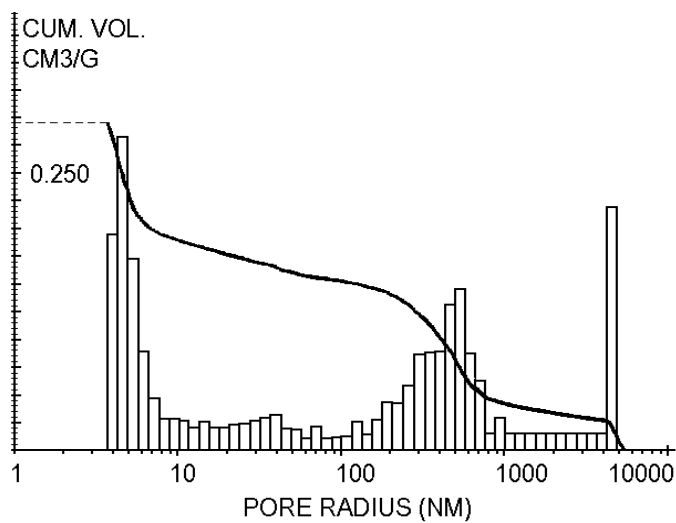
For further investigation of the processes occurring in a solid body under ion bombardment, structural changes of the surface of the piston of diesel engine processed by high intensity ion beam were investigated by X-ray analysis [7]. Analysis of the shapes of diffraction lines has revealed: (a) the widening from planes (111) and (200) towards smaller angles, and (b) the presence of phase which has arisen immediately after implantation.

As the path length of bombarding ions is of orders of magnitude less than the thickness of the surface stratum of the aluminium alloy participating in X-ray diffraction, it seems to be impossible to fix structural changes in such lamina. The most plausible reason of that one could fix structural changes in the surface stratum can be reorientation of crystals (formation of texture). Further investigation of structural changes in the surface layer processed by the ion beam would make it possible to get more understanding in mechanisms of catalysis and to obtain surfaces with beforehand given properties.

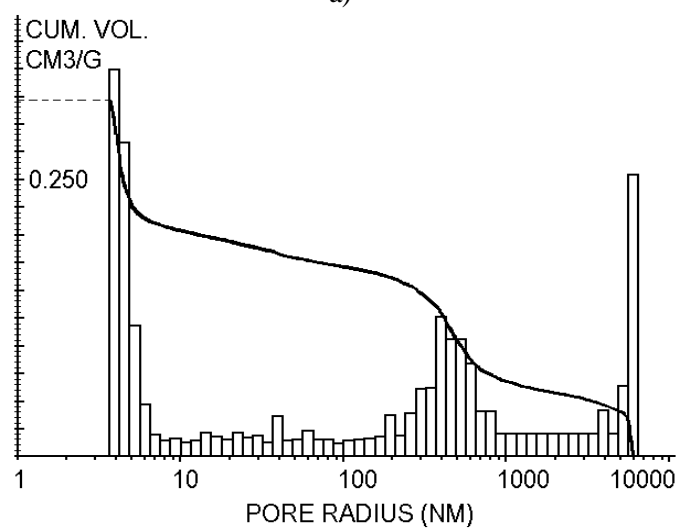
Conclusions.

Several samples of catalysts on various substrates have been prepared and tested. Platinum implanted catalyst showed the same CO conversion efficiency as the commercially produced impregnated one but with the fifteen times less Platinum content.

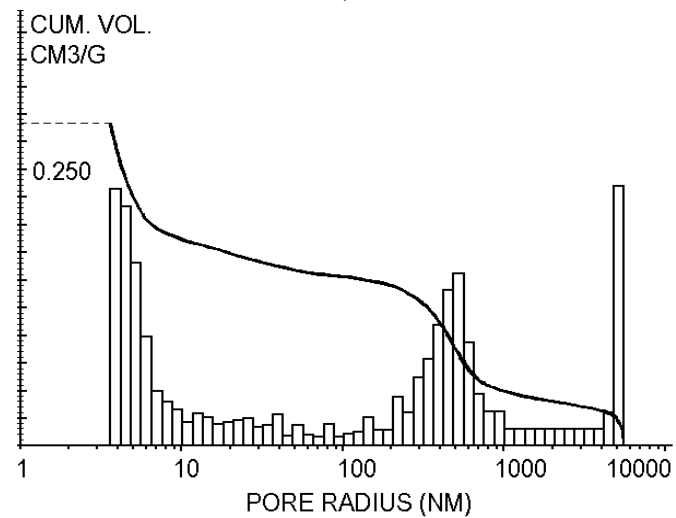
Pore structure test results showed that ion implantation did not decrease the specific surface area of the catalyst. Ion implantation results in the texturing of the surface. Ion beam processing technology can be considered as a potential means of production of noble-metal-based catalysts and research in this direction shall be continued.



a)



b)



c)

Fig. 1. Pore volume distribution: a) carrier (γ -Al₂O₃ pellets), b) catalyst C4, c) catalyst C6

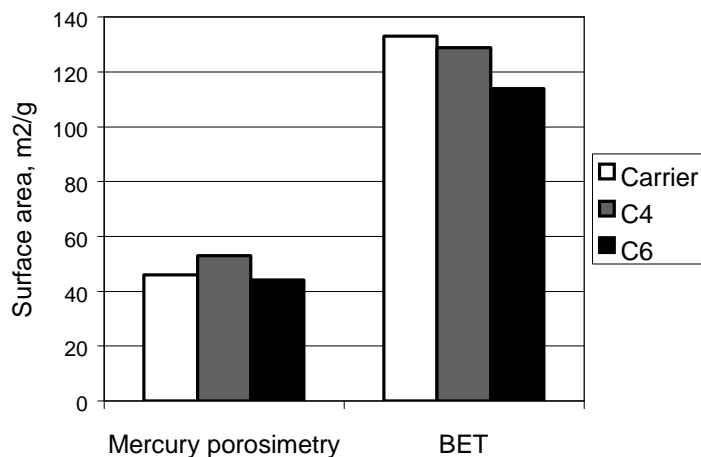


Fig. 2. Surface area of catalysts

Acknowledgment.

Ghulam Ishaq Khan Institute of Engineering Sciences and Technology and East Ukrainian National University are acknowledged for the provision of laboratory facilities and encouragement.

References: 1. *Mychlenov I.P.* Catalysts Technology / *I.P. Mychlenov.* – L.: Chemistry, 1979. – 272 p. 2. *Hirvonen J.K.* Ion Implantation / *J.K. Hirvonen* // Academic Press. – 1980. 3. *Zlobin V.N.* Hardening of Cutting Tool Inserts by Ion Implantation / [*V.N. Zlobin, M.G. Bannikov, P.H. Draper et al.*]: Proceedings of 7th International Symposium on Advanced Materials (ISAM-2001), (Islamabad, September 2001). – P. 470 – 472. 4. *Bannikov M.G.* Reduction of NO_x Emission of Diesel Engines by In-cylinder Catalysis / [*M.G. Bannikov, P.H. Draper, J.A. Chattha et al.*] // Proc. Instn Mech. Engrs, Part A, Journal of Power and Energy. – 2003. – 217/A1. – P. 101 – 106. 5. *Zlobin V.N.* Potential of Use of Ion Implantation as a Mean of Catalysts Manufacturing // [*V.N. Zlobin, M.G. Bannikov, I.P. Vasilev et al.*] // Proc. Instn Mech. Engrs, Part D, Journal of Automobile Engineering. – 2002. – 216/D5. – P. 385 – 390. 6. *Bannikov M.G.* Evaluation of an expense of materials during ion implantation / [*M.G. Bannikov, V.N. Zlobin, A.V. Zotov et al.*]: Proceedings of 8th International Symposium on Advanced Materials (ISAM-2003), (Islamabad, September 2003). – P. 473 – 475. 7. *Bannikov M.G.* Investigation of Properties and Structure of Surfaces Processed by an Ion Implementation Technique / [*M.G. Bannikov, V.M. Gromenko, J.A. Chattha et al.*]: Proceedings of International Conference on Frontiers of Advanced Engineering Materials (FAEM-2004), (Lahore, September 20-22). – 2004. – P. 270 – 273.

Поступила в редколлею 22.03.10

С.О. ПРИМИСЬКА, Ю.О. БЕЗНОСИК, канд. техн. наук,
Г.О. СТАТЮХА, докт. техн. наук, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна
В.П. РЕШЕТЛОВСЬКИЙ, докт. техн. наук, Дрезденський технічний
університет, м. Дрезден, Німеччина

ПЕРСПЕКТИВИ ОЧИСТКИ ВИКИДНИХ ГАЗІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ НА СИНТЕТИЧНИХ ЦЕОЛІТАХ

Розвиток та впровадження нових технологій очищення газу відіграє важливу роль в вирішенні проблеми шкідливих викидів теплоенергетики. Враховуючи перевагу природного газу як висококалорійного екологічно чистого палива, необхідно зробити акцент на зменшенні викидів оксидів азоту. У протиполог до методу селективно каталітичного видалення (СКВ) оксидів азоту, адсорбція NO_x – альтернативний метод, який особливо ефективний для видалення оксидів азоту низьких концентрацій. Метою дійсної роботи є прогнозування застосування методу адсорбції оксидів азоту з газового потоку котельних, на основі результатів розрахунку за математичною моделлю.

The development and introduction of new technologies of gas purification acts an important part in the problems of harmful extrass of warm energy. Taking into account advantage of natural gas as a high-calorie and pollution-free fuel, it is necessary to do an accent on diminishing of extrass of nitrogen oxides. In contrast to the selective catalytic reduction of nitrogen oxides, adsorption of NO_x is an alternative method which especially effective for the delete of nitrogen oxides of low concentrations. The purpose of this work is a prognosis of application the method of nitrogen oxides adsorption from the gas stream of boilers on the basis of calculation's results of the mathematical model.

Вступ.

Більше 80 % енергії, яка використовується в світі одержують в процесі горіння органічного палива, перетворюючи його потенційну енергію в електричну і теплову енергію. В результаті чого, тепловій енергії належить одне з перших місць в забрудненні навколишнього середовища планети. В атмосферу щорічно викидаються десятки мільярдів тонн газоподібних і паро утворюючих з'єднань, твердих частинок, склад яких визначається виглядом і умовами спалювання органічного палива. У таких умовах знаходиться і значна частина України. І це не дивно, враховуючи масштаби і умови спалювання в Україні органічного палива.

Оксиди азоту (NO_x) утворюються при спалюванні будь-якого з вичислених видів палив, що містять азотні з'єднання. Азот утворює з киснем ряд з'єднань, властивості яких, активність і тривалість існування різні і мало залежать від вигляду і складу палива. Слід ще раз підкреслити той факт, що в тепловій

енергетиці конкуруючими видами палив є вугілля і природний газ, кожний з яких має свої переваги та недоліки (табл. 1) [1].

Таблиця 1

Валові викиди (млн. кг/рік) і витрата палива ТЕС потужністю 1000 МВт

Викиди	Річна витрата палива		
	природний газ ($1,9 \times 10^9$ м ³)	мазут ($1,57 \times 10^6$ т)	вугілля ($2,3 \times 10^6$ т)
SO _x	0,012	52,7	139,0
NO _x	12,0	22,0	21,0
CO	Незначне	0,08	0,21
Тверді частинки	0,46	0,73	4,49
Гідрокарбонати	Незначне	0,67	0,52

З технологічної точки зору перевага тут на стороні природного газу як висококалорійного екологічно чистого палива. Газ легко транспортується, зручний для застосування сучасних енергетичних технологій, таких, наприклад, як парогазові установки з електричним к.п.д. на рівні 52 – 60 %.

Для котлоагрегатів норми ГДК оксидів азоту NO_x, встановлюються, виходячи з концентрації кисню в димових газах на рівні 6 %, і залежать від категорії котлоагрегатів і типу палива (табл. 2).

Таблиця 2

Норми ГДК (NO_x, мг/м³) для котлоагрегатів

Вид палива	Котел 1 категорії		Котел вищої категорії	
	Парова продуктивність, т/рік			
	£ 420	> 420	£ 420	> 420
Природний газ	320	390	300	350
Мазут	340	440	300	350
Буре вугілля і сланець	550	550	500	500
Кам'яне вугілля	600	750	500	500
Торф	790	890	650	700

Постановка задачі.

Плановане в рамках «Енергетичної стратегії України до 2030 р.» збільшення виробництва електроенергії на ТЕС при зростанні частки вугілля в структурі споживання палива без оснащення котлів високоефективними азотоочисними установками збільшить емісію NO_x на 60 – 70 %, що приведе до

забруднення атмосфери до надзвичайно небезпечного рівня для здоров'я населення. Забезпечити зниження викидів оксидів азоту при застосуванні методу СКВ як і раніше є проблематичним, оскільки для цього було б потрібно інвестиції в об'ємі не менше 5 млрд. \$(США) [2].

Альтернативне, маловитратне рішення цієї проблеми можна досягти за рахунок застосування методу фізичної адсорбції на синтетичних цеолітах.

Перспективними за ефективністю та техніко-економічними показниками є адсорбційні методи очистки газів. Методи адсорбції оксидів азоту з газів твердими сорбентами дозволяють здійснити тонке очищення газу від оксидів азоту, а також одержати концентровані оксиди азоту шляхом десорбції їх з сорбенту ізольованим теплоносієм. До теперішнього часу найбільш ефективним сорбентом було активоване вугілля, проте в процесі адсорбції і особливо десорбції він швидко окислюється, унаслідок чого виникає небезпека самозапалення сорбенту; крім того, активоване вугілля має низьку механічну міцність і забезпечує тільки 85 – 90 % видалення оксидів азоту. Алюмогель має порівняно невелику адсорбційну місткість і недостатню стійкість. Як тверді сорбенти досліджені активоване вугілля, силікагель, алюмогель, алюмосилікат і синтетичні цеоліти. Кращим з випробуваних сорбентів є синтетичні цеоліти [3, 4]. Поєднання його високої поглинальної здатності з механічною міцністю, твердістю та термостійкістю визначає доцільність його застосування для сорбції оксидів азоту.

Експериментальні дослідження.

Експериментальні дослідження проведено в Інституті технічної хімії Технічного університету міста Дрездена, в лабораторії технічної хімії. Метою проведення експерименту було дослідження квазі ізотермічного процесу адсорбції/десорбції оксидів азоту на синтетичних цеолітах (13X, LiLSX, KA), визначення їх ефективності, визначення вагомих чинників впливу на перебіг процесу адсорбції/десорбції та оптимального режиму роботи установки. В ході експерименту було досліджено вплив таких параметрів, як маса адсорбційного матеріалу, витрата газового потоку, температура. Встановлено, що найбільш вагомий внесок завдають витрата газу та температура [5].

На вхід до адсорбера (рисунок) подавали оксид азоту (II), на насадці фіксували концентрацію оксидів азоту методом маспектроскопії, процес десорбції здійснювали за допомогою продування азотом. Експериментальне дослідження проводили при постійній температурі та витраті газу протягом од-

ного експерименту. Відповідно для кожного наступного експерименту встановлювали нове значення температури (298, 303, ... , 323 К) та витрати газу ($5 \cdot 10^{-3}$ м³/год, $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год, $15 \cdot 10^{-3}$ м³/год). Відносну величину концентрації оксидів азоту (інтенсивність) отримували за показаннями значення мас-спектрометра кожні 2 секунди.

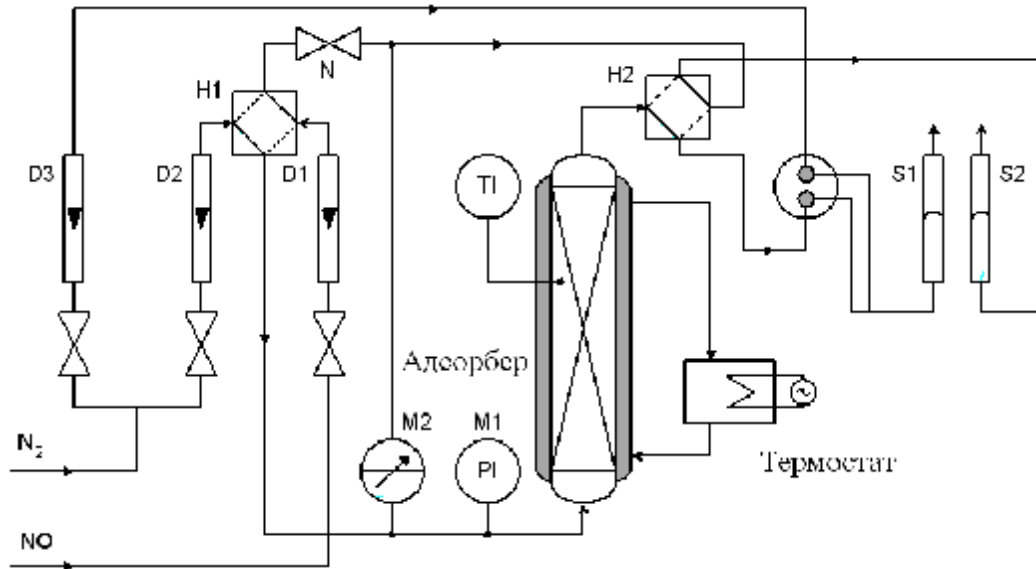


Рисунок – Схематичне зображення експериментального устаткування:
D1, D2, D3 – витратоміри; S1, S2 – вимірювачі витрати потоку мильних пазирів;
H1, H2 – крани; TI – термопара; M1, M2 – манометри; N – голчастий вентиль.

На основі проведених експериментів отримано залежність адсорбційного поглинання газів NO, NO₂, N₂, з часом при різних досліджуваних параметрах.

Головною характеристикою адсорбційного матеріалу, є його адсорбційна ємність відносно конкретного адсорбату, за показаннями якої можна розрахувати необхідну кількість адсорбенту для ліквідування того чи іншого викиду. Масу адсорбованого оксиду азоту визначали за формулою [6]:

$$m_{ad} = \frac{FP_0 M_{NO}}{RT_k} \int_{t_{tot}}^{t_H} \Delta C dt,$$

де $t_{tot} = \frac{V_{tot} \cdot P_{ads} \cdot T_k}{F \cdot P_0 \cdot T_{ads}}$ – час простою, год; t_H – час насичення адсорбенту, год;

F – витрата газу, м³/год; M_{NO} – молярна маса, г/моль; T_k – температура навколишнього середовища, К; T_{ads} – температура адсорбенту, К; ΔC – зміна концентрації; V_{tot} – об'єм апаратури (50 мл), P_0 , P_{ads} – нормальний тиск і тиск на адсорбенті, Па.

Максимальний ступінь адсорбції для трьох марок цеолітів досягається при мінімальній температурі і газовій витраті $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год і відповідно становить для цеолітів 13X, LiLSX, KA – 38.8, 39.5, 35.1 г NO/100г цеоліту. В діапазоні температур 298 – 318 К, при газовій витраті $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год маємо таке середнє значення адсорбційної ємності цеолітів: 13X, LiLSX, KA – 24.7, 25.1, 18.6 г NO/100г цеоліту.

Математична модель.

Для вирішення прикладного завдання за допомогою ЕОМ для реального об'єкту, процесу або системи повинна бути побудована математична модель. Математична модель відіграє важливу роль в досягненні цілі проектування процесу, визначенні оптимальних умов проведення процесу адсорбції, зменшенні економічних та енергетичних витрат.

При розробці математичної моделі процесу адсорбції були зроблені такі основні допущення [7]:

- 1) процес протікає в ізотермічних умовах;
- 2) ізотерми сорбції не мають гістерезисну;
- 3) адсорбція та десорбція повністю зворотні – десорбційна гілка повністю співпадає з адсорбційною;
- 4) упорядкована структура цеоліту та миттєвість перебігу процесу адсорбції дозволяє зробити допущення про відсутність градієнту концентрації в перпендикулярному напрямку до потоку;
- 5) концентрацію газу на адсорбенті прийнято за середнє значення між вихідною концентрацією газу та його концентрацією на виході;
- 6) адсорбційний шар вважається суцільним пористим тілом з ізоморфними властивостями;
- 7) масопередача відбувається за рахунок Ван-дер-Вальсових сил.

Враховуючи унікальні властивості цеолітів, миттєвість розподілу концентрації по об'єму цеоліту, математичну модель слід будувати в звичайних диференціальних рівняннях, де концентрація адсорбата – функція одного параметру (часу).

В загальному адсорбційному об'ємі було виділено деякий об'єм V_i , і побудовано матеріальний баланс [8].

Прийнято, що кількість моль газу, яка втратилась під час адсорбції за одиницю часу, дорівнює кількості моль газу, яка поглинається адсорбентом за рахунок Ван-дер-Вальсових сил та цеолітової дифузії.

Таким чином, математична модель процесу ізотермічної адсорбції/десорбції газу на цеоліті має вигляд:

$$\frac{dy_{out,i}}{dt} = \frac{2RT}{e \cdot V_i \cdot P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{in,i} - y_{out,i}) - k \cdot \bar{y}_i \cdot q_v \cdot q_o \cdot w_i \right],$$

$$q_{v_i} = \frac{FP_t M}{m_{ad} RT} (y_{in,i} t_H - \sum_0^{t_H} \bar{y}_i dt),$$

де F – витрата газу, м³/год; R – газова стала, (Па*м³)/(моль*К); T – температура, К; P_t – загальний тиск, Па; $\bar{y}_i = (y_{ex,i} - y_{in,i})/2$ – середня мольна частка газу в i – ому об'ємі; M – молярна маса NO_x, кг/моль; k – постійний коефіцієнт, с⁻¹; e – порожність; q_v – адсорбційна здатність; t_H – час насичення адсорбенту, год; q_o – поглинена кількість адсорбуємого NO на одиницю маси адсорбенту, моль/кг; V – об'єм насадки, м³; w – маса насадки, кг; i – кількість об'ємів.

В якості прикладу розрахунку за математичною моделлю, було обрано настійний конденсаційний котел, викиди оксидів азоту якого наведені у табл. 3 [9].

Таблиця 3

Викиди оксидів азоту при максимальній та мінімальній потужності

Максимум				
NO _x , ppm	150	150	160	160
Δt димових газів °C	45	50	55	60
Мінімум				
NO _x , ppm	130	135	135	140
Δt димових газів °C	30	35	40	45

Використання математичного моделювання процесу дозволило: визначити масу адсорбенту достатню для поглинання оксидів азоту в існуючому

діапазоні температур при максимальній та мінімальній газовій витраті (табл. 4) з урахуванням конструктивних особливостей котельних установок для трьох видів палива.

Таблиця 4

Маса адсорбенту, необхідного для поглинання оксидів азоту при максимальній та мінімальній добовій потужності

Теплове навантаження, 20 кВт				
Максимум				
маса цеоліту 13X, кг	1,0147	1,0209	1,0957	1,1025
Δt димових газів °С	45	50	55	60
Мінімум				
маса цеоліту 13X, кг	0,1003	0,1362	0,182	0,2224
Δt димових газів °С	30	35	40	45
Теплове навантаження, 25 кВт				
Максимум				
маса цеоліту 13X, кг	1,2762	1,2841	1,3781	1,3867
Δt димових газів °С	45	50	55	60
Мінімум				
маса цеоліту 13X, кг	0,1178	0,16	0,2137	0,2611
Δt димових газів °С	30	35	40	45
Теплове навантаження, 30 кВт				
Максимум				
маса цеоліту 13X, кг	1,5322	1,5416	1,6545	1,6647
Δt димових газів °С	45	50	55	60
Мінімум				
маса цеоліту 13X, кг	0,1173	0,1581	0,2094	0,2603
Δt димових газів °С	30	35	40	45

Висновки.

Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що ефективність адсорбційного процесу при очищенні від NO_x досягає 99,0 – 99,5 % і більше.

Принципово важливо, що ця ефективність очищення може досягатися і при низьких концентраціях NO_x в газах, що очищаються, що має принципове значення при поєднанні процесу адсорбції з топковими технологіями.

Основні техніко-економічні переваги розробленої комплексної технології в порівнянні з технологією СКВ: висока маневреність, малі металоємність

та капітальні витрати, придатність для будь-яких палив, малий період зупинки котла для монтажу установки, малий об'єм будівельних робіт.

За оцінкою енергетиків, потреба в зменшенні викидів NO_x становить 713 – 777 тис. т/рік.

Економічний ефект при нейтралізації цієї кількості NO_x з використанням комплексної технології глибокого очищення димових газів від NO_x замість планованого методу СКВ складе декілька мільярдів доларів США.

Так, за нашими розрахунками для поглинання 800 тис. т оксидів азоту необхідно приблизно три тони цеоліту 13X, вартість якого складає 0,45\$ за 1 кг, і так загальна сума буде складати два мільйона доларів США в порівнянні з запланованими 5 млрд. на СКВ процес.

Список літератури: 1. *Сигал И.Я.* Очистка промышленных выбросов в атмосферу от оксидов серы и азота: Обзор мирового опыта работы по очистке дымовых газов в 80 – 90-е годы / *И.Я. Сигал, В.И.Славин, В.П. Шило* // НАН Украины; Институт газа. – Х.: РИП "Оригинал", 1995. – 144 с. 2. *Дьяконов К.Н.* Экологическое проектирование и экспертиза: учебник для вузов / *К.Н. Дьяконов, А.В. Дончева.* – М.: Аспект Пресс, 2002. – 384 с. 3. Розпорядження Кабінету Міністрів України № 145-р від 15 березня 2006 р. 4. *Кубасов А.А.* Цеолиты – кипящие камни / *А.А. Кубасов* // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 7. – С. 70 – 76. 5. *Sherman J. D.* Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves / *J. D. Sherman* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, (March 1999). – 1999. – Vol. 96. – P. 3471 – 3478. 6. *Примиська, С.О.* Синтетичні цеоліти, як ефективний сорбент очистки газів від шкідливих речовин / *С.О. Примиська, В.П. Решетіловський* // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету: (технічні науки). Тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – 2008. – С. 63 – 67. 7. *Reschetilowski W.* Technisch-Chemisches Praktikum / *W. Reschetilowski* // WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2002. – P. 120 – 131. 8. *Примиська С.О.* Модельовання динаміки адсорбційних процесів на цеолітах / [*С.О. Примиська, Ю.О. Безносик, В.П. Решетіловський, К.М. Ройшли*] // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: I наук.- практ. конф. з міжнародною участю, (Черкаси, 12 – 16 травня 2008 р.) : тези доп. – Черкаси: Черкаський ЦНТЕІ, 2008. – С.111 – 113. 9. *Примиская С.А.* Изучение и моделирование процессов очистки отработанных газов / *С.А. Примиская, Ю.А. Безносик* // Восточно-европейский журнал передовых технологий: Технология неорганических и органических веществ и экология. – 2007. – № 5/4(29). – С. 44 – 47.

Надійшла до редколегії 22.03.10

А.А. БЕЛАЯ, аспирант, *П.И. СОРОКА*, докт. техн. наук,
О.А. ТЕРТЫШНЫЙ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»,
г. Днепропетровск

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Наведені результати досліджень способу підготовки рисового лушпиння в якості сировини для отримання особливо чистого карбиду кремнію. Вивчені процеси екстрагування органічних складових вихідного матеріалу кислотними розчинниками. Виконаний термодинамічний аналіз процесу термічного піролізу рисового лушпиння. Визначені умови отримання максимальної кількості цільового продукту.

Result of researches the way preparations of rice peel are submitted as raw material for reception purest silicon carbide. Processes of dissolve the organic components of an initial material are investigated by acid solvents. The thermodynamic analysis of thermal pyrolysis process of a rice peel is executed. Conditions of reception maximum quantities of a target product are determined.

Карбид кремния (SiC) благодаря своим уникальным свойствам (высокой твердости, тугоплавкости), широко используется в электротехнической, полупроводниковой, радиотехнической, инструментальной и др. областях промышленности. Существующие промышленные методы производства SiC, на основе минерального сырья, являются очень энергоемкими и дорогостоящими, а получаемый продукт не всегда обладает нужными качествами [1]. Нетрадиционные методы получения карбида кремния из газовой фазы, выращиванием кристаллов из расплавов, вакуумной пересублимацией позволяют получить SiC повышенной чистоты, но характеризуются высокой технической сложностью, дороговизной и лимитируются отсутствием сырья, отвечающего требованиям этих производств [2]. Решением данной проблемы может послужить использование в качестве сырья отходов рисового производства – рисовой шелухи [3, 4].

Рис основная еда в Индии, Японии, Китае, Вьетнаме и существенное его количество также выращивается в странах Америки и Европы. Современное мировое производство риса составляет более 400 миллионов тонн в год и возможное его увеличение в будущем, что связано с ростом населения.

Поскольку, шелуха составляет около 20 % массы риса, речь идет о по-

стоянно возобновляемом источнике ценного технического сырья.

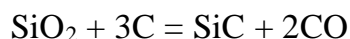
Рисовая шелуха (РШ) состоит в основном из целлюлозы, лигнина и минеральной части. Минеральная часть содержит 92 – 97 % диоксида кремния. Наличие в составе РШ диоксида кремния и углерода позволило предположить, что при определенном их соотношении могут быть найдены оптимальные условия для образования карбида кремния.

На основании вышеизложенного, возникает необходимость разработки процесса, позволяющего получить карбид кремния определенной структуры и со специфическими свойствами, что и явилось целью проводимых исследований.

В этой связи выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, включающих термодинамический анализ, изучение кинетики, определение технологических параметров и установление пространственно-временных характеристик, необходимых для аппаратурного оформления процесса.

Исследовалась рисовая шелуха следующего химического состава, масс. %: SiO_2 – 22,24; С – 35,77; О – 36,59; Н – 5,05; N – 0,32.

Исходя из классической реакции карбидизации:



можно сделать вывод, что для полноты превращения исходных компонентов в карбид кремния, необходимо соблюдать мольное соотношение $\text{SiO}_2 / \text{C} = 0,33$. Согласно химическому составу сырья, в нем содержится избыточные углерод и кислород.

Изучалась возможность обеспечения необходимого состава путем экстракции части органической составляющей рисовой шелухи. Поскольку синтез карбида кремния происходит при высоких температурах 1700 – 1800 °С, а лигнин является более термостойким компонентом, было принято решение, что целесообразней экстрагировать из рисовой шелухи целлюлозу.

Установлено, что целлюлоза хорошо экстрагируется водными растворами минеральных кислот. В качестве базовой, использовали серную кислоту.

Эксперименты показали, что степень экстракции целлюлозы из РШ (α) возрастает во времени и с увеличением концентрации серной кислоты (рис. 1).

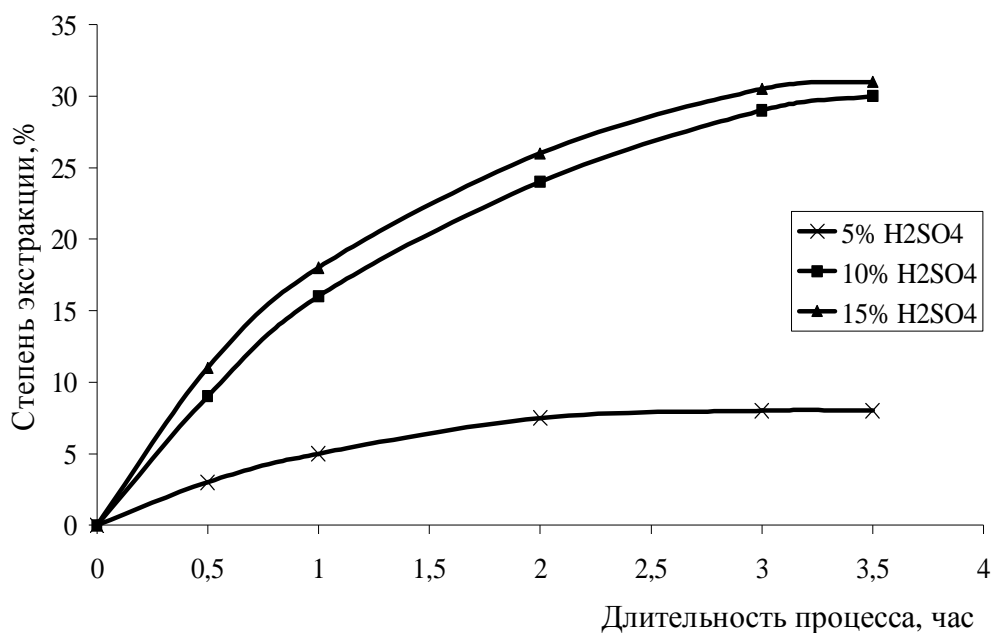


Рис. 1. Зависимость степени экстракции целлюлозы из РШ от длительности процесса

Максимальная степень экстракции целлюлозы ($\alpha = 30\%$) достигается при использовании 10 %-го водного раствора серной кислоты после трех часов экстрагирования.

Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты практически не влияет на степень экстракции, но приводит к изменению цвета нерастворимого остатка от светло-коричневого до темно-коричневого. Это связано с процессами конденсации лигнина и кристаллизации остатка целлюлозы [5]. Поэтому в качестве рабочего раствора выбран 10 % раствор серной кислоты.

С целью повышения степени экстракции, в рабочий раствор добавляли соляную кислоту. Для получения пористой углеродной структуры в качестве добавки использовали уксусную кислоту. Исследования показали (рис. 2), что добавка к рабочему раствору уксусной кислоты, по сравнению с добавкой соляной кислоты, сокращает время достижения максимальной степени экстракции практически в два раза и стабилизирует состав остатка.

В результате исследований определен состав экстрагента (рабочий раствор + 15 % HAc), который позволил получить необходимое соотношение SiO_2 / C в течение 1,5 часов (рис. 3).

При химической обработке, одновременно с удалением части органической составляющей рисовой шелухи, в раствор перешли загрязняющие конечный продукт оксиды Mg; Ca; Fe; Al и др. металлов.

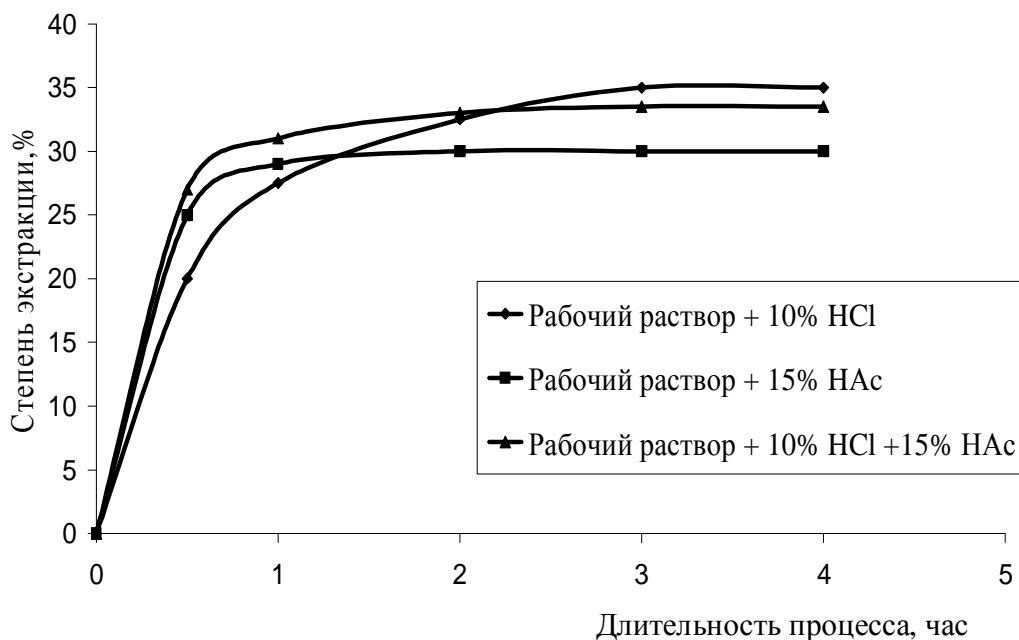


Рис. 2. Зависимость степени экстракции целлюлозы из РШ от длительности процесса

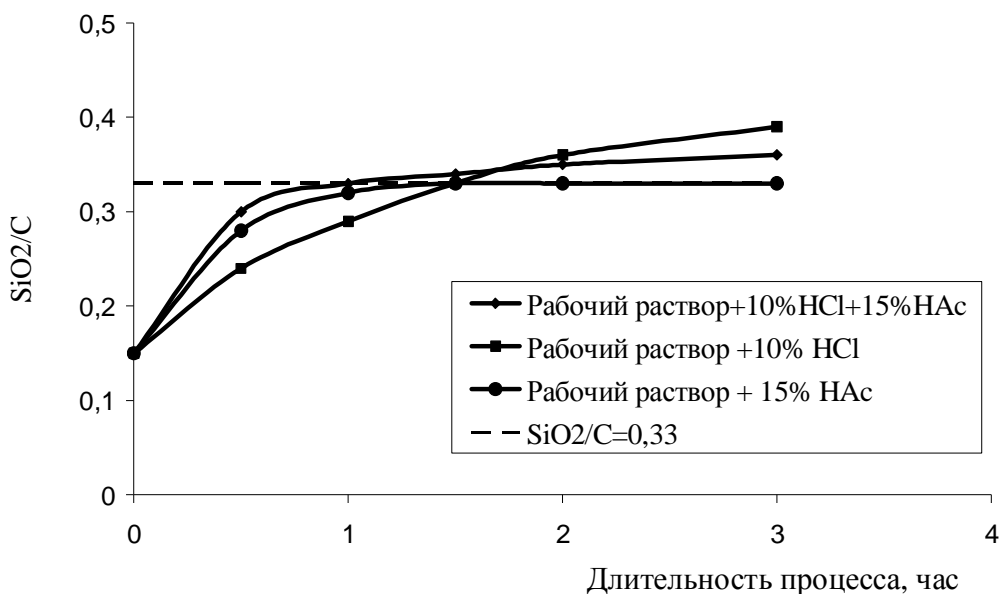


Рис. 3. Зависимость мольного соотношения SiO₂ /C от длительности процесса экстракции целлюлозы из РШ

При проведении эксперимента было установлено, что с неизмельченной рисовой шелухи практически невозможно удалить основные углеродсодержащие компоненты. Это связано с тем, что поверхность РШ покрыта нерас-

творимой пленкой соединений кремния. Измельчение рисовой шелухи позволяет разрушить эту пленку и усреднить все компоненты [6].

Термодинамические расчеты и последующий анализ полученных результатов позволили определить условия образования в равновесном состоянии максимального количества целевого продукта при минимальных энергозатратах, т.е. определить границы значений основных технологических параметров.

Термодинамические исследования выполнялись с использованием стандартного программного комплекса АСТРА 4.0 [7]. Исследования проводили в температурном интервале 300 – 3000 К при давлении 0,1 МПа. При расчетах конденсированные вещества рассматривали в виде отдельных фаз. Газовую фазу рассматривали как смесь идеальных газов. В конденсированном состоянии учитывали: С, SiO₂, SiC, Si. В газовой фазе: Ar; H; H₂; H₂O; OH; H₂O₂; HCN; HNO; HNO₂; O; O₂; C; CO; CO₂; CH₄; C₂H; C₂H₂; C₃H; C₄H₂; CHO; CHO₂; CH₂O; CN; N; N₂; N₂C; NO; N₂O; NO₂; NH; NH₂; NH₃; NCO; SiO₂; SiH; SiH₂; SiC₂, Si₂C, Si₂, Si; SiH₃; SiS. Концентрации веществ выражали в молях на килограмм исследуемой смеси.

На рис. 4 представлена зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной рисовой шелухи с соотношением C / SiO₂ = 3 : 1 в среде аргона от температуры.

Из рис. 4 видно, что конденсированная фаза в интервале температур 300 – 3000 К содержит С (300 – 1750 К), SiO₂ (300 – 2800 К), Si (2100 – 2700 К), и SiC (1700 – 2200 К). В газовой фазе присутствуют H₂O, CO, CO₂, CH₄, H, H₂, SiS, Si, SiH, SiO₂, Si₂ и др.

Таким образом, можно сделать вывод, что избыточный кислород, находящийся в РШ приводит к выжиганию углерода и наличию избытка SiO₂ в конденсированной фазе до 2800 К.

Термодинамика рассматривает замкнутую систему. Чтобы приблизить термодинамические расчеты к реальным условиям и создать проточную систему, было принято решение выполнять расчеты с возобновляемой газовой фазой. В связи с этим термообработка исходной шихты осуществлялась при разных добавках воздуха. При этом на каждом шаге термодинамических расчетов из системы удалялась газовая фаза, а за исходный состав брался состав конденсированной фазы предыдущего расчета. Температуру, при которой выполняется необходимое соотношение C / SiO₂ назвали температурой предварительного обжига T_{об}.

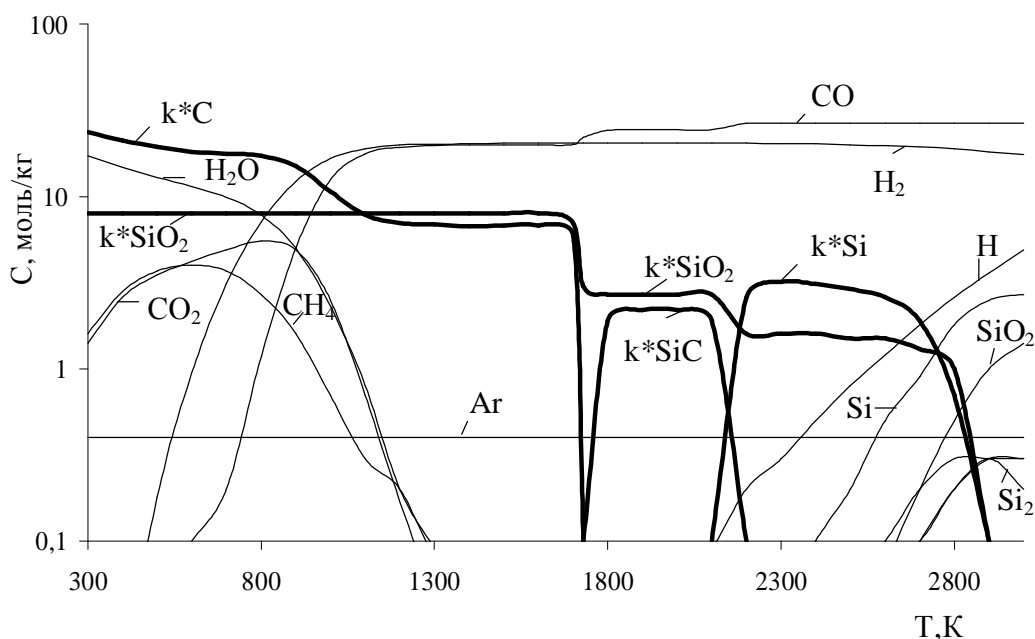


Рис. 4. Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной РШ от температуры в среде аргона

На рис. 5 приведена зависимость соотношения C / SiO_2 от температуры при разных добавках воздуха. Из рис. 5 видно, что при добавлении в систему от 0 до 50 мас. % воздуха наблюдается снижение температуры предварительного обжига в пределах 500 – 300 К.

Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной и обожженной РШ с соотношением $C / SiO_2 = 3 : 1$ в среде продуктов пиролиза до 500 К от температуры представлена на рис. 6. Температурный интервал получения максимума целевого продукта составляет ~1800 – 2100 К.

Таким образом, разрабатываемый процесс получения особо чистого карбида кремния (чистота 99 – 99,99 %) из рисовой шелухи включает следующие стадии:

- 1) промывка РШ водой;
- 2) сушка РШ;
- 3) измельчение РШ;
- 4) химическая обработка РШ с целью удаления части углерода и примесей, загрязняющих целевой продукт;
- 5) сушка;

- б) термическая обработка шихты в возобновляемой газовой среде с целью достижения необходимого соотношения $C / SiO_2 = 3 : 1$;
- 7) термический пиролиз остатка в среде аргона.

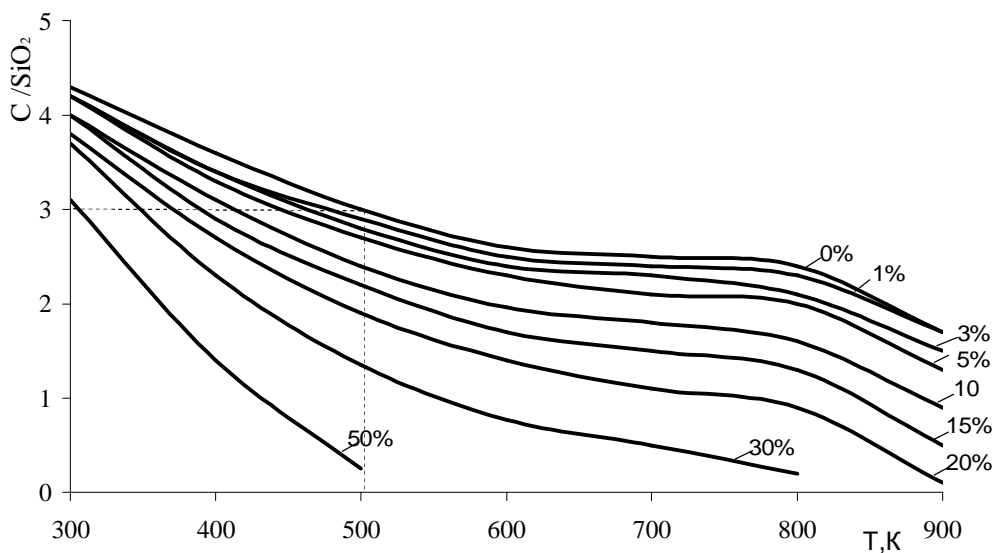


Рис. 5. Зависимость соотношения C / SiO_2 от температуры предварительного обжига при разных добавках воздуха

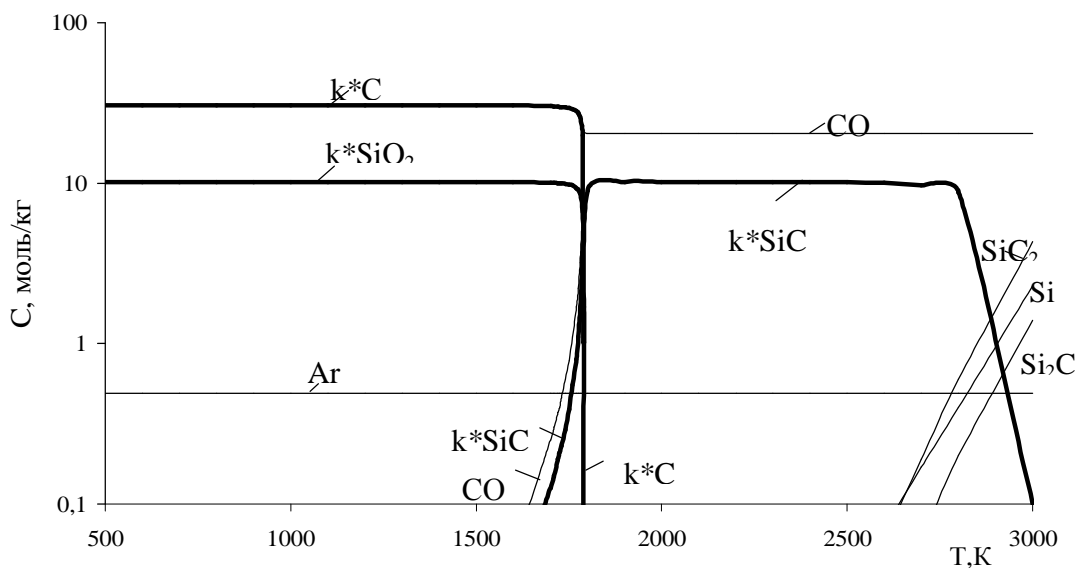


Рис. 6. Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность получения из рисовой шелухи такого ценного продукта, как карбид кремния.

Список литературы: 1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с. 2. Таиров Ю.М. Карбид кремния (строение, свойства и область применения) / Ю.М. Таиров. – К.: Наук. думка, 1966. – 188 с. 3. Пат. 78894 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбїду кремнію / О.В. Попов, П.Г. Сорока.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а 200506587; заявл. 04.07.05; опубл. 25.04.07, Бюл. № 5. 4. Пат. 88108 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбїду кремнію / П.Г. Сорока, А.О. Біла та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а 200802934; заявл. 06.03.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. 5. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с. 6. Пат. 80599 Україна, МПК В 02 С 13/14. Відцентровий млин ударної дії / П.Г. Сорока, С.О. Опарін, О.В. Кравець; заявник та патентовласник ТОВ «ТЕХМЕТ». – № а 200508017; заявл. 12.08.2005; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16. 7. Сиярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Г.Б. Сиярев, Н.А. Ватолін, В.Т. Трусов и др.]. – М.: Наука, 1982. – 261 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 541.118+542.63+669.187

В.В. БРЕМ, канд. хім. наук, **В.Я. КОЖУХАР**, докт. техн. наук,
І.В. ДМИТРЕНКО, ОНПУ, м. Одеса

ВПЛИВ ДОБАВОК НА В'ЯЗКІСТЬ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Для вибору оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів вивчено вплив різних добавок на динамічну в'язкість, яка визначає комплекс технологічних властивостей і техніко-економічних показників електрошлакового переплаву. Одержані результати дозволили рекомендувати деякі дослідні флюси для проведення переплаву.

To select the optimal formulations fluoride-oxide fluxes studied the influence of different additives on the dynamic viscosity, which determines the range of technological features and techno-economic indicators electroslag remelting. Results allowed to recommend some research fluxes for melting.

Вступ. При розробці фторидно-оксидних флюсів, які застосовується для переплаву конструкційних сталей, необхідно забезпечити виконання, як мінімум, двох умов: мінімально можливу величину проникності водню Q_{H}° і оптимальну величину в'язкості флюсу при робочій температурі конкретного процесу. В'язкість флюсу визначає цілий комплекс його технологічних влас-

тивостей, а разом з тим, і цілий комплекс техніко-економічних показників усього процесу електрошлакового переплаву. З урахуванням зазначеної обставини подальша розробка нових флюсових композицій, що володіють зниженою проникністю водню, повинна вестися диференційовано, тобто окремо для флюсів з малою в'язкістю, окремо для флюсів із середньою в'язкістю й окремо для флюсів з високою в'язкістю. У зв'язку із цим представлялося доцільним розширити вивчення в'язкості фторидно-оксидних флюсів і систематизувати отримані в цій області експериментальні дані.

Робіт з вивчення в'язкості флюсових розплавів проведено недостатньо. Результати отриманих до теперішнього часу відомостей [1 – 3] з температурних залежностей динамічної в'язкості (η) рідких флюсів узагальнені на рис. 1.

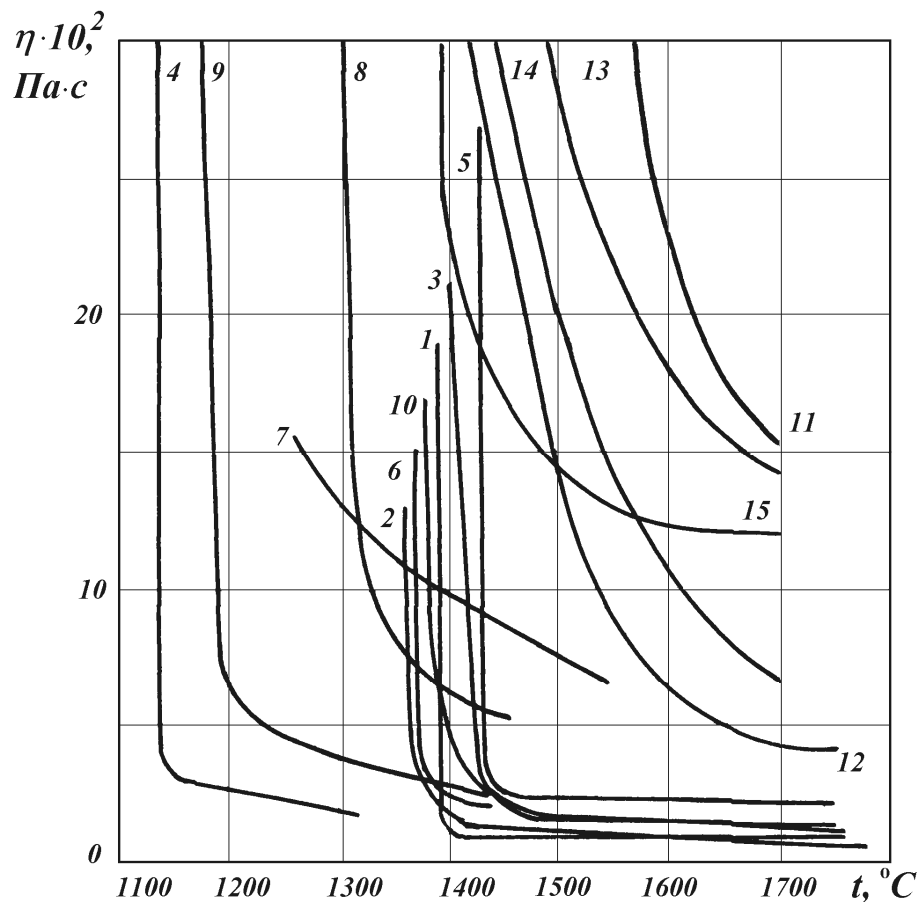


Рис. 1. Температурні залежності динамічної в'язкості (η) розплавів флюсів електрошлакового переплаву. Нумерація й склади – табл. 1.

Склади флюсів, політерми в'язкості яких зображено на рис. 1, представлені в табл. 1. З метою подальшого розширення відомостей про особливості в'язкісної течії флюсів ЕШП у даній роботі вивчені температурні залежності

динамічної в'язкості розплавів флюсів марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25 і УД-5 в інтервалі температур їхнього ліквідусу до 1650...1730 °С.

Обрані флюси наплавляли із шихтових компонентів в електродуговій печі. Хімічний склад досліджених флюсів наведений у табл. 1 та табл. 2.

Таблиця 1

Склади флюсів

№ п/п	Марка флюсу	Вміст компонентів, мас. %				
		CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	АНФ-1	94,70	3,72	–	–	–
2	Типа АНФ-1	87,30	2,02	–	2,30	3,70
3	АНФ-3	92,90	3,60	–	1,90	1,30
4	АНФ-5	74,75	–	–	–	–
5	АНФ-6	59,38	4,75	–	34,83	1,04
6	АНФ-7	79,56	19,90	–	–	–
7	АНФ-8	–	–	–	–	–
8	АНФ-9	79,60	–	19,85	–	–
9	АНФ-29	42,10	26,80	0,80	16,50	12,10
10	АНФ-23	60,39	10,49	–	25,32	2,70
11	Типа АНФ-29	44,0	27,0	3,0	14,0	12,0
12	АН-291	12,60	24,30	16,25	45,62	0,90
13	Типа АН-292	–	–	–	–	–
14	АН-295	16,10	29,0	3,12	50,00	1,00
15	БР-1	33,00	33,0	–	–	33,0

Таблиця 2

Склади флюсів

№ п/п	Марка флюсу	Вміст компонентів, мас. %							
		CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	P
1	АНФ-7	75,9	20,80	–	Al ₂ O ₃	2,0	0,18	0,005	0,020
2	АНФ-13	54,4	16,60	–	–	6,5	0,16	0,005	0,020
3	АНФ-14	68,7	3,23	–	22,0	15,7	0,23	0,005	0,027
4	АНФ-25	39,0	12,50	12,5	12,5	4,5	–	–	–
5	АНФ-28	48,7	27,25	–	16,0	23,0	0,10	0,005	0,025
6	УД-5	–	53,23	4,0	1,6	28,0	0,11	0,005	0,011

Методика експерименту. Виміри в'язкості флюсових розплавів проводили в проточній атмосфері аргону за допомогою вдосконаленого резонансного вібраційного методу, принципові основи якого розроблені раніше. Для зниження погрішності методу до (3...5 % при вимірі малих значень η (менш

0,04 Па·с) віскозиметр був перебудований на амплітудно-амплітудний режим роботи [4]. У дослідях застосовували тиглі з молібдену із внутрішнім діаметром 20 мм і висотою 40 мм. Робочий зонд віскозиметра являв собою молібденову пластинку товщиною 0,2 мм і розмірами 5 × 15 мм, занурену в розплав на глибину 20 мм. Виміри в'язкості проводили спочатку в режимі охолодження, а потім у режимі нагрівання з темпом зміни температури в 3...5 °С/хв. Дані обох серій дослідів добре відтворювалися, при обробці результатів вимірів вони усереднювались.

Результати та їх обговорення. Оскільки в якості первинних даних при роботі з обраним типом віскозиметра визначаються значення $\eta \cdot \rho$ (ρ – щільність розплаву), то для обчислення значень в'язкості флюсу необхідно мати у своєму розпорядженні значення його щільності для всіх досліджуваних температур. Із цією метою виявилось необхідним систематизувати нечисленні, наявні в літературі відомості по щільності досліджених і близьких до досліджених розплавів. Узагальнення й обробка дозволила із задовільною точністю розрахувати значення ρ обраних флюсів для всіх досліджених температур.

Отримані в такий спосіб величини ρ для температур 1200...1700 °С показані в табл. 3. Дослідні дані по температурних залежностях динамічної в'язкості досліджених флюсів зведені у координатах $h - t$.

Таблиця 3

Щільності дослідних розплавів (ρ) для різних температур

№ п/п	Марка флюсу	Значення ρ , г/см ³ для температур (°С)					
		1200	1300	1400	1500	1600	1700
1	АНФ-7	–	–	2,680	2,580	2,480	2,380
2	АНФ-13	–	–	2,650	2,610	2,570	2,530
3	АНФ-14	–	2,720	2,680	2,640	2,600	2,560
4	АНФ-25	2,715	2,690	2,665	2,640	2,615	2,590
5	АНФ-28	2,870	2,790	2,710	2,630	2,550	2,470
6	УД-5	–	2,955	2,905	2,650	2,800	–

Побудова залежностей рис. 2 у координатах $\ln h - 1/T$ дозволяє визначити температури ліквідусу (t_l) обраних флюсів (по низькотемпературних різких зламах на відповідних графіках) і енергії активації процесів їхньої в'язкої течії (E_η), для температурних інтервалів, у яких спостерігається порівняно інтенсивний спад в'язкості. Зазначеним способом величини t_l з погрішністю $\pm 10...15$ °С і E_η з погрішністю $\pm 5...10$ % представлені в табл. 4.

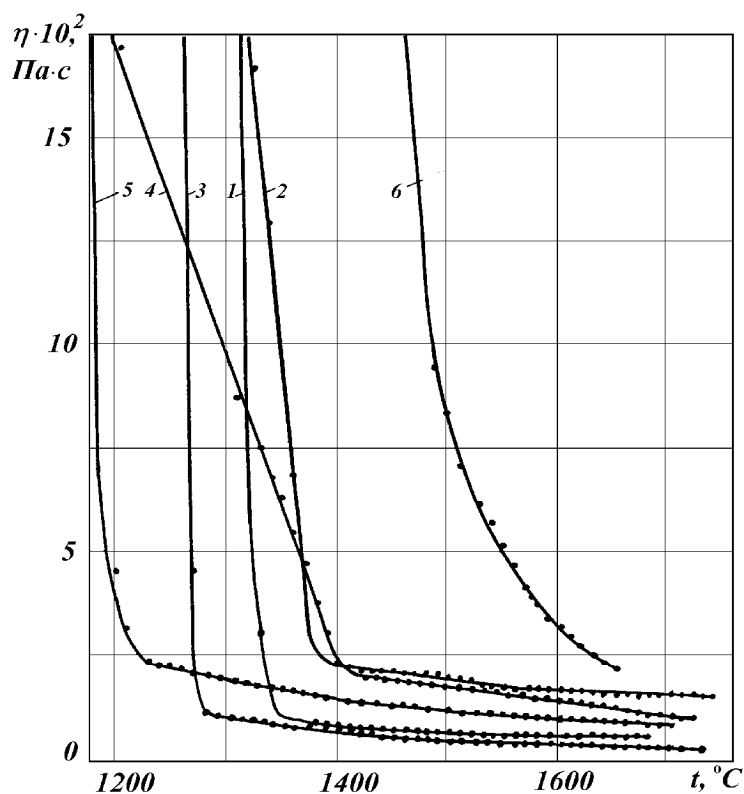


Рис. 2. Політерми в'язкості досліджених розплавів флюсів:
1 – АНФ-7; 2 – АНФ-13; 3 – АНФ-14; 4 – АНФ-25; 5 – АНФ-28; 6 – УД-5

Таблица 4

Температури ліквідусу ($t_{л}$) і енергії активації в'язкої течії (E_{η}) для дослідженої групи флюсів

№ п/п	Марка флюсу	$t_{л}$, °C	Значення E_{η} , кДж/моль
1	АНФ-7	1340 ± 15	34 ± 3
2	АНФ-13	1340 ± 10	112 ± 10
3	АНФ-14	1270 ± 10	87 ± 6
4	АНФ-25	1420 ± 10	35 ± 4
5	АНФ-28	1240 ± 10	55 ± 3
6	УД-5	1340 ± 15	253 ± 12

Із отриманих результатів (рис. 2) видно, що з досліджених флюсів найбільшу в'язкість при температурах вище 1600 °C має флюс марки УД-5, а найменшу – флюси АНФ-14 і АНФ-7. Цей факт свідчить про визначальний вплив концентрації флюориту (CaF_2) на в'язкість флюсів в інтервалі робочих температур процесу переплаву. В обраній групі флюсів флюс марки УД-5 зовсім не містить у своєму складі флюориту, а вміст останнього у флюсах АНФ-14 і АНФ-7 виявляється найбільш високим (відповідно 68,7 і

75,9 мас. %). Відзначена обставина підтверджується й зіставленням в'язкості досліджених флюсів, що містять флюорит (АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25 і АНФ-28). З них мінімальну концентрацію CaF_2 (39,0 мас. %) і максимальну в'язкість має флюс марки АНФ-25. З іншого боку, отримані експериментальні дані свідчать про відсутність прямого зв'язку температур ліквідусу досліджених флюсів і енергії активації їхньої в'язкої течії з вмістом у них фториду кальцію (табл. 2 і табл. 4). Значення $t_{\text{л}}$ виявляються порівняно низькими у флюсів АНФ-28 і АНФ-14 (1240 і 1270 °С відповідно) і відносно високими – в АНФ-25 (1420 °С) і АНФ-13 (1380 °С). Величина E_{η} максимальна для флюсу марки УД-5 ($253,0 \pm 12,0$ кДж/моль).

Значні величини E_{η} також для флюсів АНФ-13 і АНФ-14 (відповідно $112,0 \pm 10,0$ і $87,0 \pm 6,0$ кДж/моль), а енергії активації в'язкої течії розплавів флюсів АНФ-7 і АНФ-25 досить малі ($34,0 \pm 3,0$ і $35,0 \pm 4,0$ кДж/моль). Загалом, слід зазначити, що динамічна в'язкість всіх досліджених у роботі флюсів в інтервалі 1600...1750 °С, яка представляє інтерес для технології переплаву досить низка (менш 0,03 Па·с) і виявляється приблизно на порядок менше величини в'язкості таких флюсів як АН-29, АН-292 і БР-1 при тих же температурах (рис. 1 і рис. 2).

Аналізуючи дані, які приведені на рис. 1, з результатами, наведеними на рис. 2, можна бачити, що значення в'язкості для застосовуваних в ЕШП флюсових розплавів при робочих температурах процесу змінюються у винятково широких межах.

Так, наприклад, при 1700 °С значення в'язкості (для АНФ-1 і АН-29) відрізняються майже на два порядки величини (від 0,002 Па·с для флюсу марки АНФ-1 до 0,155 Па·с для АН-29). Велика кількість флюсових розплавів навіть в інтервалі 1600...1700 °С виявляються настільки перегрітими й структурно разупорядкованими, що енергія активації їхньої в'язкої течії за абсолютними величинами наближається до нуля, а температурні залежності їхньої в'язкості на відповідних ділянках політерм є практично горизонтальними лініями.

Узагальнюючи відомі літературні і отримані в дійсному дослідженні дані по динамічній в'язкості флюсових розплавів, а також беручи до уваги значення їхньої динамічної в'язкості в області робочих температур процесу ЕШП сталей (1700 °С і більше), можливо підрозділити всі електрошлакові флюси на три основних типи:

I тип – флюси з підвищеною в'язкістю (більше 0,10 Па·с при 1700 °С;

II тип – флюси з нормальною в'язкістю (у межах 0,01...0,10 Па·с при 1700 °С;

III тип – флюси зі зниженою в'язкістю (менш 0,01 Па·с при 1700 °С.

Із числа розглянутих до флюсів першого типу можуть бути віднесені флюси марок БР-1, АН-292 і АН-29. Цим флюсам відповідають не тільки максимальні в'язкості 0,120...0,155 Па·с для 1700 °С, але й найвищі температури ліквідусу (у межах 1400...1550 °С). У число флюсів II типу можуть бути включені флюси наступних марок: АНФ-8, АНФ-9, АНФ-13, АНФ-25, АН-291 і АН-295, УД-5. Температури ліквідусу зазначених флюсів в основному охоплюються областю від 1350 до 1400 °С. До флюсів III типу відповідно до пропонованої класифікації, можливо, віднести флюси марок АНФ-1, АНФ-3, АНФ-5, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-14, АНФ-23, АНФ-28, АНФ-29. Температури ліквідусу цих флюсів перебувають у досить широкій області температур: від 1150 до 1450 °С. Наведена класифікація електрошлакових флюсів дозволить обґрунтовано підійти до варіювання їхніх складів при рішенні різних технологічних завдань і до вибору напрямків експериментальних розробок нових флюсів зі зниженою проникністю водню. Запропонована класифікація може бути розвинена шляхом подальшої деталізації її з обліком і інших технологічно важливих властивостей флюсів (наприклад, шляхом введення додатково-

го розмежування їх по температурах ліквідусу, по електропровідності й т.д.).

Вплив добавок. З метою пошуку ефективних добавок до розплавів стандартних флюсів вивчено вплив LiF на динамічну в'язкість розплаву на основі флюсів АНФ-1 і АНФ-28. Фторид літію додавали до обраних флюсів для забезпечення його концентрації в розплаві рівної 5, 10 і 15 мас. %.

З рис. 3 видно, що зазначені добавки LiF немонотонно впливають на динамічну в'язкість розплавів. Так для флюсу марки АНФ-1 в області робочих температур процесу пе-

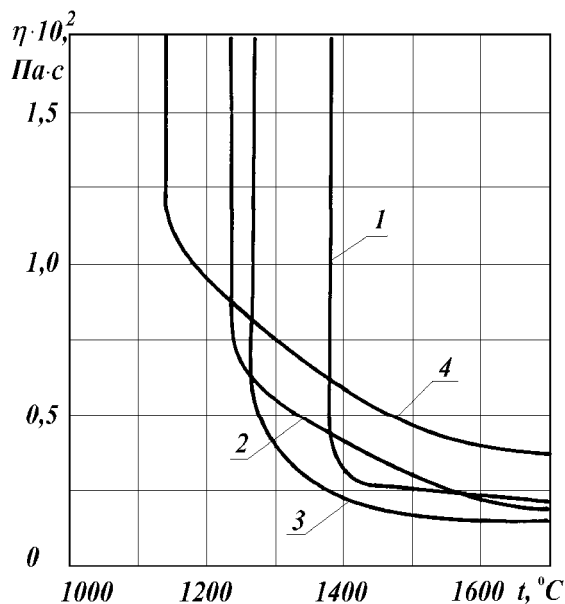


Рис. 3. Політерми в'язкості (η) розплавів на основі флюсу марки АНФ-1 при різних концентраціях LiF:

1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %;
4 – 15 мас. %

реплаву сталей (вище 1600 °С) добавка фториду літію в 5 мас. % практично не позначається на в'язкості розплаву. Добавка 10 мас. % уже значно знижує в'язкість флюсу, а добавка 15 мас. % її різко підвищує.

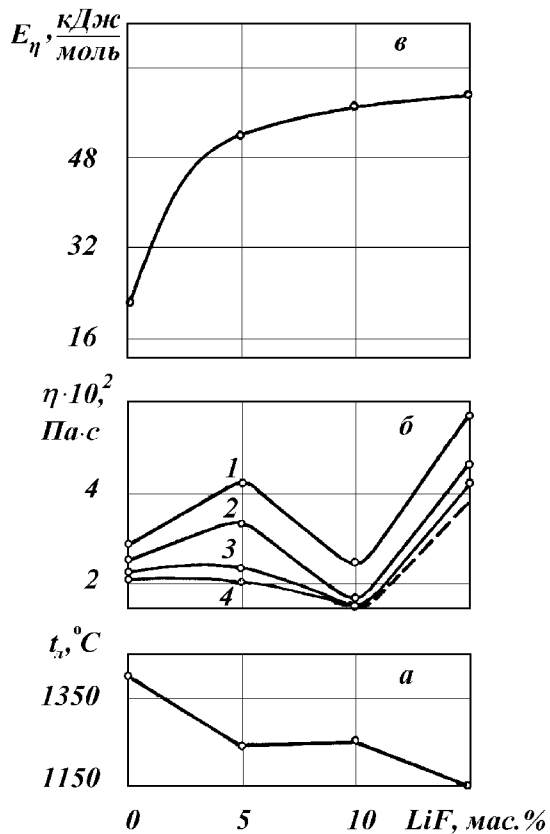


Рис. 4. Вплив добавок LiF до стандартного флюсу АНФ-1 на:
 а – температуру ліквідусу; б – в'язкість;
 в – енергію активації в'язкої течії розплаву до $40,0 \pm 3$ кДж/моль.

Крім цього вивчено вплив добавок LiF на динамічну в'язкість всіх вищевказаних фторидно-оксидних флюсів, а також добавок до них LiCl, Y_2O_3 CeF_3 і $CaCl_2$.

В загальному ж, аналізуючи дослідні дані, можливо укласти, що інтервал найбільш ефективних добавок до флюсів досліджених марок становить 5...10 мас. %.

Останні знижують динамічну в'язкість розплаву (в області робочих температур ЕПШ) на основі флюсу АНФ-1 приблизно в 2 рази, а на основі флюсу АНФ-28 – приблизно в 1,5 рази.

Дані рис. 4 свідчать про те, що добавки фториду літію більшою мірою знижують температуру ліквідусу флюсу АНФ-1: при 15 мас. % LiF $t_{л} = 1140$ °С, тоді як для чистого АНФ-1 $t_{л} = 1380$ °С.

Із введенням у флюс АНФ-1 фториду літію енергія активації в'язкої течії відповідного розплаву монотонно підвищується.

Вона становить величину $25,0 \pm 2,0$ кДж/моль для вихідного флюсу й $63,0 \pm 5,0$ кДж/моль для флюсу з концентрацією LiF 15 мас. %.

Як бачимо із рис. 5 і рис. 6 введення LiF істотно знижує величини $t_{л}$ і E_{η} флюсів на основі АНФ-28. За впливом на $t_{л}$ найбільш ефективною виявляється добавка 10 мас. % LiF (для цього варіанта $t_{л}$ знижується з 1200 до 1100 °С), а на E_{η} – добавка 15 мас. % LiF, що знижує її з $54,0 \pm 4$

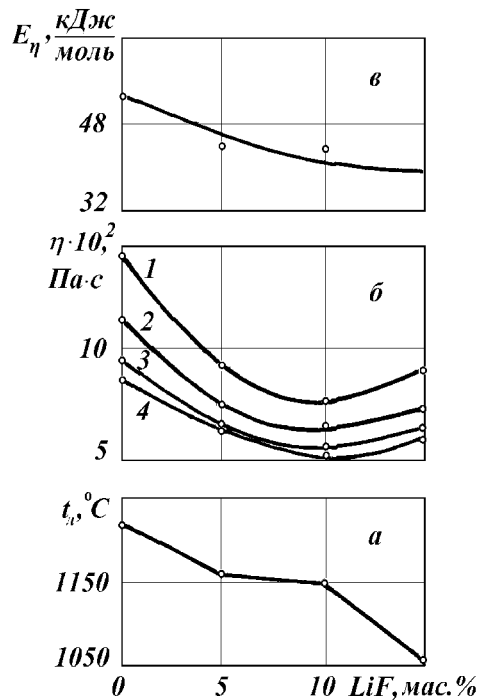


Рис. 5. Вплив добавок LiF до стандартного флюсу АНФ-28 на:
 а – температуру ліквідусу;
 б – в'язкість;
 в – енергію активації в'язкої течії розплаву

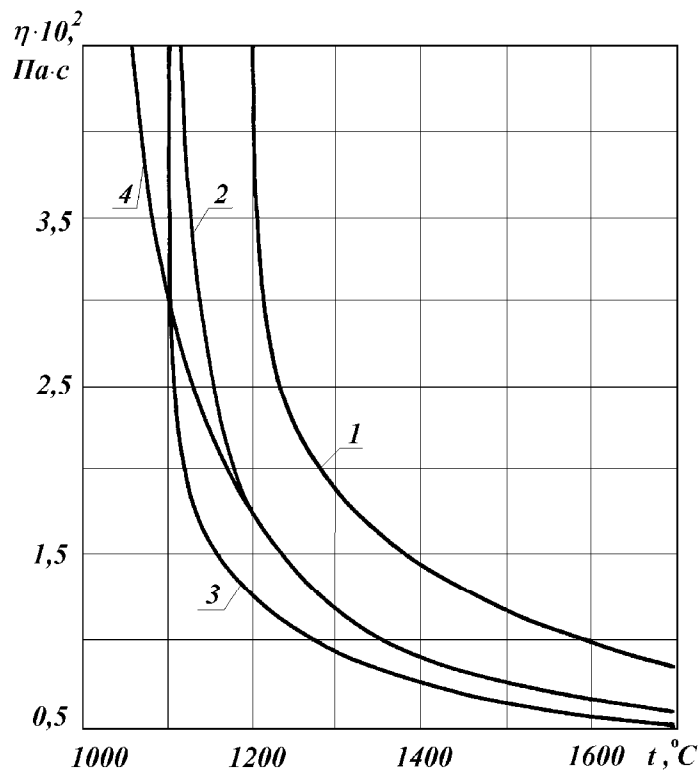


Рис. 6. Політерми в'язкості (η) розплавів на основі флюсу марки АНФ-28 при різних концентраціях LiF:
 1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %;
 4 – 15 мас. %

Висновки.

За допомогою вдосконаленого вібраційного резонансного віскозиметра досліджені політерми динамічної в'язкості флюсів ЕШП марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25, АНФ-28 і УД-5 у широкому інтервалі температур.

По отриманим політермам визначені також температури ліквідусу досліджених флюсів і енергії активації їхньої в'язкої течії. Установлено, що на в'язкість досліджених флюсових розплавів основний вплив робить зміст у них фториду кальцію.

Показано, що значення динамічної в'язкості різних флюсів залежно від їхнього складу навіть при 1700 °С змінюється майже на два порядки величини.

Установлено, що добавки LiF, LiCl, Y_2O_3 , CeF_3 і $CaCl_2$ в межах від 5 до 10 мас. % істотно знижують температури ліквідусу флюсів АНФ-1 і АНФ-28, а також значно знижують їхню динамічну в'язкість.

Список літератури: 1. Романов О.Н. Динамическая вязкость расплавов флюсов ЭШП / О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, В.Г. Скрябин / Изв. Вузов. Сер.Черная металлургия. – 1996. – № 5. – С. 18 – 23. 2. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: моногрфия / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем.] – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 3. Белов Б.Ф. Исследование температурных зависимостей вязкости флюсов электрошлакового переплава / [Б.Ф. Белов, В.Л. Мизецкий, И.А. Новохатский и др.] // Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. – 1975. – Вып. 20. – С. 20 – 25. 4. Скрябин В.Г. Вибрационный вискозиметр для оксидных расплавов / В.Г.Скрябин, И.А. Новохатский // Жур. физ. хим. – 1972. – Т. 46. – № 3. – С. 874 – 877.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 541.118+542.63+669.187

В.В. БРЕМ, канд. хім. наук, **В.Я. КОЖУХАР**, докт. техн. наук,
І.В. ДМИТРЕНКО, ОНПУ, м. Одеса

ПРОНИКНІСТЬ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ РІЗНИХ СИСТЕМ

Для вибору оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів вивчено вплив різних добавок у комбінаціях фторидних, хлоридних і оксидних сполук сильних гідридоутворюючих елементів на проникність водню. За результатами досліджень обрані оптимальні склади фторидно-оксидних флюсів для кожної конкретної марки сталі.

To select the optimal formulations fluoride-oxide fluxes studied the effect of various additives in combinations of fluoride, chloride and oxide compounds of strong hydride forming elements (Li, Ce й Y) on the permeability of hydrogen. According to the research selected the optimum composition of fluoride-oxide fluxes for each grade of steel.

Вступ. Аналіз всієї сукупності наявних у розглянутій області відомостей дозволяє зробити висновок, що проникність водню у флюсових розплавах, які використовуються для переплаву, виявляється порівняно високою. Внаслідок чого відкритий процес переплаву не забезпечує необхідного захисту металу, що переплавляється від водню. Нами проведено спочатку систематичне дослідження проникності водню ряду найбільше широко застосовуваних у промисловості стандартних флюсів ЭШП [1], а потім з урахуванням отриманих результатів розпочата спроба пошуку нових флюсових композицій, що забезпечують ефективний захист від водню сталей, які переплавляються.

Методи оцінки експерименту. Наводененість переплавленого металу оцінювалася за результатами дослідних плавок ЕШП кількома кількісними характеристиками. Перша з них – наводененість переплавляемого металу $\Delta[\text{H}]$ – являє собою різницю між вихідним вмістом водню у витратному електроді $[\text{H}]_{\text{висх}}$ та значенням концентрації його в готовому злитку $[\text{H}]_{\text{кін}}$:

$$\Delta[\text{H}] = [\text{H}]_{\text{кін}} - [\text{H}]_{\text{висх}}. \quad (1)$$

Із залученням закономірностей [1], можливо показати, що величина $\Delta[\text{H}]$ при цьому виявляється пропорційною водневій проникності шлакового розплаву. Параметр $\Delta[\text{H}]$, визначений за допомогою рівняння (1) для різних флюсів дозволяє при ідентичних технологічних параметрах плавок безпосередньо судити про вплив флюсу на наводененість переплавленого металу. Однак, дослідні значення $\Delta[\text{H}]$ можуть мати різні знаки, що утрудняє їхнє кількісне зіставлення. Для одержання безрозмірних величин, що характеризують відносну наводененість металу (при заданих умовах проведення плавок), доцільно використовувати й інше співвідношення:

$$Q_{\text{H}} = ([\text{H}]_{\text{висх}} + \Delta[\text{H}]) / [\text{H}]_{\text{висх}}, \quad (2)$$

де Q_{H} – показник наводененості переплавленого металу.

Розраховані за формулою (2) значення Q_{H} завжди виявляються позитивними. У тому випадку, коли вміст водню в процесі переплаву зростає, величина $Q_{\text{H}} > 1$, у протилежному випадку $Q_{\text{H}} < 1$. Для тих рідких випадків, коли в процесі ЕШП не відбувається зміна величини $[\text{H}]$ металу, $Q_{\text{H}} = 1$.

Для зіставлення результатів дослідних плавок, що проводились в різні пори року та при різній вологості цехової атмосфери, їх можна представити у вигляді наведеного показника наводененості металу Q°_{H} . Він визначається з урахуванням рівняння (3) із співвідношення:

$$Q^{\circ}_{\text{H}} = Q_{\text{H}} \cdot (P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2\text{O}})^{0.5}, \quad (3)$$

у якому Q_{H} – показник наводененості переплавленого металу; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск парів води в процесі плавки; $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск парів води при прийнятих стандартних умовах: 50 % вологість при 25 °С ($1,58 \cdot 10^3$ Па).

Проведення експерименту і результати обговорення. Для обраних умов експериментування визначені значення $\Delta[H]$, Q_H і Q°_H за рівняннями (1) – (3) як для стандартних флюсів, так і для дослідних. Вологість цехової атмосфери при проведенні цих плавок визначалася за допомогою лабораторного психрометра. Різні значення фактичних P_{H_2O} були обумовлені добовими й сезонними коливаннями вологості атмосферного повітря [2].

Розробка нових складів флюсів проводилася на основі широко застосовуваних у металургії компонентів: CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 і SiO_2 . Для зниження ж їх проникності воднем й зменшення флокочутливості конструкційних сталей, що переплавляються, досліджувалася ефективність введення в них оптимальних добавок фторидів, хлоридів і оксидів деяких гідридуотворюючих елементів (Ca, Li і Ce). Методика проведення дослідних плавок залишалася стандартною. Усього було проведено 30 паралельних плавок. Основна увага була приділена дослідженню наводненості сталі під флюсовими розплавами двох систем: $CaF_2 - CaO - SiO_2$ і $CaO - SiO_2$ з добавками до них LiF , $CaCl_2$, Li_2O . Отримані результати для переплаву сталі 08X18H10T з застосуванням флюсів системи $CaF_2 - CaO - SiO_2$ представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати плавок при переплаві сталі 08X18H10T під флюсами системи $CaF_2 - CaO - SiO_2$

Хімічний склад флюсу, мас %					Середнє значення Q°_H
CaF_2	CaO	SiO_2	$CaCl_2$	LiF	
33,0	33,0	33,0	–	–	1,05
40,0	20,0	15,0	–	15,0	1,40
15,0	35,0	25,0	15,0	15,0	1,24
35,0	25,0	25,0	–	15,0	1,18
40,0	25,0	25,0	–	10,0	1,13
45,0	25,0	25,0	–	5,0	1,14
40,0	10,0	25,0	15,0	10,0	0,93

Добавками до цих флюсів на основі цієї системи застосовані $CaCl_2$ (15 мас. %) і LiF (від 5 до 15 мас. %). Еталонним флюсом у розглянутій групі дослідів обраний флюс з рівним вмістом (по 33,3 мас. %) всіх трьох компонентів системи. Для нього величина $Q^{\circ}_H = 1,05$. Найкращим флюсом з дослідженого набору виявився флюс складу: 40 % – CaF_2 , 10% – CaO , 25% – SiO_2 , 15 % – $CaCl_2$, 10 % – LiF , який забезпечує в плавках істотну дегазацію металу ($Q^{\circ}_H = 0,93$).

Для оцінки впливу складу флюсу на проникність водню у системі флюс-метал обрано його характеристику – основність. Це важлива металургійна характеристика, що має великий вплив на процеси гідратації флюсу й на окислювально-відновні процеси на гетерогенній границі розділу фаз метал-шлаки.

У зв'язку з цим вирішувалося завдання порівняльного аналізу виражень основності від B до B_9 [3] і оцінки впливу різних компонентів флюсу і їхніх співвідношень на проникність водню (вміст у мас. %):

$$B = [(CaO)+(MgO)]/[(SiO_2)+0,5(Al_2O_3)];$$

$$B_1 = (CaO)+(MgO)+(BaO)+(Na_2O)+(K_2O)+(CaF_2)+0,5(MnO)+(FeO)]/[(SiO_2)+0,5(Al_2O_3)+(TiO_2)+(ZrO_2)];$$

$$B_2 = [(CaO)+(MgO)+(MnO)+(K_2O)+(Na_2O)]/[(SiO_2)+(TiO_2)+(ZrO_2)+(Al_2O_3)];$$

$$B_3 = [0,108(CaO)+0,068(MnO)+0,07(MgO)]/[(0,105(SiO_2)+0,000196(Al_2O_3)];$$

$$B_4 = [(0,0179(CaO)+0,025(MgO)+0,0141(MnO)]/[1,0+(0,0141(MnO)/0,0167 \cdot (SiO_2)];$$

$$B_5 = [(CaO)+(MgO)+(CaF_2)]/[(SiO_2)+0,5(Al_2O_3)];$$

$$B_6 = [(CaO)+(MgO)+(MnO)+(FeO)+(Na_2O)+(K_2O)]/[(SiO_2)+0,79(TiO_2)];$$

$$B_7 = [(CaO)+0,5(MgO)+0,37(MnO)+0,26(FeO)]/0,0167(SiO_2);$$

$$B_8 = [0,018(CaO)+0,015(MgO)+0,06(CaF_2)]/[0,017(SiO_2)+0,005(Al_2O_3)];$$

$$B_9 = [0,018(CaO)+0,015(MgO)+0,006(CaF_2)+0,014(Na_2O)+(K_2O)+0,007 \cdot (MnO)+(FeO)]/[0,017(SiO_2)+0,005(Al_2O_3)+(TiO_2)+(ZrO_2)].$$

Із одержаних результатів видно, що величина Q°_H виявляє виражену екстремальну (з мінімумом) залежність від B і виявляється практично нечутливою до основностей, розрахованих за формулами від B_1 до B_9 . У зв'язку із зазначеною обставиною встановлено, що найбільш інформативним є зв'язок Q°_H з основністю флюсів.

Таким чином, основність флюсу поряд з концентраційними умовами дозволить регулювати реакції взаємодії між флюсом і металом на міжфазній границі в зоні плавлення витратного електрода.

При цьому рівень наводненості металу визначається швидкістю розвитку окислювально-відновних реакцій на міжфазних границях флюс-металева вана [4].

Розчинені у флюсах водневмісні гази H_2O й HF виступають як окислювачі стосовно легко окислювальних елементів сталей.

На основі розглянутих даних рекомендовані для практичного використання флюси системи $CaF_2 - CaO - SiO_2 - CaCl_2 - LiF$ зі вмістом $CaCl_2$ в

15 мас. %, LiF в 10 мас. % і з основністю в межах 0,3...0,4. Запропоновані для промислового освоєння флюси мають сприятливий комплекс основних технологічних і специфічних для процесів переплаву властивостей.

Експериментальні дані за особливостями поведження водню сталі 08X18H10T, яка переплавляється під флюсами, обрані основі системи CaO – SiO₂ з добавками до неї сполук: CaCl₂, LiF і Li₂O наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати плавки при переплаві сталі 08X18H10T під флюсами системи CaF₂ – CaO

Хімічний склад флюсу, мас %						Середнє значення Q ^o _H
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	CaCl ₂	LiF	
31,0	–	45,0	–	15,0	10,0	1,60
20,0	–	25,0	–	40,0	15,0	1,53
45,0	–	35,0	5,0	10,0	5,0	1,25
40,0	–	30,0	10,0	20,0	–	1,16
55,0	–	30,0	15,0	–	–	1,53
50,0	–	35,0	–	10,0	5,0	1,06
15,0	–	50,0	15,0	20,0	–	1,51
10,0	5,0	55,0	15,0	15,0	–	1,37
15,0	–	50,0	–	20,0	15,0	1,36
–	–	48,0	16,0	36,0	–	1,19
10,0	5,0	50,0	20,0	15,0	–	1,06
–	–	50,0	10,0	40,0	–	1,01

Одержані результати показали, що проникність водню визначається їх основністю. Максимальних значень величина Q^o_H досягає в інтервалі В від 0,6 до 0,8. Мінімальне значення проникності водню Q^o_H = 1,01) у розглянутій серії плавки має флюс 50 SiO₂ – 10 Li₂O – 40 CaCl₂. Однак його здатність зменшувати вміст сірки в металі виявилася надзвичайно низкою, що й визначає його технологічну неперспективність. Введення у флюси сполук гідридоутворюючих елементів (поряд з оптимальним співвідношенням в останніх основних компонентів) дало можливість стабільно забезпечувати наводеність металу, що переплавляється, на рівні, значно меншому порівняно з застосуванням для переплаву стандартних флюсів. З іншого боку, з урахуванням, виявленого нами механізму наводеності металу у результаті окислювально-відновних реакцій можна показати [4], що для процесів електрошлакового переплаву (ЕШП) у принципі, неможливо розробити такий флюс, що володів би зниженою проникністю водню при переплаві всіх типів марок сталей. Специфіка зазначеного механізму така, що величина Q^o_H, яку форма-

льно ми розглядаємо як проникність водню обраного флюсу для заданих умов плавки, виявляється залежною одночасно як від складу флюсу, так і від складу металу, що переплавляється. У зв'язку із цим експериментальний пошук нових складів флюсів, що володіють зниженою проникністю водню, необхідно чітко орієнтувати на конкретну марку переплавляємої сталі. У проведенні плавок використали стандартні флюси промислового виробництва, флюси дослідних складів наплавлялися в тиглі-ковші із шихтових компонентів. Для введення до складу флюсів оксиду літію застосовували Li_2CO_3 . Всі плавки проведені у варіанті відкритого ЕШП із рідким стартом.

Результати досліджень із використанням флюсів на основі системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з добавками LiF наведено в табл. 3. За показником Q°_H бачимо, що оптимальна концентрація фторида літію в цих флюсах дорівнює 10,0 мас. %. У загальному ж всі флюси зазначеної групи дослідів мають порівняно велику величину Q°_H (більше 1,27), а тому практичного інтересу (з погляду проблеми водню в ЕШП) вони не представляють.

Результатами виміру величини Q°_H для трьох флюсів, які не ввійшли в жодну з розглянутих вище систем, встановлено, що два з них забезпечують істотну дегазацію переплавленого металу ($Q^{\circ}_H = 0,94$). Характерною рисою флюсів цих варіантів є те, що в їхньому складі відсутні повністю оксидні сполуки. Перший з них складений лише із двох фторидів: по 50 мас. % CaF_2 і CeF_3 , другий – із фторидів кальцію, церію й літію з добавкою 20,0 мас. % CaCl_2 .

Таблиця 3

Результати плавок при переплаві сталі 08X18H10T під флюсами системи $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Хімічний склад флюсу, мас. %				Середнє значення Q°_H
CaF_2	Al_2O_3	SiO_2	LiF	
45,0	25,0	25,0	5,0	1,35
40,0	25,0	25,0	10,0	1,27
40,0	20,0	25,0	15,0	1,45

Загальним компонентом у всіх досліджених флюсах було обрано фторид кальцію. Узагальнюючи залежність параметра Q°_H для всіх досліджених флюсів (як стандартних, так і дослідних – стосовно до переплаву сталі (8X18H10T) від вмісту в них CaF_2 виявлено наступну закономірність: введення CaF_2 у флюси всіх систем до вмісту його в 25,0 мас. % супроводжується

ся значним зниженням проникності водню у флюсах (по параметру Q°_H приблизно з 1,4 до 1,15). Подальше підвищення концентрації фториду кальцію у флюсах на їхній параметр Q°_H практично не впливає. Таким чином можна зробити важливий практичний висновок з погляду забезпечення сприятливих воднезахисних властивостей фторидно-оксидних флюсів ЕШП: введення в них фториду кальцію менш 25,9 мас. % недоцільно.

З урахуванням розглянутої обставини вивчено проникність водню цілого ряду шлакових композицій на основі узагальненої системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CeF}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Y}_2\text{O}_3$ стосовно марок конструкційних флокеночутливих сталей, що представляють великий практичний інтерес: а саме до марок 40ХН і 15ХЗНМФ. Стандартом для порівняння в цій серії пошукових плавок ми користувались параметром Q°_H , отриманого для переплаву обраних марок сталей під тими стандартними флюсами, які застосовуються в цей час для їх ЕШП у промисловості. У всіх серіях плавок (як зі стандартними, так і дослідними флюсами) умови переплаву для даної марки сталі зберігалися ідентичними.

Результати експерименту для 25 паралельних плавок представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати плавки при переплаві сталі 08Х18Н10Т під флюсами дослідних систем

	Хімічний склад флюсу, мас %										Середнє значення Q°_H
	CaF_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaCl_2	LiCl	CeF_3	Li_2O	Y_2O_3	
40ХН	40,0	10,0	–	–	25,0	15,0	10,0	–	–	–	1,73
	40,0	10,0	–	10,0	15,0	10,0	–	15,0	–	–	2,08
	50,0	–	–	–	–	–	–	50,0	–	–	2,16
	–	48	–	–	36,0	16,0	–	–	–	–	1,74
	35,0	25,0	5,0	20,0	5,0	5,0	5,0	–	–	–	1,96
15ХЗН МФА	30,0	5,0	–	15,0	–	–	–	50,0	–	–	1,45
	50,0	10,0	–	10,0	20,0	10,0	–	–	–	–	1,48
	5,0	40,0	–	35,0	–	–	10,0	–	–	–	1,54
	5,0	40,0	–	5,0	30,0	–	–	10,0	–	10,0	2,05
	15,0	40,0	–	40,0	5,0	–	–	–	–	–	2,07
	55,0	–	–	25,0	–	–	–	–	–	20,0	2,22
	50,0	–	–	–	–	–	–	50,0	–	–	2,36
	15,0	40,0	–	10,0	35,0	–	–	–	–	–	2,63
	35,0	25,0	5,0	20,0	5,0	5,0	5,0	–	–	–	2,85
10,0	35,0	–	5,0	30,0	–	–	20,0	–	–	3,23	

Аналіз результатів дослідження наводненості металу при застосуванні ряду дослідних флюсів (здебільшого вперше застосованих для переплаву) свідчать про те, що більшість випробуваних дослідних флюсів, які містять у своєму складі різні сполуки гідридоутворюючих елементів, забезпечують істотно більш низьку додаткову наводненість конструкційних сталей після переплаву, у порівнянні з таким переплавом на стандартних флюсах.

При цьому найкращі результати отримані для сталей марки 40ХН, переплав якої на всіх досліджених складах флюсів супроводжується значним зниженням водню в металі в порівнянні з контрольними плавками (на стандартних флюсах).

Так, наприклад, дослідний флюс $40 \text{ CaF}_2 - 10 \text{ CaO} - 25 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ CaCl}_2 - 10 \text{ LiCl}$ забезпечує для сталі 40ХН $Q^\circ_{\text{H}} = 1,73$, у той час як для стандартних флюсів величини цього параметра перебувають у межах 2,72...3,44.

Разом з тим слід зазначити, що для переплаву сталі марки 15ХЗНМФ деякі дослідні флюси виявилися з величинами Q°_{H} , які перебувають приблизно в тих же межах (2,07...3,23), що й такі для стандартних флюсів (2,07...3,46).

Ця обставина вказує на те, що природа й тип сполук гідридоутворюючих елементів, їхні різні комбінації й кількісні співвідношення мають потребу в спеціальній оптимізації для кожної конкретної шлакової композиції, складеної на основі її основних компонентів (CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 і SiO_2), у сполученні з конкретною маркою сталі.

Тому подальша (більш детальна) оптимізація складів досліджених нами флюсових систем дозволить розробити нові флюси ЕШП із більш високими, ніж у розроблених до теперішнього часу, воднезахисними властивостями.

Висновок.

При переплаві сталі марки 08Х18Н10Т знайдено, що для даної марки сталі величина Q°_{H} залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом з максимумом Q°_{H} при основності в межах 1,5...1,7. Стосовно до ЕШП сталі 08Х18Н10Т досліджені воднезахисні властивості деяких дослідних флюсів, обраних головним чином на основі систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ і $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Показано, що для забезпечення задовільних воднезахисних властивостей фторидно-оксидних флюсів зниження в них вмісту CaF_2 нижче 25 % недоцільно.

Знайдено два оригінальних флюсових склади, що забезпечують зниження значення Q_{H}° у порівнянні із кращими стандартними флюсами.

Для конструкційних сталей 40ХН, 15ХЗНМФ визначені величини Q_{H}° в умовах переплаву їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ із додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних і оксидних сполук порівняно з розповсюдженими сильними гідридоутворюючими елементами (Li, Ce й Y).

Встановлено, що для обраних сталей воднезахисні властивості стандартних флюсів незадовільні (величини Q_{H}° перебувають у межах 1,95...3,46). Знайдено, що оптимальні сполучення основних компонентів флюсу й добавок сполук гідридоутворюючих елементів, що вводять у нього, дозволяє знизити величини Q_{H}° до значень істотно менших 1,5.

З отриманих матеріалів деякі дослідні склади флюсів рекомендовані для практичного використання в процесах електрошлакового переплава досліджених конструкційних сталей.

Список літератури: 1. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: монография / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем]. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. Потанов Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей: монография / Н.Н. Потанов. – М.: Машиностроение, 1979. – 168 с. 4. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Т.В. БОЙКО, канд. техн. наук, НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА НА ОСНОВЕ ИНДЕКСНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

В статті розглянуто особливості отримання кількісних оцінок екологічного ризику на основі розробки системи індексів, які відповідають етапу проектування техногенного об'єкта. Представлений приклад доводить можливість використання розробленого алгоритму трансформації отриманих індексних оцінок у імовірнісні.

In the article the features of receipt of quantitative estimations of ecological risk are considered on the basis of development of the system of indexes which answer the stage of planning of technical object. The presented example is proved by possibility of the use of the developed algorithm of transformation of the got index estimations in probabilistic.

Введение.

Стратегия устойчивого развития общества предполагает оценку безопасности промышленных предприятий с целью предотвращения возможных аварий и минимизации вреда для окружающей природной среды и человека в случае их возникновения.

Значительное место в проблеме обеспечения промышленной и экологической безопасности занимает оценка безопасности.

Для этого используются количественные показатели, которые предоставляют возможность проводить обоснованный анализ и принимать решение относительно техногенной безопасности промышленного объекта.

Риск, в общем случае, определяется как многомерный вектор, или, многокомпонентный фактор, включающий в себя несколько показателей, которые оценивают категории и вероятности последствий [1].

Экологический риск, в свою очередь, является оценкой нарушения динамического равновесия в экологических системах, которое приводит к изменению параметров характеристик их абиотических и биотических составляющих в результате природных процессов или техногенной деятельности.

Определение экологического риска включает функционально связанные части такие, как информационный ресурс и возможность сопоставления с оценками, полученными другими способами.

Поскольку экологический риск своим происхождением обязан хозяйст-

венной деятельности человека, то он напрямую связан с условиями функционирования и состоянием техногенных объектов.

Учитывая особенности жизненного цикла техногенного объекта принципиальное значение имеет этап, на котором он находится: проектирование; регламентная эксплуатация; аварийная ситуация; утилизация.

При этом необходимо выделять следующие этапы формирования количественных оценок экологических рисков: определение структуры экологического риска; формирование эталонов состояния природной среды; составление системы количественных показателей; разработка формы агрегированной информации для принятия управленческих решений; формирование алгоритмов трансформации полученной количественной оценки в другие системы показателей.

Непосредственно количественный показатель определяется методом, который выбирается для применения.

Для решения этих проблем используют методы математической статистики, теории вероятности, экспертные системы, индексные показатели, методы и модели искусственного интеллекта.

Определяющим является то, какая исходная информация имеется (количественная или качественная), и какая неопределенность ей присуща.

Преимуществами индексных методов являются использования безразмерных индексных оценок, которые значительно упрощает использование таких методов и уменьшает сложность вычислений.

Использование индексного подхода позволяет оценивать вклад того или другого аспекта деятельности предприятия в опасное влияние на окружающую среду в целом или по отдельным компонентам природной окружающей среды [2 – 5].

Алгоритм применения индексного метода для оценки экологического риска при проектировании объекта. Если рассматривать индекс не как цель расчета показателей, а меру отклонения от уровня, принятого за эталон (или базовый), то можно получить довольно стройную систему количественных оценок [2 – 5].

Основой системы количественных оценок были приняты индексы.

Так на этапе проектирования основной концепцией, реализуемой на практике, является ОВОС (оценка воздействий на окружающую среду).

Как показано в [3] структура экологического риска при проектировании объектов хозяйственной деятельности включает: оценку риска планируемой деятельности относительно природной среды; оценку риска относительно здоровья человека; оценку социального риска.

При оценке риска планируемой деятельности относительно природной среды использовался принцип формирования эталонов состояния в соответствии с действующими нормативами.

Следует отметить, что по уровню опасности различают: неприемлемый – уровень риска $> 10^{-6}$; приемлемый – $10^{-6} \geq \text{уровень риска} \geq 10^{-8}$; безусловно приемлемый – уровень риска $< 10^{-8}$ [1].

Можно предложить следующую последовательность системы количественных оценок для принятия решения о приемлемости проекта и управлением безопасностью как завершающую стадию ОВОС, обоснованную в работах [2 – 4].

Практика настоящего относительно проведения оценки влияния техногенного объекта на окружающую среду – это определение интегральных показателей, таких как: кратность превышения показателей загрязнения атмосферы к нормативному значению; индекс загрязнения вод; суммарный показатель загрязнения почвы.

По этим показателям определяется экологическая опасность объекта, который проектируется, но прогнозный уровень экологического риска остается неопределенным.

Нужно заметить, поскольку интегральные показатели чаще аддитивные функции, то индексным оценкам (комплексным показателям) присуща зависимость от выбранных единиц [3].

Удобным способом построения обобщенного критерия является функция желательности.

Функция желательности удобна тем, что имеет такие свойства как непрерывность, монотонность и гладкость.

В основе построения этой обобщенной функции заключается идея преобразования натуральных значений отдельных критериев (показателей) в безразмерную шкалу желательности или преимущества.

Ее назначение – установление соответствия субъективных оценок некоторым числовым отметкам единой шкалы желательности.

Шкала желательности имеет интервал от нуля до единицы.

Перерасчет отдельного показателя качества в функцию желательности выполняется по соответствующим зависимостям.

В расчетах функции желательности использовалась следующая зависимость:

$$d_j = e^{-(e^{-y_j})}, \quad (1)$$

где d_j – функция желательности для j -го индекса загрязнения окружающей природной среды; y_j – некоторая безразмерная величина, которая связана с особенностями техногенного объекта и определяется по формуле (2):

$$y_j = \frac{2 \cdot I_j - \left[\max\left(\frac{P_{fi}}{P_{ni}}\right) + \min\left(\frac{P_{fi}}{P_{ni}}\right) \right]}{\left[\max\left(\frac{P_{fi}}{P_{ni}}\right) - \min\left(\frac{P_{fi}}{P_{ni}}\right) \right]}, \quad (2)$$

где $I_j = F_j(P_{fi}/P_{ni})$ – значение индекса загрязнения j -го компонента окружающей природной среды, который определяется как функция F_j отношения фактического значения P_{fi} показателя i -го загрязняющего вещества (например, фактическое содержание оксида углерода в атмосфере) к нормативному значению P_{ni} (предельно допустимой концентрации).

Для установления связи индексов с уровнем экологического риска в вероятностном измерении, который определяется для объекта хозяйственной деятельности при проектировании, использовался регрессионный анализ, как показано в [3, 4], а именно, фактические значения рассчитывались по функциональной зависимости (3):

$$risk_i = a \cdot e^{b \cdot d_i}, \quad (3)$$

где определенные $a = 4,99 \cdot 10^{-6}$, $b = -7,557$.

На основе полученного значения принимается решение в приемлемости проектного решения по данному компоненту окружающей природной среды.

Определение экологического риска при проектировании процесса конверсии оксида углерода. При проектировании объектов в химической промышленности необходимо провести оценку возможного их влияния на окружающую природную среду.

Рассматривался процесс конверсии оксида углерода в агрегате с каталитической конверсией природного газа под давлением 2,0 МПа (по схеме: конвертор оксида углерода I ступени; испаритель; конвертор оксида углерода II ступени), для которого характерно присутствие оксидов углерода и метана как загрязнителей атмосферы.

Так, как показано в работе [5], для оценки экологической безопасности процесса использование различных методик [6, 7] дает различный результат, переход к безразмерной единой шкалы на основе функции желательности позволяет исключить противоречие, а применение выше представленного алгоритма позволяет получить и вероятностные оценки экологического риска.

Основные результаты представлены в таблице.

Таблица

Сопоставление результатов расчета при оценке экологического риска процесса конверсии оксида углерода

Исследуемый процесс, этап жизненного цикла	Результаты оценки по [6]	Результаты оценки по [7]
Конверсия оксида углерода, проектирование	Основные показатели	
	суммарный показатель загрязнения составляет 326,64; предельно допустимое загрязнение равно 100 кратность превышения равно 3,26	индекс загрязнения атмосферы составляет 4,99
	Степень опасности:	
	умеренно опасный объект	ниже среднего
	Уровень загрязнения:	
	Недопустимый	Не оценивается
Значение функции желательности на основе обобщенного показателя по формуле (1)	0,34	0,39
Оценка риска воздействия на атмосферу по формуле (3)	$3,821 \cdot 10^{-7}$ Уровень риска приемлемый	$2,619 \cdot 10^{-7}$ Уровень риска приемлемый

Исследуемый процесс по степени опасности и уровню риска относится к такому, к которому должны быть применены мероприятия, направленные на снижение концентраций загрязняющих веществ.

Выводы.

Анализ экологического риска как системы качественных и количественных показателей техногенного объекта, которая характеризует его влияние на компоненты окружающей среды, позволило применить индексные оценки как меру отклонения от эталона или нормы соответствующей характеристики.

Преимуществом применения индексов является наличие исходных данных, простота расчетов, а также возможность использования уже существующих методик с приведением к единой шкале и обеспечение достаточного уровня агрегирования информации для принятия решения, а также установление связи с показателями, полученными другими методами.

Разработанный алгоритм трансформации индексных оценок в вероятностные дает непротиворечивые результаты.

Список литературы: 1. Алымов, В.Т. Техногенный риск. Анализ и оценка / В.Т. Алымов, Н.П. Тарасова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 118 с. 2. Бойко Т.В. К вопросу определения рисков при оценке воздействий техногенных объектов на окружающую среду / Т.В. Бойко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. Технология неорганических и органических веществ и экология. – 2008. – № 4/6 (34) – С. 37 – 41. 3. Бойко Т.В. Кількісні показники оцінки техногенної безпеки об'єктів / Т.В. Бойко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. Информационные технологии. – 2009. – № 1/2 (37). – С. 14 – 17. 4. Бойко Т.В. Особливості використання метода «індекс-ризик» для оцінки техногенної безпеки об'єктів / Т.В. Бойко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. Информационные технологии. – 2009. – № 6/5 (42). – С. 44 – 47. 5. Статюха Г.А К вопросу оценки экологической безопасности объектов химической технологии при проектировании / Г.А. Статюха, Т.В. Бойко, А.А. Иццишина // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного університету (технічні науки). «Тематичний випуск. Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – 2008. – С. 121 – 124. 6. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 30 (v 0030282-00) від 23.02.2000): ДСП-201-97. – Офіц. вид. – К.: М-во охорони здоров'я України, 2000. – 104 с. 7. Руководство по контролю загрязнения атмосферы: РД 52.04.186-89. – М.: Госкомгидромет СССР. – 1991. – 683 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

А.Н. БУТЕНКО, канд. техн. наук, *А.А. ЮРЧЕНКО*, аспирант,
НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

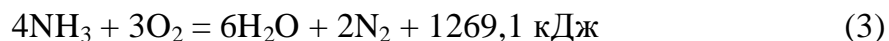
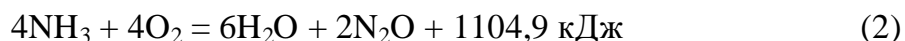
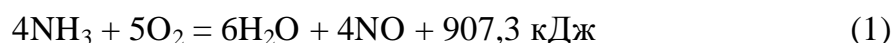
О КИНЕТИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ПАРАМЕТРАХ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО ОКСИДА АЗОТА (II) НА НАНЕСЕННЫХ НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

У статті розглядаються шляхи вирішення актуальних проблем різного напрямку та наводяться попередні результати експериментальних досліджень процесу окиснення амоніаку на нанесених оксидних катализаторах. Визначені напрямки першочергових подальших наукових досліджень.

The ways to solve the actual problems of different directions are considered in the article. The preliminary results of research work as for ammonia oxidation on the oxide bed catalysts are shown. The directions of top-priority further investigations are determined.

Хотя процесс каталитического окисления аммиака используется в промышленных масштабах начиная с первых лет XX столетия, является не совсем точным утверждение о том, что научные и технологические аспекты этого сложного процесса в настоящее время доведены до совершенства и пути его дальнейшей модернизации с целью улучшения бесперспективны. Такая точка зрения противоречит современной теории познания, базирующейся, прежде всего, на эксперименте, моделирование, анализе, синтезе и т.д.

Основными суммарными химическими реакциями данного процесса являются следующие экзотермические [1]:



Из этого сразу становится очевидным, что одной из не решенных к настоящему времени задач является изыскание путей «подавления» реакций (2) и (3) и выбор из нескольких вариантов наиболее технологически приемлемого. Считаем, что такую задачу невозможно решить, не изучив механизм брутто-реакций (1) – (3). Это другая из важных проблем, решить которую очень желательно на пути замены платиноидных катализаторов на более де-

шевые и доступные. Показательно то, что вопрос такой замены решается уже много десятилетий [2 – 5], но создать катализатор-конкурент платиноидным контактам пока не удается. На наш взгляд, это следствие отсутствия к настоящему времени стройной теории о механизме данной реакции и высокая сложность процесса в целом.

В связи с заменой платиноидных контактов на оксидные возникают вопросы, которые касаются, прежде всего, технологических параметров работы контактного аппарата и, в частности, кинетики протекания процесса селективного окисления аммиака до монооксида азота. Любой гетерогенный катализатор не вызывает, а ускоряет термодинамически возможный химический процесс. Ясно, что возникает обоснованный вопрос: за счет каких же факторов может быть достигнуто это ускорение? Накопленный многолетний опыт показывает, что для огромного большинства каталитических процессов выполняется математическое соотношение, известное в науке как уравнение Аррениуса, на основании которого может быть определена из опытных данных энергия активации. Для гетерогенных каталитических реакций осложнения могут возникнуть в связи с диффузионными явлениями при достаточно высоких температурах.

Данная работа как раз и посвящена началу исследований кинетических зависимостей указанного процесса на новом кобальтохромовом контакте на носителе.

Автор работы [6] считает, и с ним нельзя не согласиться, что с точки зрения промышленной технологии именно на основе данных о химической кинетике процесса необходимо решать как минимум следующие задачи:

1. Устанавливать механизм химических реакций.
2. Накапливать надежные экспериментальные данные о скорости реакции.
3. Обработать полученные данные и находить связи в форме математических уравнений и моделей.
4. Выполнив вышеизложенное, можно приступить к проектированию (или модернизации) химического реактора.
5. Точно определять режимы работы, методы контроля технологического оборудования.

Одной из основных кинетических характеристик, необходимых для понимания сущности процесса окисления аммиака до NO на оксидных катализаторах, является порядок реакции – n.

Известно несколько способов, позволяющих найти порядок гетерогенной-каталитической реакции.

Наиболее простым, но достаточно точным является дифференциальный метод Вант-Гоффа, основанный на использовании следующего уравнения:

$$n = \frac{\lg n_1 - \lg n_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (4)$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции с различными начальными концентрациями (C_1, C_2) аммиака в аммиачно-воздушной смеси (АВС).

Значения основных характеристик процесса окислительной конверсии аммиака до оксида азота (II) на нанесенном оксиднохромовом катализаторе приведены в таблице.

Таблица

Характеристики процесса окислительной конверсии аммиака до оксида азота (II) на нанесенном оксиднохромовом катализаторе

Концентрация NH ₃ в АВС, C_{NH_3} , об. %	Температура протекания процесса, К	Выход NO, α , %	Порядок реакции, n
5	973	93,4	1,05
5,5	1008	94,8	1,07
6	1043	96,1	1,09
6,5	1078	95,8	1,10

Полученные результаты показали, что значения n для данного катализатора находятся в интервале значений от 1,05 до 1,10, что в среднем составляет 1,08.

Константы скоростей рассчитывали, используя уравнение для скорости реакции n-го порядка, которое в нашем случае при n = 1,08 имеет вид:

$$n = -\frac{dC_{NH_3}}{dt} = kC_{NH_3}^{1,08}, \quad (5)$$

где v – скорость реакции, k – константа скорости, C_{NH_3} – концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

После интегрирования равенства (5) получили следующее уравнение:

$$k = \frac{12,5}{t} \left\{ \frac{1}{[C_1(1-a)]^{0,08}} - \frac{1}{C_1^{0,08}} \right\}, \quad (6)$$

где t – время контактирования, с, α – выход монооксида азота, доли ед.

Подстановка числовых значений в уравнение (6) дает в результате следующее значение константы скорости процесса окислительной конверсии аммиака до NO на нанесенном оксидном кобальтохромовом катализаторе – 120 с^{-1} .

В результате данной работы установлено, что порядок реакции (1) по аммиаку на испытанном катализаторе близок к 1 и получено кинетическое уравнение для данного контакта.

Что касается механизма исследуемого процесса, то следует отметить, что он достаточно глубоко изучен и представлен в [7].

Однако, там речь идет, во-первых, о механизме на платине, а не на оксидных контактах и, во-вторых, механизм исследовался в глубоком вакууме, а не в условиях, близких по давлению к промышленным.

Такая ситуация заставляет возвращаться к его исследованию.

Список литературы: 1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты: уч. пособие для студ. химико-технол. спец. высш. уч. завед. / *В.И. Атрощенко, С.И. Каргин.* – М.: Химия, 1970. – 494 с. 2. *Эпштейн Д.А.* Низкотемпературный двухступенчатый катализатор окисления аммиака / *Д.А. Эпштейн, Н.М. Ткаченко* // Журнал прикладной химии. – 1938. – Том XI, Вып. 5. – С. 731 – 733. 3. *Темкин М.И.* Окисление аммиака на неплатиновом катализаторе / [*М.И. Темкин, Н.М. Морозов, Л.О. Апельбаум и др.*] // Проблемы физической химии. – 1959. – Вып. 2. – С. 14 – 26. 4. *Морозов Н.М.* Окисление аммиака на оксидах металлов / *Н.М. Морозов, Л.И. Лукьянова, М.И. Темкин* // Кинетика и катализ. – 1966. – Том VIII. – С. 172-175. 5. *Караваев М.М.* Каталитическое окисление аммиака / *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* – М.: Химия, 1983. – 232 с. 6. *Вэйлас С.* Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов / *С. Вэйлас*; [пер. с англ. М.И. Рогайлиной и Ю.А. Сокомлинского]. – М.: Химия, 1964. – 432 с. 7. *Лобойко А.Я.* Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / [*А.Я. Лобойко, В.В. Кутовой, А.С. Савенков и др.*]; под ред. А.Я. Лобойко. – Х.: Основа, 1993. – 216 с.

Поступила в редколлегию 22.0310.

И.Г. ВАЛЕЕВ, А.А. ЛУКЪЯНЧИКОВ, Е.К. ПАВЛОВА,

НИОХИМ, г. Харьков

ОСОБЕННОСТИ ГЕЛИОКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИЗБЫТКА ВОД ОЗЕРА КРАСНОЕ В ИСПАРИТЕЛЬНОМ БАССЕЙНЕ

Описано сезонні коливання рівня вод в випарному басейні площею 1200 га в літній і зимовий час. Проаналізовано коливання маси CaCl_2 в випарному басейні; спільна розчинність хлоридів кальцію, натрію і магнію, отримана за фактичними даними поточних аналітичних визначень складу рапи в випарному басейні і за допомогою діаграми розчинності в системі $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Показано можливість доведення одержуваних у випарному басейні концентрованих розчинів CaCl_2 до кондиційних значень за фізико-хімічними показниками згідно ГОСТ 450-77 "Хлористый кальций технический" за рахунок використання технологій довипаровування очищених і освітлених розчинів у випарних апаратах.

We describe the seasonal fluctuations in water level in the evaporation basin area of 1200 ha in summer and winter time.

Analyzed weight fluctuations CaCl_2 in evaporation ponds; the joint solubility of calcium chloride, sodium and magnesium, derived from the actual data of current analytical definitions of the brine in the evaporation basin and with the help of a chart solubility in the system $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

The possibility of bringing obtained in evaporation ponds of concentrated solutions of CaCl_2 to certified values for physical and chemical parameters in accordance with GOST 450-77 "Calcium chloride technical", using technologies reevaporation purified and clarified solutions in evaporators.

С 1974 года в накопителе-испарителе ОАО «Крымский содовый завод», организованном в северном отсеке озера Красное, накопились значительные объемы отходов содового производства, представленные растворами хлоридного типа с общим солесодержанием до 300 г/дм^3 .

С 1989 года производится эпизодический отвод избытка вод озера Красное в испарительный бассейн площадью 1200 га [1, 2].

Независимо от колебания уровня, сезонных процессов кристаллизации и растворения NaCl рапа, аккумулируемая в испарительном бассейне площадью 1200 гектаров, постоянно находится в насыщенном состоянии по NaCl .

Кристаллизация и растворение NaCl из рапы испарительного бассейна определяется динамическим сезонным равновесием в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Воды озера Красное в испарительный бассейн подавались в 1989, 1990, 1991, 1992, 1994, 2000, 2001, 2004, 2006, 2007, 2008 и 2009 годах.

Режимные наблюдения за гелиоконцентрированием ведутся с 1989 года.

Как в названные годы, так и в другие (без водоподачи), в испарительном бассейне наблюдалось сезонное колебание уровня вод.

В летний период этот уровень понижался за счет упарки, которая сопровождалась кристаллизацией NaCl и резким повышением концентрации CaCl₂.

В зимний период вследствие нагонных явлений со стороны Западного Сиваша, роста столба рапы у ограждающей дамбы и поднятия уровня грунтовых вод происходило повышение уровня вод в испарительном бассейне.

Максимальный уровень приходился на март – май.

Повышение уровня воды сопровождалось снижением концентрации CaCl₂ и растворением ранее кристаллизовавшегося NaCl.

Самые низкие концентрации CaCl₂ и самые высокие NaCl наблюдались в марте – мае.

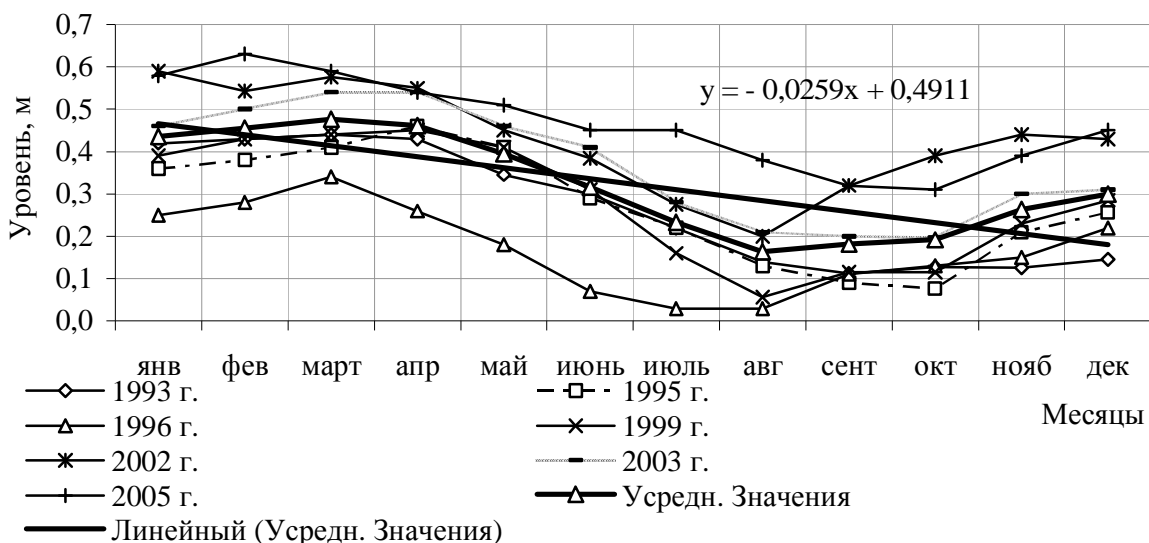


Рис. 1. Изменения уровня жидкости в испарительном бассейне площадью 1200 га без водоподачи из озера Красное (в годы 1993, 1995, 1996, 1999, 2002, 2003, 2005)

Как видно из диаграмм рис. 1 и 2, амплитуда колебаний уровня жидкости в большей степени зависит от сезонных сгонно-нагонных явлений Западного Сиваша и в меньшей от испарения и осадков. Условно можно считать, что испарения и осадки фактически не сказываются на характере сезонных колебаний.

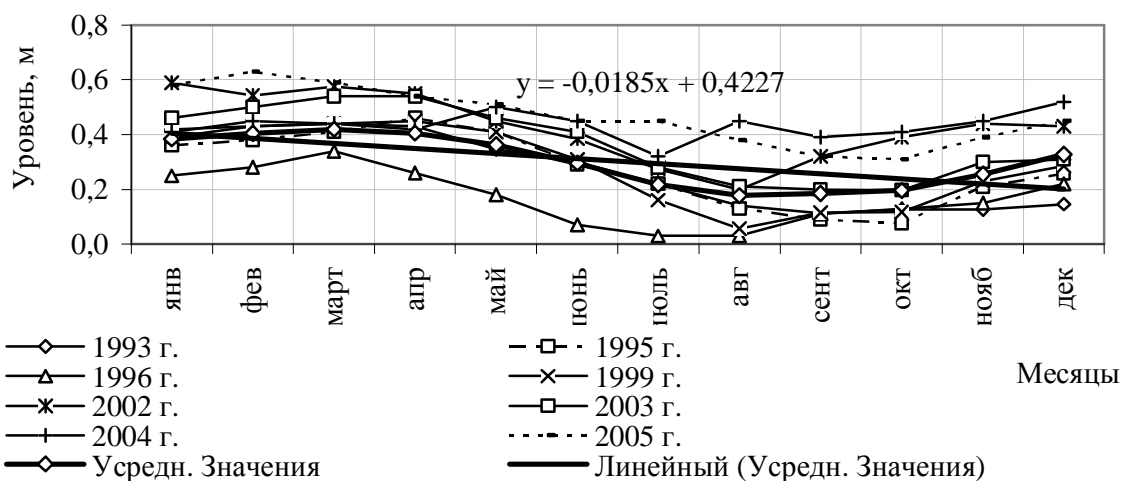


Рис. 2. Изменения уровня жидкости в испарительном бассейне площадью 1200 га без водоподачи из озера Красное, исправленного на осадки и испарения текущего месяца (в годы 1993, 1995, 1996, 1999, 2002, 2003, 2005)

Уравнения линейной регрессии колебания уровня вод по месяцам года имеют вид:

– для фактического уровня

$$y = - 0,0259x + 0,4911;$$

– для исправленного на осадки

$$y = - 0,0185x + 0,4227.$$

Сезонное колебание уровня напрямую связано с колебанием массы солей, в том числе и CaCl_2 в аккумулируемой рапе испарительного бассейна.

В летний период масса CaCl_2 может уменьшаться за счёт водопонижения и инфильтрации рапы в ил испарительного бассейна.

Зимой масса CaCl_2 восстанавливается в результате поднятия уровня грунтовых вод и вытеснения в испарительный бассейн ранее поступившей в илы рапы.

Колебания массы CaCl_2 в испарительном бассейне (в отдельные годы) наглядно иллюстрируются на рис. 3.

Совместная растворимость хлоридов кальция, натрия и магния, полученная по фактическим данным текущих аналитических определений состава

рапы в испарительном бассейне за 2002 год и с помощью диаграммы растворимости в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, показана на рис. 4.

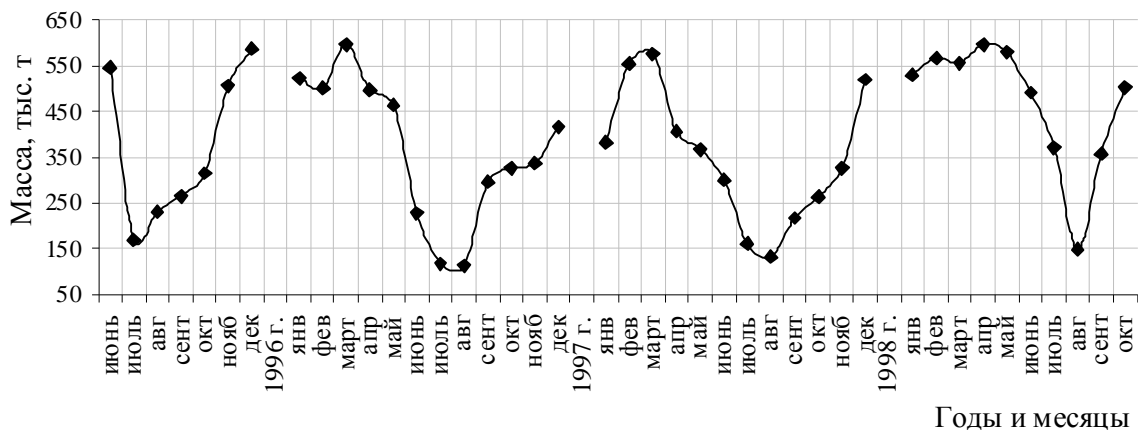


Рис. 3. Изменение массы CaCl_2 в испарительном бассейне 1200 га за 1995 – 1998 гг

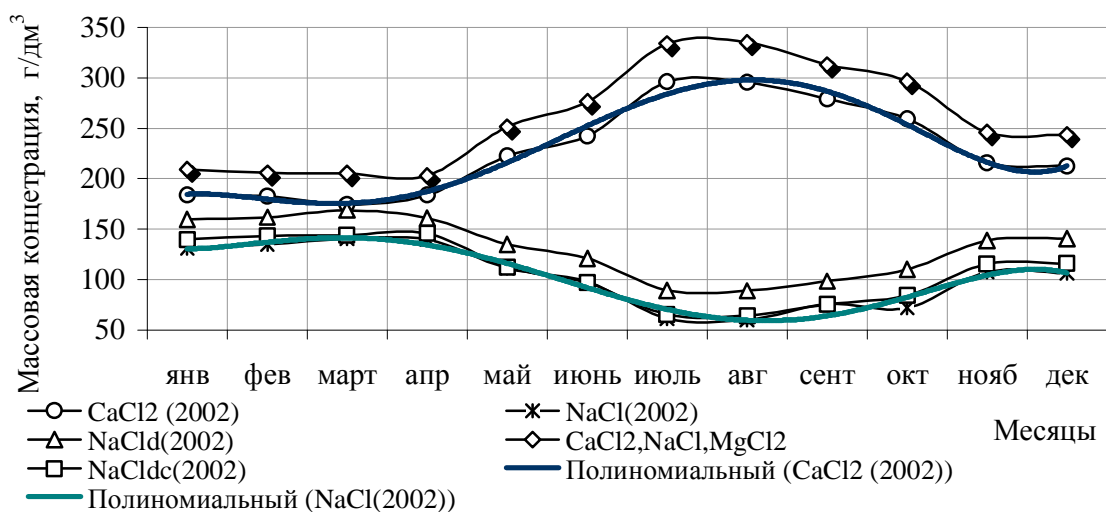


Рис. 4. Совместная растворимость хлоридов кальция и натрия в испарительном бассейне площадью 1200 га за 2002 год, полученная по результатам химопределений и диаграмме растворимости

Для сравнения на рис. 5 даны средние изменения концентраций хлоридов кальция и натрия в испарительном бассейне пл. 1200 гектар за 1993, 1995, 1996, 1999, 2002 и 2003 годы.

Максимальные массовые концентрации CaCl_2 и, соответственно, минимальные концентрации NaCl в рапе испарительного бассейна площадью 1200

га, в основном, приходились на июль-сентябрь. Плотность такой рапы равнялась 1,29 – 1,36 кг/дм³, а массовая доля CaCl₂ составляла 23 – 32 % [2].

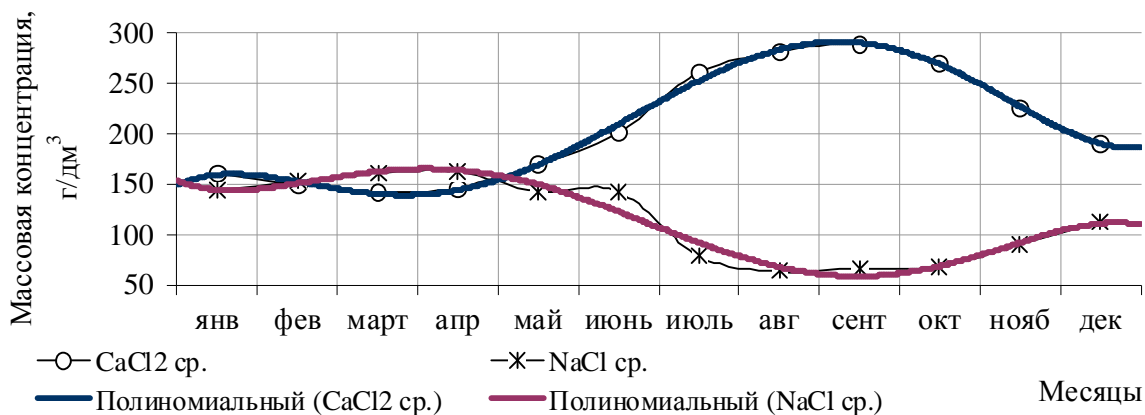


Рис. 5. Средние изменения концентраций хлоридов кальция и натрия в испарительном бассейне площадью 1200 га за годы без водоподачи из озера Красное

Ниже в таблице приведены химические составы, упаренных в испарительном бассейне площадью 1200 га растворов.

Таблица

Химические составы максимально упаренных растворов в испарительном бассейне площадью 1200 га

Солевой состав	Массовая концентрация компонентов, в г/дм ³						
	2003 г. сент.	2004 г. март	2007 г. март	2007 г. сент.	2009 г. март	2009 г. август	
CaCl ₂	364,07	191,95	177,88	400,13	221,35	430,63	
NaCl	47,64	131,17	127,48	20,61	104,83	19,96	
MgCl ₂	49,61	26,59	28,58	46,28	23,10	44,68	
CaSO ₄	0,41	0,21	0,28	1,34	0,21	0,28	
Σ солей	461,7	349,92	334,22	473,87	349,49	495,36	
Плотность, т/м ³	1,32	1,25	1,23	1,34	1,25	1,36	
Массовая доля	CaCl ₂ , %	15,36	27,43	14,37	29,66	17,67	31,59
	прочих хлоридов, в т.ч. MgCl ₂ , %	12,62 (2,13)	7,32 (3,74)	12,61 (2,31)	4,96 (3,43)	10,20 (1,83)	4,72 (3,28)

По состоянию на сентябрь 2003 года объём аккумулируемой рапы в испарительном бассейне площадью 1200 га составлял 1,4 млн м³.

К марту 2004 года уровень рапы в бассейне поднялся, её объём, соответственно, увеличился до 3,0 млн м³, а массовая доля CaCl₂ снизилась с 23,62 до 13,88 %.

При этом имело место и некоторое восстановление массы CaCl₂ за счёт поднятия уровня грунтовых вод и вытеснения в испарительный бассейн ранее поступившей в ил рапы.

Выводы.

Получаемые в испарительном бассейне концентрированные растворы CaCl₂ могут быть доведены до кондиционных значений по физико-химическим показателям согласно ГОСТ 450-77 “Хлористый кальций технический”.

Названный ГОСТ нормирует массовую долю CaCl₂ в жидком продукте не менее 35 %.

Наряду с этим в жидком хлористом кальции, изготавливаемом в течение года по безупрочному методу, допускается массовая доля CaCl₂ не менее 32 %, а в продукте, получаемом другими способами в период с октября по апрель (включительно), массовая доля CaCl₂ должна быть не менее 30 %.

Массовая доля прочих хлоридов, в том числе MgCl₂ (в пересчете на NaCl) не должна превышать 3 %, а массовая доля нерастворимого в воде остатка – 0,15 %.

Доведение концентрированных растворов, аккумулируемых в испарительном бассейне площадью 1200 га, до требований ГОСТа может быть обеспечено за счёт использования известных технологий – доупаривания очищенных и осветленных растворов в выпарных аппаратах.

Список литературы: 1. Кодекс Украины «О недрах». Ведомость. Ст. 340. – 1994. – № 36. – 25 с.
2. *Понизовский А.М.* Соляные ресурсы Крыма / *А.М. Понизовский.* – Симферополь: Крым, 1965. – 263 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук,

А.В. ІВАНЧЕНКО, аспірант, ДДТУ, м. Дніпродзержинськ, Україна

УСПІХИ І ПРОБЛЕМИ КАФЕДРИ ХТНР У ПІДГОТОВЦІ ФАХІВЦІВ

В статті розглянуто питання про успіхи кафедри ХТНР в навчальній і науково-дослідній роботі за останні роки, висловлюються думки про більш тісне об'єднання споріднених кафедр в галузі забезпечення навчального процесу літературою і науково-дослідних робіт, викладацьких кадрів. Показана можливість зменшення вмісту фосфатів у стічній воді шляхом її реагентної обробки.

In clause the successes of faculties of chemical technology of inorganic substances in educational and research job for last years are considered, ideas the ideas of educational process literature and performance of research jobs, preparation of the teaching staff. The shown opportunity of reduction of contents phosphorus in waste water.

Вступ. В сучасних умовах нестабільності вищої освіти дуже актуальними стають питання забезпечення навчального процесу підготовки бакалаврів, спеціалістів і магістрів з технології неорганічних речовин навчально-методичною літературою, підготовка викладацьких кадрів через аспірантуру та докторантуру, відновлення та постановка науково-дослідної роботи, в тому числі з залученням студентів.

Постановка задачі. Метою даної роботи було показати шляхи вирішення назрілих питань в роботі кафедри – науково-методичного забезпечення, підготовку викладацьких кадрів, розвиток наукової роботи.

Результати та їх обговорення. Робота з підготовки навчально-методичної літератури на кафедрі ведеться постійно. Багато уваги приділяється розробці пакетів тестів з кожної дисципліни, як того вимагає кредитно-модульна система. В останні роки колектив кафедри підготував комплекти тестів для поточного і підсумкового контролю знань студентів як в ручному режимі, так і за допомогою комп'ютера за всіма спеціальними дисциплінами. Також внесені зміни в робочі програми, конспекти лекцій та методичні вказівки з виконання лабораторних, практичних і самостійних занять. Підготовка методичних матеріалів ускладнена частими змінами акредитаційних вимог. Тут виникають деякі ознаки формалізму у зв'язку з тим, що перехід до болонського процесу потребує значного скорочення аудиторного навантаження

викладачів та докорінної перебудови всього навчального процесу, значного оновлення матеріального забезпечення, особливо комп'ютерного. В минулому році було видано два навчальних посібника [1, 2] та монографію [3]. Існують наміри забезпечити навчальними посібниками або підручниками кожну спеціальну дисципліну власними силами та шляхом придбання виданої іншими колективами літератури. Вирішення цієї задачі в значній мірі гальмується нестачею грошей на придбання літератури. Разом з тим, представляється доцільним об'єднати зусилля всіх кафедр ХТНР для вирішення задач підготовки і видання навчальної літератури для всіх спеціальних дисциплін, в першу чергу таких курсів як «Технологія неорганічних речовин. Частина 2. Кислоти та луги» та «Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива». Нам представляється логічним, щоб робочі програми дисциплін для окремої спеціальності були однаковими у всіх вузах тому, що кваліфікаційні вимоги до фахівців, які випускаються, у всіх вузах однакові. Дійсно, в наш час розвивати більш тісні стосунки між кафедрами вкрай необхідно. На наш погляд, необхідно сумісно розробляти, перш за все, підручники і навчальні посібники з технології неорганічних речовин, робочі програми та методичні вказівки, комп'ютерні програми технологічних розрахунків і виконання креслень технологічних схем процесів і обладнання в курсових і дипломних проектах. Настав час об'єднати кафедри на суспільних засадах з визначенням уставу, розподілом зобов'язань кожної кафедри, розробити довгостроковий план сумісних дій і т. ін. Це дасть змогу уникнути зайвого дублювання в роботі з методичного забезпечення навчального процесу, посилити результативність наукових досліджень і ін.

В останні роки вдається готувати до захисту приблизно одну кандидатську дисертацію за 2 – 3 роки, що в основному дає можливість в якійсь мірі поповнювати кафедру викладачами з вченими ступенями кандидатів наук. Залишається невирішеною проблема підготовки докторських дисертацій. Наукові зв'язки споріднених кафедр з цих питань потребують зміцнення.

На кафедрі продовжується науково-дослідна робота за науковим напрямом «Фізико-хімічні основи гетерогенних водних систем». Фінансування робіт базується на державному бюджеті і доповнюється господарськими договорами. В цьому напрямку є певні успіхи в удосконаленні технології кальцієвої селітри, в технології модифікування фосфорних добрив з додаванням зневоднених осадів міських стічних вод. В сучасних умовах, коли зростають ва-

ртість енергоресурсів і сировини, необхідно шукати нові шляхи зменшення витрат на виготовлення дешевих фосфатних і інших добрив.

Нами розробляється технологія реагентно-адсорбційної доочистки міських стічних вод від фосфатів з одночасним створенням технології одержання так званого біофосфатного добрива. Як приклад, на рис. 1 показано вплив гіпохлориту кальцію на процес видалення фосфатів з біологічно очищеної стічної води з високим вмістом фосфатів.

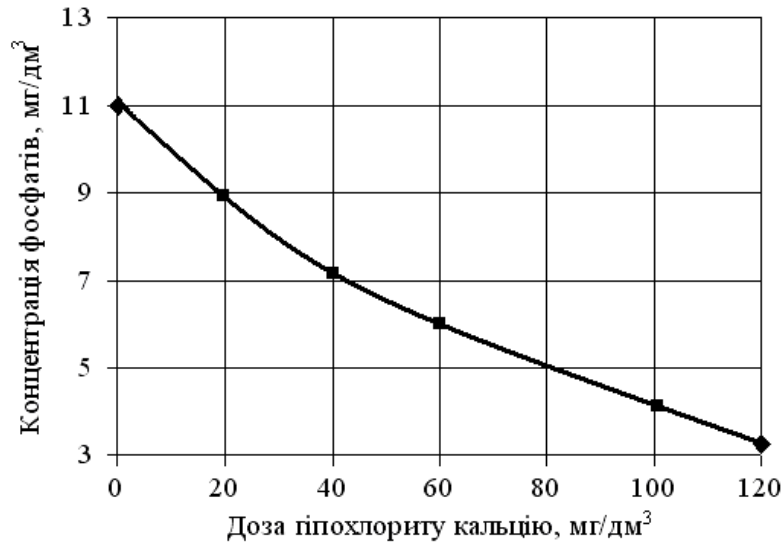


Рис. 1. Залежність концентрації фосфатів від дози гіпохлориту кальцію $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

Видно, що зі збільшенням дози гіпохлориту концентрація фосфатів в очищеній воді помітно зменшується.

Одночасно спостерігається знезараження води (рис. 2), тому що в процесі розчинення гіпохлориту кальцію в воді виділяється хлор.

Показано експериментально, що гіпохлорит кальцію може повністю або частково замінити хлор як знезаражуючий агент.

На рис. 3 показана експериментально знайдена залежність дози хлору від кількості доданого гіпохлориту кальцію.

Видно, що зі збільшенням кількості доданого гіпохлориту кальцію необхідна доза хлору для знезараження очищеної стічної води зменшується і при дозі 100 мг/дм³ наближається до нуля, тобто необхідність в застосуванні хлору відпадає зовсім. Створюваний при цьому осад містить підвищену кількість фосфатів і може використовуватися як біофосфатне добриво. Виконані дослідження свідчать про можливість розширення асортименту фосфатних добрив.



Рис. 2. Залежність коли-індексу очищеної води від дози гіпохлориту кальцію

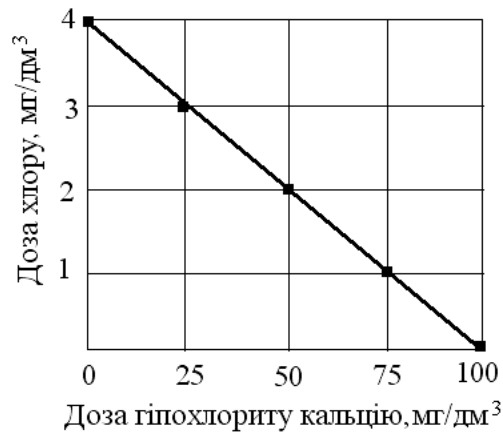


Рис. 3. Залежність необхідної дози хлору від кількості доданого гіпохлориту кальцію

Дана технологія дозволяє довести якість очищеної стічної води за вмістом фосфатів до вітчизняних і світових норм.

Встановлено, що для зменшення вмісту фосфатів в очищеній воді можливо застосовувати сульфати алюмінію і заліза, а також хлорне залізо.

Запатентовано спосіб біологічної очистки стічних вод, який включає аерацію їх з активним мулом в аеротенку, наступне розділення мулової суміші у вторинному відстійнику з поверненням рециркуляційного активного мулу в аеротенк і видаленням надлишкового активного мулу, який відрізняється тим, що стічну воду перед подачею в аеротенк в зимовий період нагрівають до температури 18 – 28 °С, а як енергоносії використовують біогаз, який одержують з видаленого надлишкового активного мулу [4].

Також запатентовано спосіб очистки і знезараження стічної води, що включає її обробку реагентом, який відрізняється тим, що при концентрації фосфатів у стічній воді 1 – 2 мг/дм³ обробку проводять у дві стадії – на пер-

шої стадії як реагент використовують гіпохлорит кальцію у кількості 5 – 10 мг/дм³, а на другій стадії – хлор у кількості 2 – 5 мг/дм³, а при концентрації фосфатів 10 – 15 мг/дм³ обробку ведуть лише гіпохлоритом кальцію у кількості 80 – 100 мг/дм³ [5].

Координування роботи кафедр ТНР в науковій роботі представляється вкрай важливим і доцільним.

Висновки.

1. Для успішного вирішення питань з переходу на булонську систему навчання потрібно більш тісне об'єднання зусиль всіх кафедр ТНР України в галузі методичного забезпечення навчального процесу, організації і проведення науково-дослідних робіт, в підготовці викладацьких кадрів з вченими ступеннями.

2. Встановлено, що для доочистки міських стічних вод від фосфатів можливо застосовувати реагентну обробку її гіпохлоритом кальцію, а також солями алюмінію, заліза і кальцію.

3. Показано, що гіпохлоритом кальцію можна замінити частково або повністю хлор як незаражуючий агент.

Напрямом подальших досліджень повинні бути роботи, спрямовані на деталізацію встановлених закономірностей в залежності від якості вихідної стічної води і впровадження даної розробки в промисловість.

Список літератури: 1. Волошин М.Д. Технологія неорганічних речовин. Частина 1. Технологія газів. / [М.Д. Волошин, А.Б. Шестозуб, Я.М. Черненко та ін.]. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – 311 с. 2. Горбунов О.Д. Теплотехніка. Розрахунки теплообмінних апаратів / О.Д. Горбунов, М.Д. Волошин. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – 294 с. 3. Волошин М.Д. Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод: монографія / [М.Д. Волошин, О.Л. Щербак, Я.М. Черненко та ін.]. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – 230 с. 4. Пат. 39762 Україна, С02F3/30. Спосіб біологічної очистки стічних вод / М. Д. Волошин, А.В. Іванченко; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u200812063; заявл. 13.10.08; опубл. 10.03.08, Бюл. № 5. 5. Патент 44639 Україна, С02F 1/50. Спосіб очистки та незаражування стічної води / М.Д. Волошин, А.В. Іванченко; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u2009 04184; заявл. 28.04.09; опубл. 12.10.09, Бюл. № 19.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Т.В. ГРИДНЕВА, аспирант, **П.И. СОРОКА**, докт. техн. наук,
О.А. ТЕРТЫШНЫЙ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»,
г. Днепропетровск

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Встановлені технологічні параметри процесу та розроблені способи одержання силіцій (IV) оксиду з рисового лушпиння. Проведені термодинамічні, кінетичні та експериментальні дослідження. На підставі термодинамічного аналізу процесу термічної обробки рисового лушпиння (РЛ) встановлена принципова можливість одержання силіцій (IV) оксиду з РЛ, температурний інтервал існування максимальної концентрації силіцій (IV) оксиду. На основі проведених експериментальних досліджень визначені технологічні параметри процесу одержання силіцій (IV) оксиду.

Technological parameters of process have been established and ways of reception dioxide silicon from a rice peel are developed. Are spent thermodynamic, kinetic and experimental researches. For reception dioxide silicon from a rice peel of the raised cleanliness, it is necessary preliminary chemical processing. Based on the spent experimental researches technological parameters of process of reception dioxide silicon have been defined.

Диоксид кремния используется в электронике, косметологии (зубные пасты, кремы), медицине (наполнитель для лекарств), электротехнике, в производстве строительных материалов и других отраслях промышленности.

В частности диоксид кремния применяют в производстве стекла, керамики, абразивов, бетонных изделий, в производстве резин и кремнеземистых огнеупоров.

Кристаллы кварца обладают пьезоэлектрическими свойствами и поэтому используются в радиотехнике и диоксид кремния зарегистрирован в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E551. В каждом конкретном случае к диоксиду кремния предъявляются те или иные требования, но основными являются степень чистоты и размер частиц [1].

Диоксид кремния получают из кремния, силиката натрия, кварцевого песка.

Безводные порошки диоксиду кремния с высокой удельной поверхностью получают химическим осаждением из газовой фазы путем сжигания паров SiCl_4 в смеси H_2 и O_2 , окислением и гидролизом паров сложных эфиров (пирогенный кремнезем), а также из SiF_4 (флуосил).

Существующие способы производства диоксида кремния энергоемки, дорогостоящие и не удовлетворяют потребителей ни по качеству, ни по стоимости [2].

В качестве сырья для получения диоксида кремния различной квалификации может служить рисовая шелуха (РШ). Она представляет собой много-тоннажный побочный продукт производства риса. Утилизация этого отхода представляет собой важную техническую задачу [3].

Ежегодно в Украине образуется около 200 тыс. тонн рисовой шелухи. В настоящее время РШ частично используется в качестве топлива, для упаковки различных материалов и кормовой добавки для животных.

В состав РШ входит лигнин, целлюлоза, около 22 % диоксида кремния и до 2 % неорганических примесей металлов. Из РШ можно получать диоксид кремния, фурфурол, ксилит, целлюлозу, лигнин, рисовое масло и др.

Использование рисовой шелухи позволит расширить сырьевую базу и создать эффективные, экологически безопасные производства.

Целью данной работы является определение технологических параметров процесса получения диоксида кремния на основе изучения и обобщения термодинамических, кинетических и экспериментальных исследований.

Для достижения поставленной цели необходимо провести термодинамические, кинетические исследования процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи. Определить влияние технологических параметров на процесс получения диоксида кремния. Выполнить экспериментальные исследования процесса получения диоксида кремния и определить влияние технологических параметров на физико-химические свойства продукта.

Определение принципиальной возможности получения диоксида кремния из РШ, установление температурного интервала существования максимального количества диоксида кремния осуществлялось на основе термодинамических расчетов. В результате термодинамических исследований определены физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из РШ, а также условия образования в равновесном состоянии максимального количества диоксида кремния.

Термодинамические расчеты выполнялись с использованием стандартного программного комплекса ASTRA 4.0, который определяет равновесные составы на основе нахождения максимума энтропии системы.

Расчеты проводились в различных средах и при разном соотношении сырья: газовая фаза.

Исходная РШ имеет состав, мас. %: SiO_2 – 22,24; С – 35,77; О – 36,59; Н – 5,05; N – 0,32.

Изучалась гетерогенная система элементного типа Si – O – C – H – N.

Исследования проводили в температурном интервале 300 – 2000 К при давлении 0,1 МПа [4].

Термодинамические расчеты показали нецелесообразность ведения термической обработки РШ при повышенном давлении.

Увеличение давления на порядок вызывает смещение границы образования и существование веществ в равновесных составах на 200 К в сторону более высоких температур.

Поэтому целесообразно вести процесс при давлении 0,1 МПа.

На рис. 1 представлены результаты исследования влияние добавки воздуха в систему на концентрацию конденсированного диоксида кремния и углерода при различных температурах процесса, без учета газовой фазы.

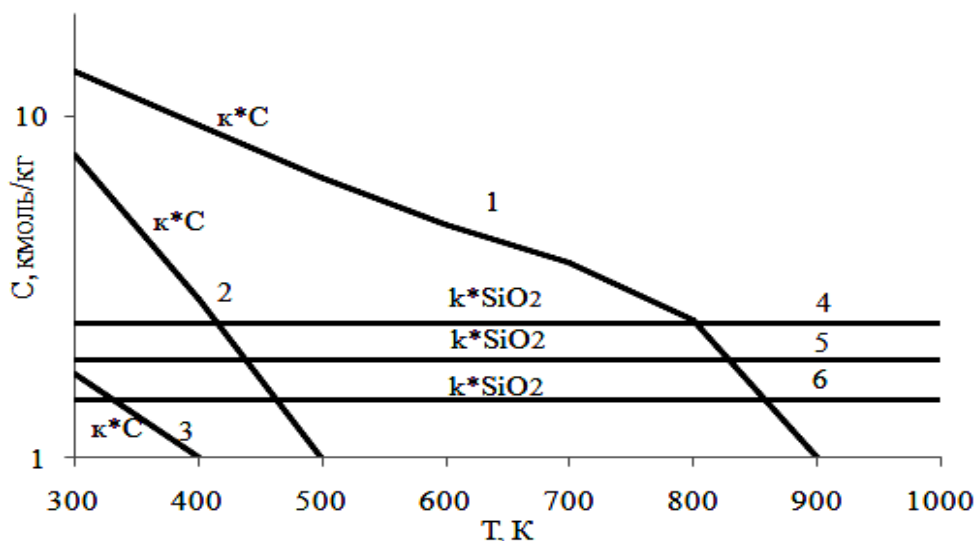


Рис. 1. Влияние добавки воздуха в систему на концентрацию конденсированного диоксида кремния и углерода при различных температурах процесса:
1, 4 – добавка воздуха 50 масс. %; 2, 5 – добавка воздуха 100 масс. %;
3, 6 – добавка воздуха 150 масс. %.

Анализируя рис. 1 можно сделать вывод, что при уменьшении доли воздуха в исходной реакционной смеси граница существования конденсированного углерода смещается в сторону более высоких температур вплоть до 900 К, а концентрация конденсированного диоксида кремния увеличивается.

Дальнейшее увеличение доли воздуха нецелесообразно, ввиду снижения концентрации диоксида кремния.

На рис. 2 представлена температурная зависимость равновесных составов системы при термообработке исходной РШ в присутствии 100 % воздуха при давлении 0,1 МПа.

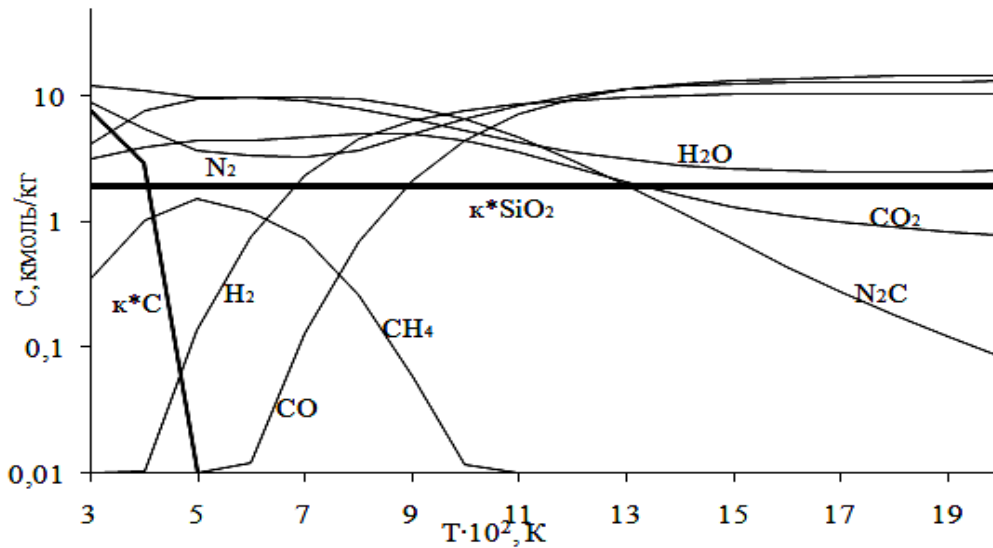


Рис. 2. Зависимость равновесных составов от температуры при термообработке РШ при давлении 0,1 МПа с добавкой 100 % воздуха

Как видно из рис. 2 в воздушной среде при добавке 100 % воздуха в интервале температур 300 – 500 К конденсированные фазы представлены диоксидом кремния и углеродом. Дальнейшее повышение температуры до 2000 К не изменяет концентрацию диоксида кремния в системе.

Для получения диоксида кремния из РШ выполняли следующие операции: промывка РШ водой, сушка и термическая обработка.

Термическая обработка РШ проводилась при температуре 650 – 750 °С, давлении 0,1 МПа в среде воздуха.

На рис. 3 представлена зависимость степени термического разложения РШ (α_T , масс. %) от продолжительности процесса.

Определяли степень термического разложения РШ по следующей зависимости:

$$a_T = \frac{m_k}{m_H} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где α_T – степень термического разложения РШ, мас. %; m_H – масса образца до термической обработки, г; m_K – масса образца после термической обработки, г.

Термический способ переработки РШ в диоксид кремния позволил получить конечный продукт технической квалификации, вследствие присутствия в конечном продукте примесей неорганических соединений металлов и остаточного углерода.

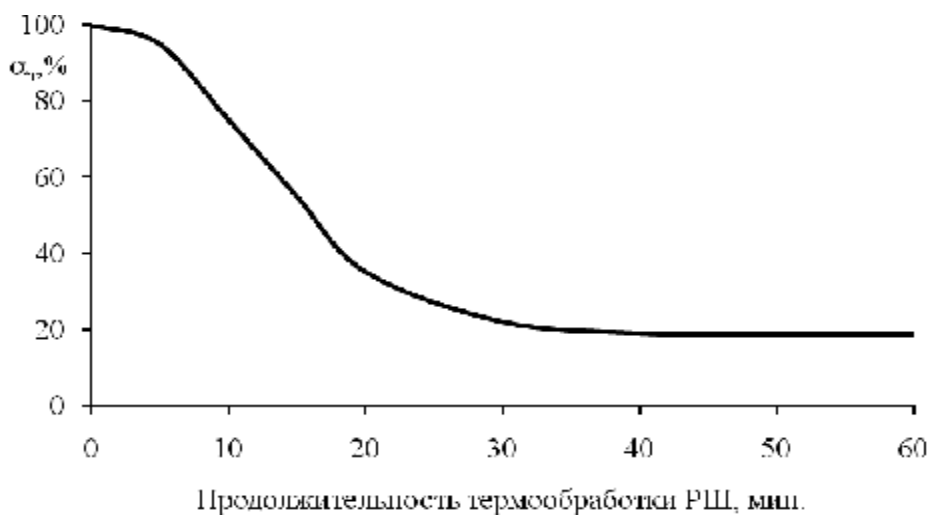


Рис. 3. Зависимость степени термического разложения РШ (α_T , масс. %) от продолжительности процесса в среде воздуха

Экспериментальные исследования были направлены на получение диоксида кремния повышенной чистоты.

Получение диоксида кремния повышенной чистоты возможно путем экстракции углеродсодержащих компонентов РШ (лигнин и целлюлоза) и неорганических примесей металлов [5, 6].

Исходная РШ покрыта пленкой, в структуру которой входит диоксид кремния. Эта пленка препятствует проникновению экстрагента к органической составляющей РШ.

Перед процессом химической обработки РШ подвергалась помолу. В результате измельчения пленка разрушается и дает возможность осуществления химической реакции.

Наиболее углеродсодержащий компонентом РШ является лигнин.

Он представляет собой трехмерный полимер ароматической природы.

Поэтому первоначально целесообразно экстрагировать из РШ лигнин с целью удаления углерода.

В ходе исследований было установлено, что лигнин из РШ может быть экстрагирован спиртами в присутствии добавки минеральной кислоты.

В качестве экстрагента был взят этиловый спирт 95 масс. % с добавкой от 2 до 3 масс. % соляной кислоты.

При использовании этилового спирта без добавки кислоты экстрагируется природный лигнин.

При этом степень экстракции не превышает 10 масс. %.

При введении в этиловый спирт добавки соляной кислоты, степень экстракции лигнина из РШ достигается до 30 мас. %.

При дальнейшем увеличении концентрации HCl в этиловом спирте степень экстракции лигнина практически не изменяется [5, 6].

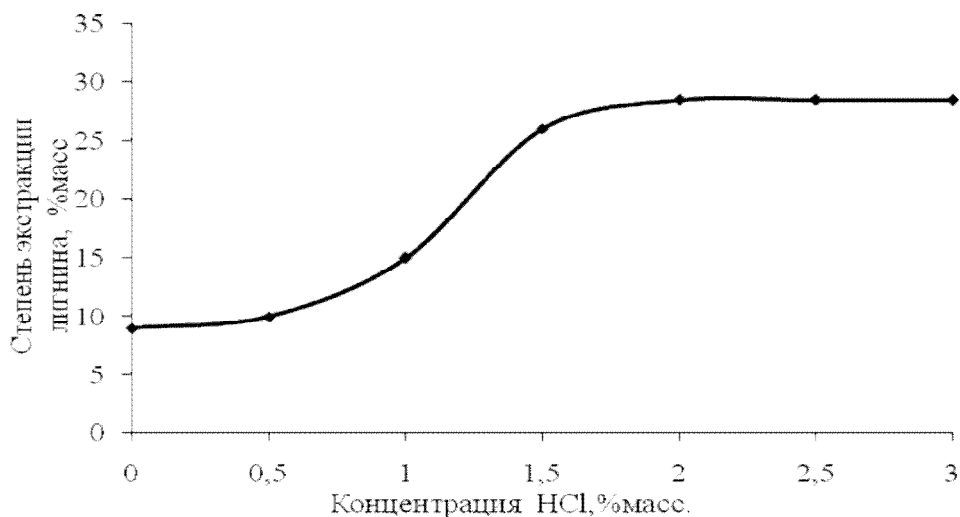


Рис. 4. Зависимость степени экстракции лигнина из РШ от концентрации HCl в спиртовом растворе, $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, время 6 часов

Исследования влияния температуры и продолжительности процесса экстракции лигнина из РШ показало, что при температуре от 20 до 80 °C степень экстракции лигнина из РШ возрастала от 14 до 30 мас. %.

Температура 80 °C соответствует кипению спиртового раствора с добавкой соляной кислоты 1,5 мас. % при атмосферном давлении.

Максимальная степень экстракции лигнина из РШ достигалась после 6 часов обработки при температуре 80 °C.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно, ввиду достижения практически равновесного состояния.

Полученные сырьевые материалы после удаления лигнина из РШ подвергались термической обработке в среде кислорода при температуре 650 – 750 °С. В результате был получен диоксид кремния, в котором присутствовал остаточный углерод и примеси неорганических соединений металлов.

Целлюлоза – высокомолекулярное органическое соединение полисахаридного типа, макромолекулы которого соединены гликозидными связями.

Для экстракции целлюлозы в качестве экстрагента использовали водные растворы серной кислоты.

Дальнейшие исследования были направлены на снижение содержания углеродсодержащих компонентов и удаление неорганических примесей металлов путем экстракции РШ водными растворами серной кислоты. В результате удаляется целлюлоза и неорганические примеси металлов.

Результаты экспериментов экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина представлены на рис. 5.

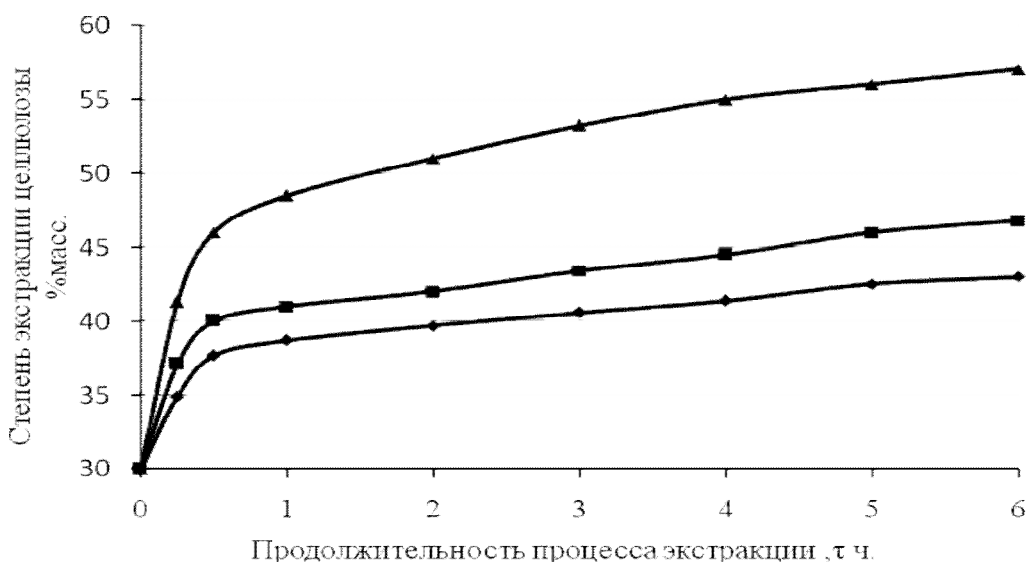


Рис. 5. Зависимость степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина от продолжительности процесса при температуре 100 °С:

- ◆ – концентрация H₂SO₄ 5 мас. %;
- – концентрация H₂SO₄ 10 мас. %;
- ▲ – концентрация H₂SO₄ 15 масс. %.

Из рис. 5 видно, что экстрагирование целлюлозы достигает максимального значения при использовании 15 масс. % водного раствора серной кислоты при температуре 100 °С, после 6 часов обработки.

Степень экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина составляет 27 масс. %, а суммарная степень экстракции углеродсодержащих компонентов (лигнин и целлюлоза) после двойной обработки составляет 57 масс. %.

Полученные образцы после двойной обработки подвергли термической обработке при температуре 650 – 750 °С в среде воздуха.

Результаты термической обработки представлены на рис. 6.

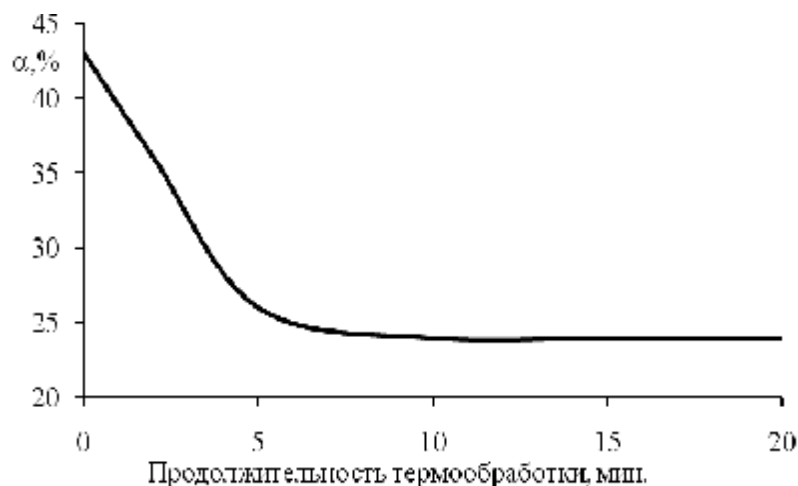


Рис. 6. Зависимость степени термического разложения сырьевых материалов после химической обработки (α_t , масс. %) от продолжительности процесса в среде воздуха при температуре 650 °С

В процессе термического обжига образцы после двойной обработки теряют оставшуюся органическую массу в течение 3 минут, а конечное преобразование заканчивается на 10 минуте процесса.

В результате экспериментальных исследований получен диоксид кремния, в котором отсутствует углерод и примеси неорганических соединений металлов.

Исследовали кинетику процессов экстрагирования лигнина и целлюлозы из РШ, которая заключается в эмпирическом описании экспериментальных данных соответствующим кинетическим уравнением и в определении констант этого уравнения.

Для обработки результатов экспериментов применили интегральный метод анализа.

Были определены кинетические характеристики процессов экстракции лигнина и целлюлозы на основе обработки ранее полученных экспериментальных данных о временной зависимости степени экстрагирования углеродсодержащих компонентов при различных технологических условиях процессов.

Анализируя экспериментальные данные о зависимости степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина во времени (рис. 5.) установлено, что по скорости экстракции процесс можно разделить на две стадии.

В ходе первой стадии целлюлоза экстрагируется с поверхностного слоя частиц РШ. Затем скорость процесса экстракции целлюлозы замедляется, что вызвано возрастанием влияния внутренней диффузии.

Для каждой стадии в отдельности были определены энергии активации E , Дж/моль и предэкспоненциальные множители k_0 , c^{-1} .

Оценка влияния температуры на константы скорости базировалась на уравнении Аррениуса, в соответствии с которым:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты, c^{-1} ; E – кажущаяся энергия активации процесса, Дж/моль; R – газовая постоянная, $R = 8,310$ Дж/(моль·К).

Для определения предэкспоненциального множителя k_0 и кажущейся энергии активации E процесса экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина преобразуем уравнение (2) к виду:

$$-\ln k = \frac{E}{RT} - \ln k_0 \quad (3)$$

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для процесса экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина на первой стадии на первой стадии $E = 8315$ Дж/моль, $k_0 = 1,46 \cdot 10^{-3} c^{-1}$, на второй – $E = 7518$ Дж/моль, $k_0 = 6,55 \cdot 10^5 c^{-1}$.

Для проверки полученных кинетических характеристик проведены теоретические расчеты степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина по уравнению:

$$a = 1 - e^{-k \cdot t} \quad (4)$$

Сравнение значений степени экстракции полученных экспериментально и расчетным путем показало их хорошую сходимость (рис. 7.).

Как видно из рис. 7 максимальные расхождения между расчетными и экспериментальными значениями не превышают 5 %, что свидетельствует о применимости кинетического уравнения и полученных кинетических характеристик для теоретических расчетов процессов экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина для вышеуказанных условий ведения процессов.

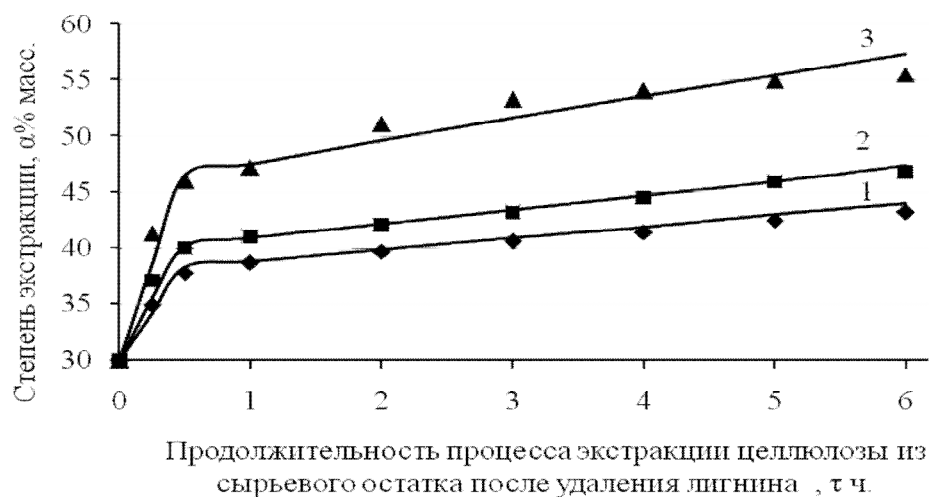


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина от продолжительности процесса при разных температурах процесса.

Расчетные данные:

1 – $T = 293 \text{ K}$; 2 – $T = 313 \text{ K}$; 3 – $T = 373 \text{ K}$.

Экспериментальные данные:

◆ – $T = 293 \text{ K}$; ■ – $T = 313 \text{ K}$; ▲ – $T = 373 \text{ K}$.

Аналогичная зависимость наблюдается и для экстракции лигнина из РШ.

При необходимости изменения технологических параметров процессов экстрагирования углеводородных компонентов из РШ кинетические констан-

ты следует уточнить, используя приведенную методику.

Термодинамические расчеты и их анализ подтвердили принципиальную возможность получения диоксида кремния из РШ.

Позволили определить, что целесообразно вести процесс при давлении 0,1 МПа, при добавке воздуха 100 масс. %.

Экспериментальные исследования позволили определить два способа получения диоксида кремния из РШ.

Первый способ – термическая обработка исходной РШ с получением диоксида кремния технической квалификации.

Второй – удаление из РШ углеродсодержащих соединений (лигнина и целлюлозы) химическими способами, с последующей термической обработкой полученного остатка.

В результате получен диоксид кремния, в котором отсутствует углерод и примеси неорганических соединений металлов.

В ходе экспериментальных исследований установлены составы экстрагентов для удаления лигнина и целлюлозы, технологические и кинетические характеристики процессов экстрагирования органических составляющих РШ.

Список литературы: 1. Прянишников В.П. Химия кремнезема / В.П. Прянишников. – М.: Стройиздат, 1971. – 239 с. 2. Пащенко А.А. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 382 с. 3. Пат. 88748 Україна, МПК С01В33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння / П.Г. Сорока, Т.В. Гриднева та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а200813731; заяв. 28.11.08; опубл.10.11.09, Бюл. № 21. 4. Сорока П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / П.И. Сорока, О.А. Тертышный., Т.В. Гриднева // Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій. – 2006. – Вып. 28. – Т. 2. – С. 4 – 10. 5. Гриднева Т.В. Исследование процессов экстракции лигнина из рисовой шелухи спиртовым экстрагентом / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный и др // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 212 – 214. 6. Гриднева Т.В. Исследование процессов экстракции целлюлозы из рисовой шелухи / [Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 5. – С. 150 – 152. 7. Гриднева Т.В. Кинетика процессов экстракции лигнина из рисовой шелухи / [Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 160 – 163.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Д.В. ГУРА, студент, *П.И. СОРОКА*, докт. техн. наук,
В.К. СТЕБА, канд. техн. наук, ГВУЗ "УГХТУ", г. Днепропетровск

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

У роботі проведені порівняльні термодинамічні розрахунки отримання метасилікату натрію з різного виду сировини. Розглянуті залежності рівноважного виходу метасилікату натрію від температури в системах $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ (I), $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (II), та РШ – $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (III). Встановлено, що у системах (I) і (II) утворення метасилікату натрію протікає з високою селективністю в області температур 500 – 600 К. У системі (III) оптимальна область температур для отримання метасилікату натрію знаходиться в інтервалі температур 550 – 700 К. Зміна тиску від 0,01 до 1,0 МПа суттєво не впливає на рівноважний вихід метасилікату натрію у розглянутих системах.

The comparative thermodynamics calculations of receipt of sodium metasilicate are in-process conducted from the different type of raw material. Considered dependences of equilibrium output of sodium metasilicate on a temperature in the systems $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ (I), $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (II), and РШ – $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (III). It is set that in the systems (I) and (II) formations of sodium metasilicate flow with high selectivity in the area of temperatures 500 – 600 K. In the system (III) an optimum area of temperatures for the receipt of sodium metasilicate is in the interval of temperatures 550 – 700 K. Change of pressure from 0,01 to 1,0 MPa substantially does not influence on the equilibrium output of sodium metasilicate in the considered systems.

Метасиликат натрия используют в производстве технических и бытовых моющих, чистящих и отбеливающих средств, в текстильной и нефтедобывающей промышленности, в металлургии и машиностроении, для очистки бытовых и производственных стоков.

В промышленности метасиликат натрия получают в виде безводной соли, пяти- и девятиводных кристаллогидратов несколькими способами:

- растворением аморфного кремнезема в растворе каустической соды при атмосферном давлении и температуре 20 – 100 °С [1];
- путем сплавления кристаллического кремнезема с карбонатом натрия при температуре 900 – 1100 °С [1, 2];
- кристаллизацией из натрий-кремнеземистых растворов при атмосферном давлении и температуре 40 – 60 °С [3].

В Украине, отсутствует промышленное производство метасиликата натрия.

Промышленные предприятия импортируют метасиликат натрия из Рос-

сии, Китая и других стран.

Учитывая высокую стоимость аморфного кремнезема и большие энергозатраты на реализацию технологических процессов получения метасиликата натрия на основе кристаллического SiO_2 , большой практический интерес представляет разработка технологии производства метасиликата натрия из рисовой шелухи (РШ) – крупнотоннажного отхода рисового производства. РШ содержит в своем составе лигнин, целлюлозу, и минеральную часть.

Методом элементного анализа установлено, что РШ содержит, мас. %: SiO_2 – 22,24, С – 35,77, О – 36,59, Н – 5,05, N – 0,32 и может после специальной подготовки использоваться в качестве дешевого возобновляемого источника сырья для производства метасиликата натрия [4].

Разработка малоотходной технологии переработки минеральной части РШ в метасиликат натрия, а органической части – в жидкие и газообразные углеводородные продукты с широким диапазоном температур кипения является актуальной задачей, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

В настоящей работе представлены сравнительные результаты термодинамических исследований получения метасиликата натрия из различного вида исходного сырья.

Расчеты выполнялись на ЭВМ методом минимизации полного приведенного изобарно-изотермического потенциала с использованием стандартного программного комплекса ASTRA 4.0, который позволяет рассчитывать равновесные составы на основе нахождения максимума энтропии системы [5].

При проведении расчетов конденсированные фазы рассматривались в виде чистых веществ, а газовая фаза представлялась в виде смеси идеальных газов. Перечень компонентов, учитываемых при расчете, приведен в таблице.

Таблица

Компоненты, учитываемые при расчете

Система	Состав фазы	
	газовой	конденсированной, k^*
$\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$	$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{NaNO}_3$
$\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NaNO}_3, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{NaNO}_3$
РШ – NaOH – H ₂ O	$\text{N}_2, \text{N}_2\text{C}, \text{HCN}, \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2, \text{NaNO}_3, \text{C}$

Термодинамический анализ системы SiO_2 . Результаты расчета системы $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ в среде воздуха, представлены на рис. 1. Исходный состав системы в мас. %: $\text{SiO}_2 - 42,89$, $\text{NaOH} - 57,11$.

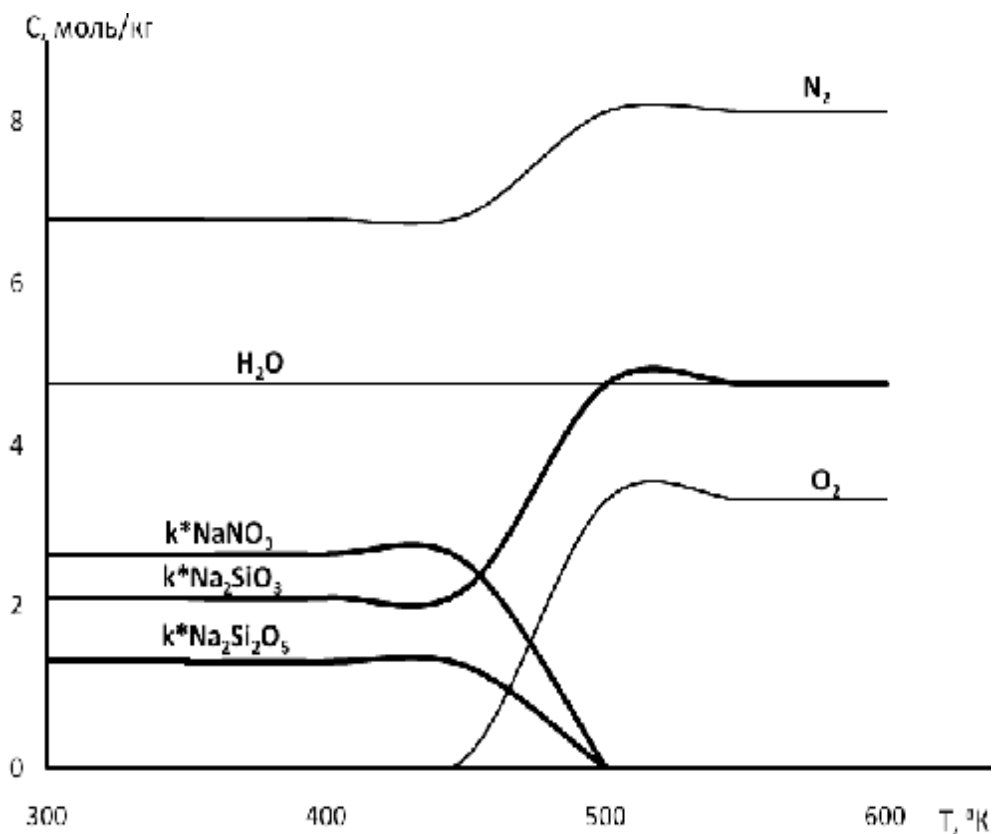


Рис. 1. Зависимость равновесного состава системы $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ от температуры в среде воздуха

В качестве равновесных конденсированных фаз в температурном интервале 300 – 600 К зарегистрированы нитрат, метасиликат и бисиликат натрия.

Как видно из рис. 1, при $T < 450$ К равновесный состав системы не меняется, а при температуре более 500 К образование метасиликата натрия протекает с высокой селективностью. Причем $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ является единственной конденсированной фазой.

В интервале температур 450 – 500 К наблюдается рост концентраций O_2 и N_2 , а содержание H_2O остается неизменным.

Изменение давления от 0,01 до 1,0 МПа не оказывает существенного влияния на равновесный состав системы.

$\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ в среде воздуха, представлен на рис. 2. Исходный состав системы в мас. %: $\text{SiO}_2 - 28,59$, $\text{NaOH} - 38,07$, $\text{H}_2\text{O} - 33,34$.

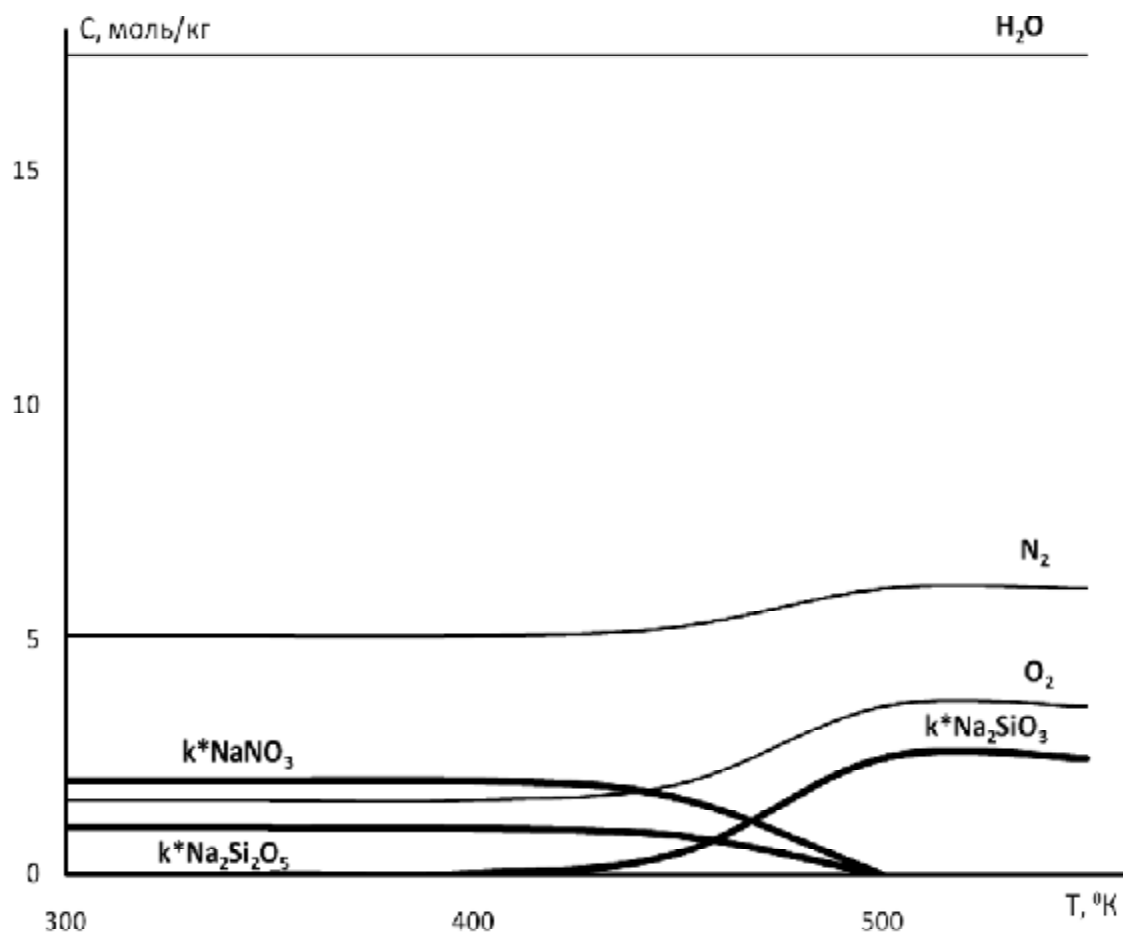


Рис. 2. Зависимость равновесного состава системы $SiO_2 - NaOH - H_2O$ от температуры в среде воздуха

Как видно и рис. 2, равновесный выход метасиликата натрия в области температур 300 – 450 К близок к нулю. При этом, равновесный выход побочных продуктов – $k^*Na_2Si_2O_5$ и k^*NaNO_3 остается неизменным до температуры 450 К.

В области температур 450 – 500 К равновесный выход побочных продуктов снижается и близок к нулю при температуре 500 К. В то время как выход целевого продукта – $k^*Na_2SiO_3$ в области 450 – 500 К увеличивается и при $T = 500 - 600$ К $k^*Na_2SiO_3$ является единственной конденсированной фазой в рассмотренной системе.

В интервале температур 450 – 500 К наблюдается увеличение содержания в системе O_2 и N_2 .

Изменение давления от 0,01 до 1,0 МПа также не оказывает существенного влияния на равновесный состав системы.

Зависимость равновесного состава системы РШ – NaOH – H₂O в среде воздуха от температуры приведена на рис. 3. Исходный состав системы в мас. %: РШ – 55,66, NaOH – 16,50, H₂O – 27,84.

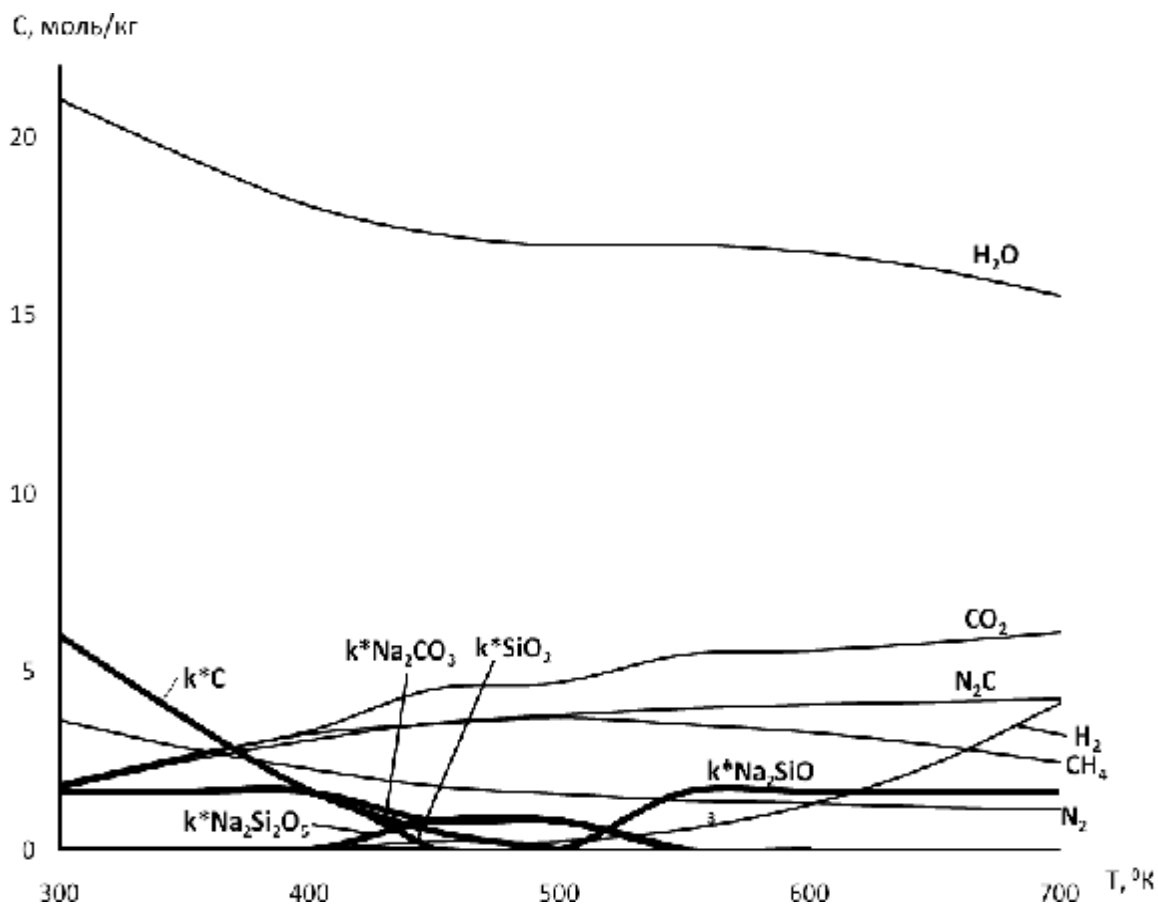


Рис. 3. Зависимость равновесного состава системы РШ – NaOH – H₂O от температуры в среде воздуха

В области температур 300 – 400 К равновесный состав k*SiO₂ в составе РШ остается неизменным, т.е. k*SiO₂ не участвует в химических превращениях.

Равновесный выход k*Na₂SiO₃ растет, достигая максимума, в температурном интервале 500 – 550 К и в интервале температур 550 – 700 К остается неизменным.

Во всем диапазоне температур равновесная концентрация H₂O уменьшается, а содержание CO₂ в системе растет.

Изменение давления от 0,01 – 1,0 МПа не оказывает существенного влияния на равновесный состав системы.

Таким образом, в результате термодинамических расчетов процессов получения метасиликата натрия из различного вида исходного сырья показано:

1) в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$, равновесный выход метасиликата натрия достигает максимума при температуре 500 К. При этом, процесс получения $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ протекает с высокой селективностью в области температур 500 – 600 К;

2) в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ также как и в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ равновесный выход $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ достигает максимума в температурном интервале 500 – 600 К;

3) термодинамические расчеты системы РШ – $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ показали, что оптимальная область температур для получения метасиликата натрия находится в диапазоне 500 – 700 К. При этом давление практически не влияет на равновесный выход продукта.

Список литературы: 1. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты / В.Д. Глуховский // Щелочные силикаты. – 1959. – 127 с. 2. Пат. 586123, С 01 В 33/32. Способ получения гранулированного метасиликата натрия / Б.А. Шихов., А.Ф. Долкарт и др. – № 2381398/2326; заявл.01.07.76; опубл. 30.12.77, Бюл. № 48. 3. Пат. 2213694 Российская федерация, МПК⁷ С 01 В 33/32. Способ получения пятиводного метасиликата натрия / Ю.А. Анфалов, Ю.В. Ковырзин и др. – № 2002106395/12; заявл. 11.03.02; опубл. 10.10.03. 4. Сорока П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / [П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова и др.] // Наукові праці Одеської нац. академії харчових технологій. – 2006. – Т. 2, № 28. – С. 4 – 10. 5. Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, В.Т. Трусов и др.]. – М.: Наука, 1982. – 216 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

А.В. ИВАНЧЕНКО, аспирант, *Н.Д. ВОЛОШИН*, докт. техн. наук,
ДГТУ, г. Днепродзержинск, Украина

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОФОСФАТНОГО УДОБРЕНИЯ ИЗ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ РЕАГЕНТНО-АДСОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ ОТ ФОСФАТОВ

Робота присвячена висвітленню питання доочистки міських стічних вод з підвищенням вмістом фосфатів за допомогою реагентів та адсорбентів і одержання біофосфатного добрива з осадів після цієї обробки.

Work is devoted coverage issues additional cleaning city sewage by means of reagents and adsorbents with reception of biophosphatic fertilizer with sludge as a result of this process.

Вступление. В последние годы на действующих городских очистных сооружениях наблюдается ухудшение качества исходных сточных вод, в частности по фосфатам [1 – 3]. Большинство сооружений очистки городских стоков основано на традиционной технологии биологической очистки, которая не обеспечивает доведения концентрации фосфатов до нормативных требований.

На многие городские очистные сооружения Украины, в частности левого берега г. Днепродзержинска, сточные воды попадают с повышенным содержанием фосфатов больше 20 мг/дм³, в то время как степень удаления этих соединений, при применении действующей технологии, в очищенных стоках составляет в среднем 15 мг/дм³ и превышает допустимую норму Украины (3,5 мг/дм³) в 4 раза. А учитывая тот факт, что европейские требования по фосфатам составляют около 0,2 мг/дм³, то на левобережных очистных сооружениях г. Днепродзержинска мировые нормативы превышаются в 75 раз. Поэтому, с целью повышения степени удаления фосфатов из городской сточной воды на действующих очистных сооружениях необходимо применение реагентов и адсорбентов на стадии доочистки.

Следствием сброса сточных вод с повышенным содержанием фосфатов есть эвтрофикация, то есть бурное цветение сине-зеленых водорослей с последующим отмиранием их избыточной биомассы, выделением токсинов, нарушением кислородного режима, «замором» рыбы [4].

Также в Украине на сегодня наблюдается дефицит фосфорных удобрений и возникает потребность в поиске новых способов их получения.

При очистке сточных вод образуется большое количество отходов, в частности избыточного активного ила, который хранят на иловых площадках, и осадков после реагентно-адсорбционной обработки. Осадки, которые образуются после очистки сточных вод с повышенным содержанием фосфора коагулянтами, представляют собой фосфаты алюминия и железа и их возможно использовать как ресурс, который содержит фосфор.

В настоящее время на большей части посевных площадей удобрения не применяются совсем. Только в 2001 – 2004 гг. почвы Украины потеряли в среднем 0,05 % гумуса, 4 мг/кг – подвижных фосфатов и 6 мг/кг – обменного калия [5]. Некоторые почвы изменились настолько, что могут быть отнесены к другой разновидности, или типу. Процессы деградации охватили практически всю территорию землепользования, все типы почв [6]. Решить этот вопрос возможно при условии возобновления их агропотенциала путем внесения достаточного количества органического вещества и фосфорных удобрений.

Постановка задачи. Следовательно, важным научным заданием является разработка новой технологии доочистки городских сточных вод с повышенным содержанием фосфатов с применением реагентов и адсорбентов и получения биофосфатного удобрения из осадков в результате этой обработки.

Результаты исследований. На основе экспериментальных исследований и теоретических расчетов нами разработана технология доочистки городских сточных вод с повышенным содержанием фосфатов которая обеспечивает доведение концентрации этих соединений до нормативов Европы ($< 0,2 \text{ мг/дм}^3$), технологическая схема которой представлена на рис. 1 (жирным шрифтом на технологической схеме показано отличия разработанной технологии от существующей на левобережных очистных сооружениях г. Днепропетровска).

Разработанная технология отличается от работающей на левобережных очистных сооружениях узлом реагентной и адсорбционной доочистки.

Применением гипохлорита кальция в качестве обеззараживателя и реагента для удаления фосфатов, сокращением регенерационной зоны и внедрением аэробной в аэротенке, а также установкой дегазатора для двухступенчатого вакуумирования исходной сточной воды из приемной камеры, ко-

торый позволит удалить вредные газы, что препятствуют эффективному функционированию активного ила. Повышению степени биологической очистки в зимний период будет способствовать установление подвижного покрытия из прозрачного материала над уровнем сточной воды в аэротенке. Дана технологическая схема гибкая относительно периодов года, а также автоматизированная в зависимости от времени суток и неравномерности подачи стоков.

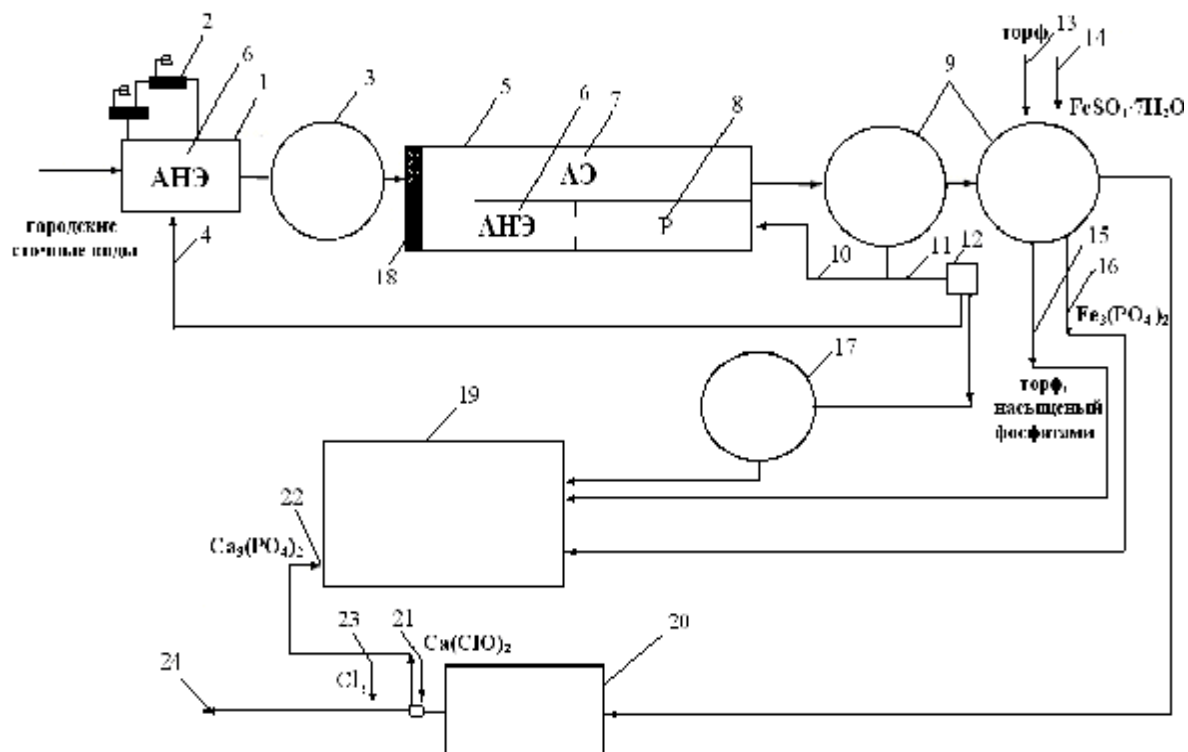


Рис. 1. Технологическая схема разработанной технологии доочистки городских сточных вод с повышенным содержанием фосфатов, которая обеспечивает доведение концентрации этих соединений до нормативов Европы ($< 0,2 \text{ мг/дм}^3$):

- 1 – приемная камера; 2 – двухступенчатый вакуумный дегазатор;
- 3 – первичный отстойник; 4 – активный ил из иловой камеры после вторичного отстойника; 5 – аэротенк; 6 – аэробная зона (АЭ); 7 – анаэробные зоны (АНЭ);
- 8 – регенерационная зона (Р); 9 – вторичные отстойники;
- 10 – активный ил на регенерацию; 11 – избыточный активный ил; 12 – иловая камера;
- 13 – торфяная загрузка; 14 – добавка сульфата железа (II);
- 15 – выгрузка торфа, насыщенного фосфатами;
- 16 – осадок после обработки сульфатом железа (II); 17 – илоуплотнитель;
- 18 – подвижное покрытие из прозрачного материала; 19 – иловые площадки;
- 20 – биопруд; 21 – добавка гипохлориту кальция; 22 – осадок $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Установлено, что при доведении концентрации фосфатов до европейских норм $< 0,2 \text{ мг/дм}^3$ экономически целесообразной является технология с такими дозами реагентов (сорбента): в период с апреля по сентябрь использовать торф концентрацией 25 г/дм^3 , гипохлорит кальция в количестве 20 мг/дм^3 ; в период с октября по март – сульфат железа (II) в количестве 60 мг/дм^3 , гипохлорит кальция концентрацией 50 мг/дм^3 .

Осадки, которые образовывались в результате реагентно-адсорбционной доочистки городских сточных вод от фосфатов, а именно торф, насыщенный фосфатами, фосфаты кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и железа $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ были высушены и использованы в качестве удобрения для выращивания пшеницы первого сорта (рис. 2). В ходе эксперимента в 4 емкости было посажено по 60 зерен пшеницы из расчета $0,2 \text{ г}$ осадка на 1 кг грунта. В четвертую емкость осадки не добавляли.



Рис. 2. Пшеница, выращенная из осадков после реагентно-адсорбционной доочистки сточной воды от фосфатов:

- 1 – торф, насыщенный фосфатами (200 мг),
- 2 – торф, насыщенный фосфатами (180 мг), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (20 мг),
- 3 – торф, насыщенный фосфатами (180 мг), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (20 мг),
- 4 – без добавления осадков.

Влияние добавки осадков после реагентно-адсорбционной доочистки сточной воды от фосфатов на высоту роста пшеницы и ее проростание представлено в виде табл. 1.

Из табл. 1 видно, что самые эффективные удобряющие свойства имеет осадок торфа, насыщенного фосфатами.

Таблица 1

Влияние добавки осадков после реагентно-адсорбционной доочистки сточной воды от фосфатов на высоту роста пшеницы и ее проростание

Осадки	Масса осадка, мг/кг грунта	Средняя высота пшеницы, см			Количество проросших зерен, шт.
		7 суток	14 суток	21 суток	
1. Торф, насыщенный фосфатами	200	7	14	19,7	57
2. Торф, насыщенный фосфатами $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	180 20	6,2	13	18,2	55
3. Торф, насыщенный фосфатами $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	180 20	5,8	12,5	17,8	49
4. Контрольная проба (без добавления осадка)	0	5	10	13,3	45

При его использовании в качестве удобрения наблюдается наивысшая степень прорастания пшеницы, а именно – 20 %. Такой же эффект получили при исследовании высоты роста пшеницы.

В ходе эксперимента средняя высота роста пшеницы через 7 суток составляла 7 см, 14 суток – 14 см, 21 сутки – 19,7 см.

Этот показатель через 21 сутки на 48 % выше, чем в контрольной пробе (без удобрения).

Известно, что осадков стоковых вод после биологической очистки возможно получать органо-минеральные удобрения [7].

В табл. 2 представлен выход биофосфатного удобрения и свой состав при применении разработанной технологии очистки городских сточных вод от фосфатов при условии доведения концентрации этих соединений до европейских норм.

Таблица 2

Выход биофосфатного удобрения и его состав

Составляющие биофосфатного удобрения	т/год	Состав, масс. %
Торф	82 415	99,6
Фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	115	0,14
Фосфат железа $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	102	0,12
Осадок после биологической очистки городских сточных вод	110	0,13
Общая масса сухого удобрения	82 742	100,00

Видно, что 99,6 % от общей массы осадков приходится на торф, насыщенный фосфатами в результате адсорбционной доочистки сточной воды. И это говорит о том, что мы в основном получаем биофосфатное удобрение на основе торфа.

Исходные данные для разработки технических условий на биофосфатное удобрение, а также содержание тяжелых металлов в нем предоставлено в табл. 3 и табл. 4.

Таблица 3

Исходные данные для разработки технических условий на биофосфатное удобрение

Показатели	Биофосфатное удобрение
Влажность, %	не менее 50
Содержание веществ на сухой продукт, %:	
азот (N) общий	не менее 1,6
фосфор (P ₂ O ₅)	не более 3,8
калий (K ₂ O)	не менее 0,1
углерод	не более 90
зольность	не менее 4,5
Кислотность (рН)	не менее 6,5
Содержание фракций крупнее 50 мм, на сухое вещество, %	0,1
Индекс БГКП, ед./дм ²	не более 10000
Патогенная микрофлора, шт./кг	–
Яйца гельминтов, шт./кг	–

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в биофосфатном удобрении

Тяжелые металлы	Содержание, мг/кг
Железо(Fe)	не более 4,16
Марганец (Mn)	не более 0,19
Медь (Cu)	не более 0,065
Цинк (Zn)	не более 9,5
Никель (Ni)	не более 0,05
Свинец (Pb)	не более 0,03
Кадмий (Cd)	не более 0,002

Согласно «Правил принятия сточных вод предприятий в коммунальные и ведомственные системы канализации населенных пунктов Украины», которая утверждена приказом Госстроя Украины от № 37 от 19.02.2002 г. и зарегистрированная в Министерстве юстиции Украины 26.04.2002 за № 403/6691,

содержание металлов в биофосфатном удобрении, которое получено из осадков сточных вод, не превышает санитарно-гигиенического норматива.

Выводы.

Из экспериментальных исследований сделан вывод о возможности получения биофосфатного удобрения из осадков городских сточных вод после реагентно-адсорбционной доочистки с содержанием фосфора 3,8 %, органического вещества 90 %.

В будущем планируется выращивать на биофосфатном удобрении овощные культуры.

Список литературы: 1. *Волошин М.Д.* Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод: монографія / [М.Д. Волошин, О.Л. Щербак, Я.М. Черненко та ін.]. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – 230 с. 2. *Зейфман Е.А.* Интенсификация процессов очистки сточных вод от биогенных элементов: учебное пособие / Е.А. Зейфман, Е.А. Лебедева, Е.А. Тихановская. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 146 с. 3. *Дзюбальок Т.* Аналіз екологічного стану довкілля м. Хмельницький на підставі моніторингових досліджень / Т. Дзюбальок // Вісник Львівського університету. – 2004. – № 30. – С. 92 – 103. 4. *Сиренко Л.А.* Цветение воды и эвтрофирование / Л.А. Сиренко, М.А. Гавриленко. – К.: Наукова думка, 1978. – 232 с. 5. *Тараріко О.Г.* Охорона родючості ґрунтів у контексті продовольчої безпеки / О.Г. Тараріко // Вісник аграрної науки. – 2003. – № 9. – С. 5 – 9. 6. *Сайко В.Ф.* Землеробство на шляху до ринку / В.Ф. Сайко. – К.: Ін-т землеробства УААН, 1997. – 48 с. 7. *Плахотнік О.М.* Одержання органо-мінеральних добрив з осадів стічних вод: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» / О.М. Плахотнік. – Дніпропетровськ, 2006. – 20 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

В.Ю. КАУЛІН, І.Г. КРУТЬКО, канд. техн. наук, ДонНТУ, г. Донецьк

ВПЛИВ ХЛОРВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ НА СКЛАД ТА СТРУКТУРУ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ

Досліджено вплив хлорвмісних полімерів на склад та структуру кам'яновугільного пеку. Модифікація кам'яновугільного пеку полівінілхлоридом в комбінації з антраценовою фракцією дає можливість одержати кам'яновугільний пік з заданими полімерними властивостями і використовувати його в якості полімерної матриці при створенні дисперсонаповнених полімерних композитів.

Influence of polymers which contain chlorine on composition and structure of coal tar pitch was researched. Coal tar pitch modification by polyvinylchloride in combination with anthracene fraction gives a possibility to get a coal tar pitch with the set polymeric properties and to use it as polymeric matrix while creation of disperse-filled polymeric compos.

Кам'яновугільний пік – залишок, отриманий при ректифікації смоли, який являє собою продукт чорного кольору, однорідний за зовнішнім виглядом і складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук. Це наймасовіший продукт переробки кам'яновугільної смоли [1]. Потенціальні ресурси піку в коксохімічній промисловості України оцінюються в приблизно 500 тис. т на рік.

Основна маса кам'яновугільного піку, що складає близько 25 % від його ресурсів використовується для виробництва пікового коксу та в'язучого матеріалу, що йдуть на виготовлення електродної продукції. Однак в останні роки спостерігаються неконтрольовані коливання складу та властивостей кам'яновугільних піків, в основному, через зміну властивостей кам'яновугільних смол. Ця обставина суттєво вплинула на попит кам'яновугільного піку в бік його зниження.

Внаслідок вищесказаного стає актуальним пошук нових шляхів раціонального використання хімічного потенціалу кам'яновугільного піку.

Окрім того, слід відмітити, що в наш час спостерігається тенденція до створення полімерних матеріалів за участі вуглецю (або вуглецевих матеріалів), зокрема до використання графіту. Одним з таких вуглецевих матеріалів може бути й кам'яновугільний пік.

Через складність хімічного складу піку його характеризують груповим складом. Пік складається з α -, β - і γ -фракцій. β -фракція являє собою плавку

речовину чорного кольору с коричневим відтінком та блискучою поверхнею, пластична та може витягуватися в нитки. Молекулярна маса 480 – 500. Вміщує 3 – 6-тикілчасті конденсовані ароматичні та гетероциклічні сполуки, які представлені конденсованою ароматикою, конденсованими гетероциклами та гетероатомами S, N, O і функціональними групами CN, NH, CO, у незначних кількостях виявлені гідроароматичні та циклопарафінові сполуки. Якщо піку властивий полімерний характер, то полімерні властивості обумовлені передусім фізико-хімічними властивостями β -фракції [2, 3].

Однак, для того, щоб використовувати кам'яновугільний пік в якості полімерної матриці для створення композиційних полімерних матеріалів, його полімерні властивості слід посилювати.

Однією зі специфічних особливостей полімерів є їх здатність до різкої зміни властивостей при додаванні незначних добавок низькомолекулярних речовин. Враховуючи таку властивість, пік можна піддавати модифікації з метою направленої зміни його властивостей.

Вся система кам'яновугільного піку знаходиться в нерівноважному стані, і на будь-яку хімічну дію система відповідає незворотними змінами у співвідношенні мономерних, олігомерних і висококонденсованих складників.

Нами в лабораторних умовах були проведені дослідження щодо впливу хлорвмісних добавок на груповий склад і структуру кам'яновугільного піку. Пік піддавався термообробці в термостаті за температури 120 °C на протязі 1 години з певною кількістю відповідного реагенту.

Перхлорвініл є продуктом хлорування полівінілхлориду, вміст хлору 61 – 65 %, вологість 0,3 %, температура розкладання 140 – 145 °C.

Результати досліджень показані в таблиці. Перхлорвініл комбінували також з поліненасиченими кислотами (ПНК) та дибутилфталатом (ДБФ), який грав роль пластифікатору.

Аналіз отриманих даних показав, що ПХВ посилює процеси поліконденсації, які призводять до збільшення в 2,1 рази вмісту α -фракції за рахунок інтенсифікації в 1,9 рази процесу деструкції β -фракції і знижує кількість летучих речовин, що виділяються, в 3 рази. Таке зростання вмісту висококоденсованої складової піку (α -фракції) за рахунок менш конденсованих призводить до ущільнення його структури і, відповідно, до суттєвого збільшення температури розм'якшення.

До того ж отриманий ПХВ-пікополімер володіє низькою текучістю, що сильно затрудняє його переробку.

Модифікація кам'яновугільного піку перхлорвінілом

№ досл.	Модифікатори, %		Пласти- фікатор, %	Зміна групового складу, %				Втрата ма- си у вигляді ле- тучих речо- вин, %	Тепло- стій- кість за Віком, °С
				$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$	$\Delta(\alpha+\beta)$		
1	ПХВ, 10	-	-	11,45	-15	1,3	-3,55	2,0	68
2	ПХВ, 10	ПНК, 10	-	11,75	-11,1	-3,8	0,65	3,2	80
3	ПХВ, 10	-	ДБФ, 10	8,75	-15,1	1,7	-6,35	4,7	58

$$\Delta\alpha=(\alpha_0-\alpha)/\alpha_0; \Delta\beta=(\beta_0-\beta)/\beta_0; \Delta\gamma=(\gamma_0-\gamma)/\gamma_0,$$

де $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – вміст відповідної фракції у вихідному кам'яновугільному піці;

α, β, γ – вміст відповідної фракції в кам'яновугільному піці після обробки.

Лабораторні дослідження продовжили, використовуючи хлорвмісний полімер - полівінілхлорид (ПВХ).

Полівінілхлорид – полярний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією, з активними функціональними групами й подвійним зв'язком.

Це аморфний полімер з температурою склування 70 – 80 °С. За розчинністю, адгезією та еластичністю ПВХ поступається перхлорвінілу, однак більш термостійкий і важче відщеплює хлор.

При термохімічній обробці піку в присутності ПВХ та антраценової фракції істотно змінюється його груповий склад.

При додаванні до піку антраценової фракції від 5 до 10 % відбувається зростання вмісту β -фракції від 1 до 4,1 %.

Додавання полівінілхлориду від 1 до 10 % до суміші піку з 10 % антраценової фракції призводить до ще більшого накопичення β -фракції від 4,1 до 10,7 % . Результати виражені графічно на рисунку.

Додавання хімічних добавок впливає і на теплостійкість кам'яновугільного піку.

Додавання антраценової фракції в кількості від 5 до 10 % зменшує температуру розм'якшення піку за Віком після термообробки з 55 до 39 °С, що вказує на високу пластифікуючу дію цього реагенту.

При додаванні до суміші піку з 10 % антраценової фракції полівінілхлориду в кількості від 1 до 10 % температура розм'якшення збільшується до 51 °С. Це свідчить про структурування кам'яновугільного піку з посиленням міжфазної та міжмолекулярної взаємодії.

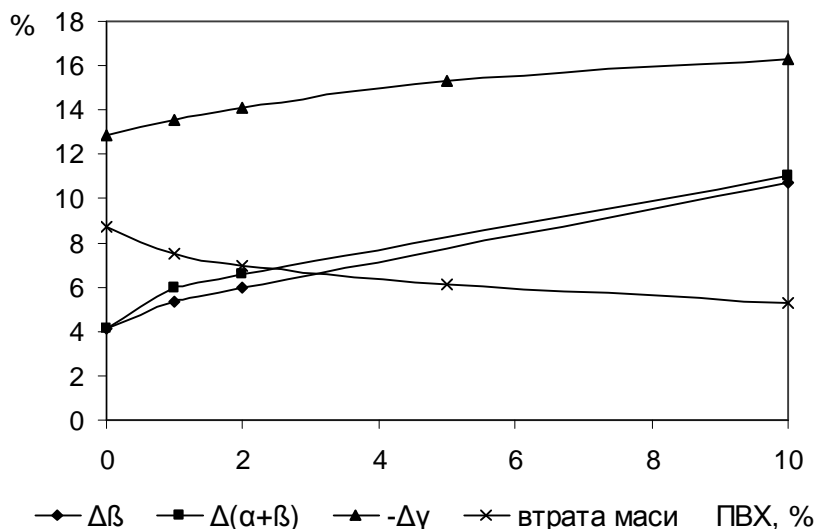


Рисунок – Вплив кількості модифікатора ПВХ на груповий склад суміші
Пік – Антраценова фракція – ПВХ

Висновки.

Таким чином, ПХВ є активнішим модифікатором у порівнянні з ПВХ. Але використання ПХВ-модифікатору руйнує основну полімерну складову кам'яновугільного піку – β -фракцію, тому такий пік не може бути використаний в якості полімерного в'язучого.

Модифікація кам'яновугільного піку полівінілхлоридом в комбінації з антраценовою фракцією дає можливість отримати кам'яновугільний пік із заданими полімерними властивостями і використовувати його в якості полімерної матриці при створенні дисперсно-наповнених полімерних композитів.

Список літератури: 1. Привалов В. Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металургія, 1981. – 208 с. 2. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования для полимерных материалов / М.С. Литвиненко. – Х.: Черная и цветная металлургия, 1962. – 428 с. 3. Пітюлін І.Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія / І.Н. Пітюлін. – Х., 2004. – 480 с.

Поступила до редколегії 22.03.10

Р.Н. КЛИМЕНКО, ОАО «Сумыхимпром», Украина

С.В. ДУДКА, ОАО „Укрхимпроект”, г. Сумы, Украина

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО МИНЕРАЛЬНОГО NPS УДОБРЕНИЯ

У статті показано можливість використання фосфогіпсу у виробництві складних мінеральних добрив. Запропоновано спосіб виробництва нового мінерального добрива типу NPS марки 10 : 40 : 5. Визначено оптимальні значення технологічних параметрів процесу кислотного розкладу фосфориту.

The article touches upon the availability of phosphogypsum in complex mineral fertilizer's manufacturing. Production process of new mineral fertilizer NPS 10:40:5 is introduced. Optimal meaning of technological variable in phosphate's acid destruction determined.

На сегодняшний день большинство методов производства фосфорсодержащих минеральных удобрений основано на использовании экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Существует несколько основных способов ее получения, из которых наибольшее распространение получила сернокислотная экстракция.

Однако ее реализация характеризуется существенным недостатком – образованием крупнотоннажного отхода производства фосфогипса.

Предложен ряд способов использования фосфогипса в производстве удобрений на основе его смеси с фосфатами аммония, суперфосфатом, органическими удобрениями и пр.

Однако их экономическая и технологическая целесообразность неоднозначна: вывод фосфогипса из производственного цикла с дальнейшим его возвратом сопряжен со значительными трудностями.

Согласно данным агрохимических исследований [1], одним из перспективных является азотно-фосфорное минеральное удобрение, обогащенное серой с соотношением питательных элементов $N : P_2O_5 : S - 1 : 4 : 0,5$.

Разработка технологии производства данного удобрения с использованием фосфогипса как серосодержащего сырья является актуальной с позиций снижения объемов образующегося фосфогипса и уменьшения расходной нормы серной кислоты.

Цель работы. Разработка технологических основ производства нового минерального удобрения типа NPS марки 10 : 40 : 5.

Материал и результаты исследований. В отличие от существующих технологий производства удобрений, основанных на введении фосфогипса в качестве сырья, в разрабатываемой технологии предусматривается синтез сульфата кальция в одном технологическом процессе производства минерального удобрения. В связи с этим разрабатываемая технология наряду с основными стадиями производства – разложение фосфатного сырья фосфорной кислотой и нейтрализация пульпы аммиаком – включает также стадию введения в кислую пульпу серной кислоты с целью осаждения сульфата кальция.

Первой стадией процесса синтеза минерального удобрения типа NPS марки 10 : 40 : 5 является кислотное разложение фосфорита фосфорной кислотой с последующим введением в пульпу серной кислоты.

Основными технологическими параметрами данной стадии являются массовые соотношения $\frac{P_2O_5}{CaO}$ и $\frac{P_2O_5}{SO_3}$. В лабораторных условиях моделировался процесс получения сложного минерального удобрения при соотношениях показателей $\frac{P_2O_5}{SO_3} = 2,0 - 6,1$ и $\frac{P_2O_5}{CaO} = 3,3 - 19,2$.

В качестве фосфатного сырья использовался сирийский фосфорит, используемый в настоящее время на территории Украины для производства ЭФК и удобрений на ее основе.

В начальный период экстракции реакция взаимодействия фосфорита с ЭФК характеризуется высокой скоростью протекания: уже через 15 мин от начала реакции степень разложения составляет 33,1 – 56,8 % в зависимости от температуры проведения процесса.

В интервале времени $\tau = 15 - 60$ мин рост степени разложения уже не так интенсивен; а значения степени разложения фосфорита через 90 мин лишь незначительно отличаются от соответствующих показателей при $\tau = 60$ мин.

Повышение температуры процесса до 90 °С позволяет достигнуть степени разложения 85 – 87 %.

Введение в пульпу фосфорнокислотного разложения фосфорита серной кислоты способствует повышению температуры пульпы до 93 – 95 °С.

При этом также возрастает и плотность пульпы, которая составляет 1,390 – 1,410 г/см³. Применение серной кислоты обеспечивает значительный рост степени разложения фосфорита: при расходе 0,3 ч. серной кислоты на 1 ч. P₂O₅ степень разложения достигает 95 %.

В лабораторных условиях изучен процесс фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита в широком интервале технологических параметров: температура процесса T = 20 – 90 °С; концентрация ЭФК С 23 – 31 % P₂O₅; норма расхода ЭФК N 1,0 – 3,0.

Статистической обработкой экспериментальных данных установлены функциональные зависимости $\alpha = f(T)$; $\alpha = f(C)$; $\alpha = f(N)$, которые описываются следующими уравнениями:

$$a = -0,0052 \cdot T^2 + 0,937 \cdot T + 32,8 \quad (1)$$

$$a = -0,1315 \cdot C^2 + 8,021 \cdot C - 42,086 \quad (2)$$

$$a = -2,948 \cdot N^2 + 20,318 \cdot N + 58,9 \quad (3)$$

На основании функций (1, 2, 3) определены оптимальные параметры кислотного разложения фосфорита. Максимум функции (1) соответствует значению температуры 90,1 °С. Функция (2) характеризуется наличием максимума, отвечающего концентрации кислоты 30,5 % P₂O₅. Анализ функции (3), отображающей зависимость степени разложения фосфорита от нормы ЭФК, показал, что в интервале значений показателя нормы ЭФК 1,0 – 3,0 данная функция характеризуется отсутствием критических точек, и соответственно не имеет максимума. Установлено, что для получения удобрения NPS 10 : 40 : 5 массовые соотношения P₂O₅ / SO₃ и P₂O₅ / CaO должны составлять соответственно 2,9 – 3,3 и 4,4 – 4,8.

Методом факторного эксперимента установлены коэффициенты уравнения обобщенной функции $\alpha = f(T, N, C)$:

$$a = 0,450 \cdot T + 9,388 \cdot N + 1,166 \cdot C \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет рассчитать значения технологических параметров при заданном значении степени разложения.

Аммонизация пульпы является одной из основных стадий процесса получения удобрения. Количество вводимого аммиака определяется условием

полной нейтрализации свободной кислотности пульпы, что реализуется путем проведения аммонизации в интервале рН 3,8 – 4,2. Получение удобрения с рН менее 3,8 приводит к ухудшению качества продукта по причине наличия в нем свободной кислотности (до 3 – 4 % в пересчете на H_3PO_4); увеличение рН более 4,2 также нежелательно, т.к. влечет за собой существенную ретроградацию усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 .

В результате замены части P_2O_5 ортофосфорной кислоты на P_2O_5 фосфатного сырья, снижение количества образуемого фосфогипса составляет 0,875 т на т 100 % P_2O_5 минерального удобрения NPS 10 : 40 : 5. Снижение расходной нормы серной кислоты соответственно составляет 0,3 т H_2SO_4 .

Готовый продукт представляет собой минеральное удобрение, содержащее в своем составе азот аммонийной формы в количестве 10,0 %, массовая доля P_2O_5 общ. составляет 40,2 %. Следует отметить высокое содержание усвояемых фосфатов: массовая доля P_2O_5 усв. составляет 39,4 %, или 98,5 % от P_2O_5 общ.

Способ получения данного удобрения реализован на производственных мощностях ОАО «Сумыхимпром». Материалы проведенных исследований защищены Патентами Украины [2, 3].

Выводы.

1. В результате проведенных работ разработаны технологически основы получения нового минерального удобрения типа NPS 10 : 40 : 5.

2. Проведенные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры кислотного разложения фосфорита, при которых степень разложения максимальна.

3. Введение в состав удобрения фосфорита обеспечило уменьшение объема образования фосфогипса на 0,875 т и снижение расходной нормы серной кислоты в количестве 0,3 т на т 100 % P_2O_5 минерального удобрения NPS 10 : 40 : 5.

Список литературы: 1. Заречений В.Г. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив / [В.Г. Заречений, І.П. Воробйова, М.О. Трофименко та ін.]. – Суми: Університетська книга, 2004. – 189 с. 2. Пат. № 88953 Україна, МПК С05В 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива / В.М. Волков, М.О. Трофименко, В.І. Степаніщенко, Є.В. Лапін, Р.М. Клименко та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Сумихімпром”. – № а200711679; заявл. 22.10.07; опубл. 10.12.09, Бюл. № 23. 3. Пат. на корисну модель № 42088.Україна, С05В 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива / Є.В. Лапін, В.М. Волков, Р.М. Клименко, В.І. Тошинський та ін. заявл. 29.12.08; опубл. 25.06.09, Бюл. № 12.

Е.В. ШОВКОПЛЯС, аспирант, **А.В. ЗАЙЧУК**, канд. техн. наук,
Я.И. БЕЛЫЙ, докт. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

ХРОМСОДЕРЖАЩИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Експериментальними дослідженнями встановлені фазовий склад та особливості зміни забарвлення хромвмісних композицій, синтезованих на основі оксидів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з використанням в якості базової сировини промислового доменного шлаку. Розроблений склад керамічного пігменту оливково-зеленого кольору забезпечує високу якість та стабільні оптико-кольорові показники різного виду склопокриттів.

Conducted complex investigations have established the phase composition and features discoloration chromium-containing compositions, synthesized in the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, using as a main component of industrial blast furnace slag. Developed practical composition of ceramic pigment of olive-green color provides high quality and stable optical color indices vitreous.

Керамические пигменты различной цветовой гаммы широко применяются для декорирования изделий в силикатной, лакокрасочной, полимерной и других отраслях промышленности. Такие пигменты, как правило, готовятся на основе технически чистых сырьевых материалов [1], что вызывает достаточно высокую их себестоимость. В последние годы при синтезе керамических пигментов проводятся исследования [2 – 4] и по использованию в качестве базового сырья вторичных материалов промышленности. В то же время в литературе практически отсутствуют данные о применении в пигментной технологии отходов металлургического комплекса, которые являются наиболее многочисленными и крупнотоннажными и преимущественно используются лишь в строительной отрасли.

В связи с этим, нами проведены исследования, которые были направлены на выявление возможности синтеза керамических пигментов на основе отхода металлургической промышленности, в частности, гранулированного доменного шлака, который характеризуется достаточно высокой стабильностью химического состава и низким содержанием в нем оксидов железа (суммарно не более 0,8 масс. %).

Химическим анализом опытного шлака одного из металлургических предприятий Украины было установлено (табл. 1), что его основными ком-

понентами являются CaO и SiO₂, общее содержание которых составляет 84,5 масс. %. Эти оксиды наряду с основными хромофорами (оксидами хрома, никеля и ванадия) входят в составы известных керамических пигментов зеленой цветовой гаммы и вводятся в их шихты с помощью технически чистого или природного сырья.

Таблица 1

Химический состав пробы опытного доменного шлака, масс. %

Наименование материала	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Доменный гранулированный шлак	38,4 6	7,16	46,0 4	4,91	0,4 9	0,28	0,22	0,51	0,32	1,6 1

Фазовый состав исследуемого шлака, в соответствии с данными проведенного рентгенофазового анализа (рис. 1), представлен преимущественно стеклофазой (97 – 98 %), в которой имеется небольшое количество кристаллических образований в виде твердого раствора мелилита и гидросиликата кальция состава ксонотлита (6CaO·6SiO₂·H₂O) с характерными для них дифракционными максимумами при $d \cdot 10^{-10} = 2,86; 2,45; 2,28$ и $d \cdot 10^{-10} = 3,22; 3,03; 1,98$ м соответственно [5].

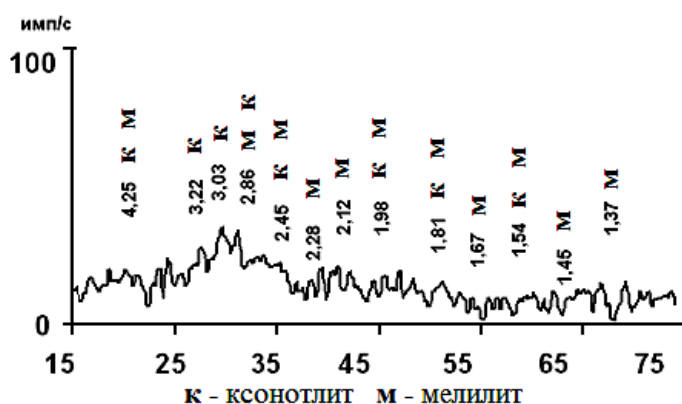


Рис. 1. Рентгенограмма опытной пробы доменного шлака

Указанный гидросиликат кальция, по-видимому, является продуктом гидратации шлаковых минералов и образуется в процессе мокрой грануляции расплава шлака, а также последующего длительного нахождения его в отвалах.

Наличие гидросиликата кальция в доменном шлаке подтверждается также данными дифференциально-термического анализа (рис. 2), в соответ-

ствии с которыми на термогравиметрической кривой отмечается потеря массы пробы в температурном интервале 480 – 780 °С около 3,29 %, вызванная его дегидратацией.

Размягчению стеклофазы доменного шлака соответствует эндотермический эффект при 660 °С, а его кристаллизации – интенсивный экзоэффект при температуре 860 °С.

Экзоэффект при 980 °С, сопровождающийся приростом массы пробы (кривые TG и DTG), вероятно, связан с окислением сульфидной серы, которая входит в структуру шлакового стекла.

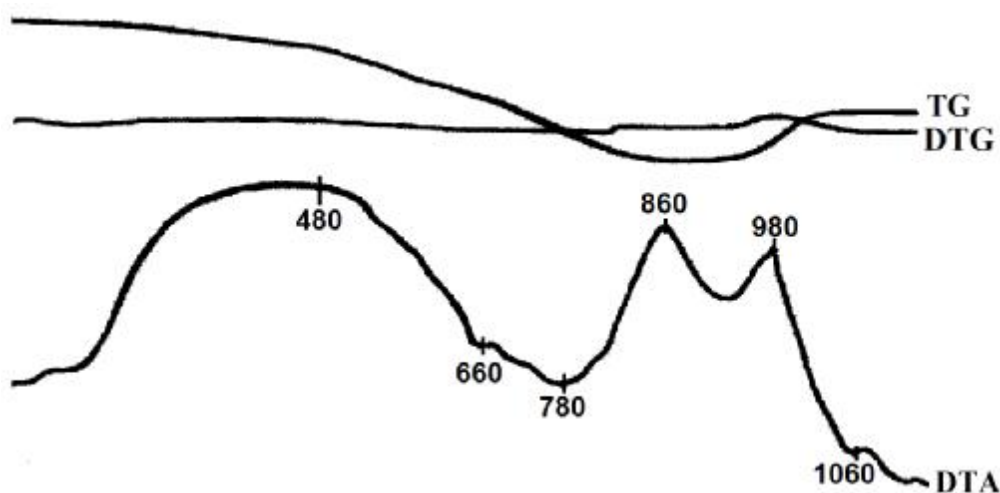


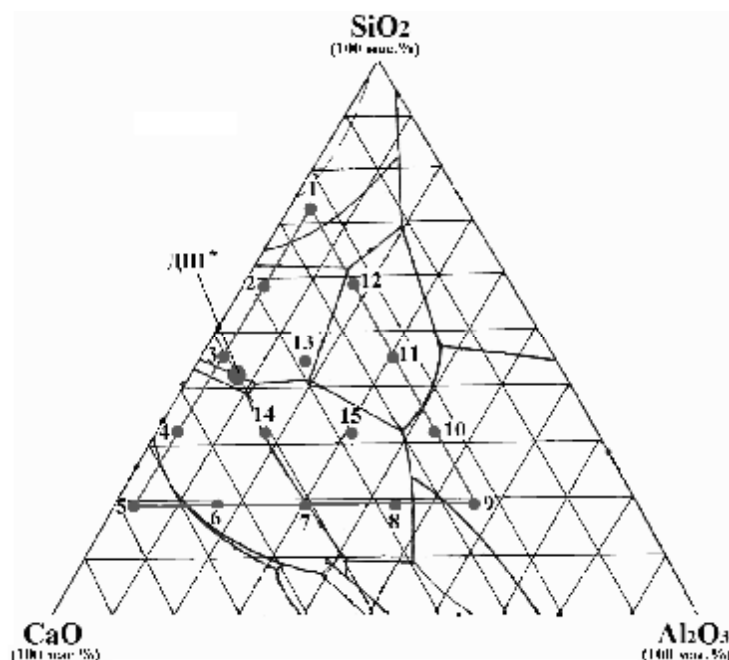
Рис. 2. Дифференциально-термический анализ пробы доменного шлака

Приведенные данные по исследованию доменного шлака позволяют рассматривать его как перспективный источник дешевого сырья для синтеза низкообжиговых керамических пигментов, в частности зеленой цветовой гаммы.

Литературные данные свидетельствуют и о том, что часто синтез керамических пигментов различной цветовой гаммы проводят с широким использованием оксидов кальция, алюминия и кремния, т.е. фактически на основе оксидной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которая является базовой и для промышленных доменных шлаков. Ранее нами [6] были изучены закономерности изменения окраски хромсодержащих композиций в указанной системе, полученных с использованием технически чистых сырьевых материалов.

Было установлено, что на интенсивность зеленой окраски синтезируемых пигментов существенно влияют кислотно-основные свойства опытных композиций и температурно-временные условия их обжига.

С учетом отмеченного, возник интерес выявить особенности изменения окраски при обжиге хромсодержащих композиций, полученных с использованием доменного шлака в качестве базового сырья. При этом использовали симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента 4-го порядка. Область опытных составов в кальцийалюмосиликатной системе была ограничена концентрацией доменного шлака не менее 50 масс. % (с дополнительной подшихтовкой недостающих оксидов кварцевым песком, техническим глиноземом и мелом). Содержание базовых оксидов в опытных шихтах в целом варьировалось в пределах, мас. %: CaO 23,02 – 77,19; Al₂O₃ 3,58 – 57,75 и SiO₂ 19,23 – 73,40. Размещение составов экспериментальных точек в базовой трехкомпонентной системе представлено на рис. 3.



ДШ* – точка состава доменного шлака в пересчете на основные компоненты системы

Рис. 3. Расположение экспериментальных точек в исследуемой области системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂

Оксид хрома вводили в составы опытных шихт в небольшом количестве (2,5 масс. ч.) с целью более полного выявления эффективности и особенностей его окрашивающего действия. Обжиг исследуемых композиций проводили в лабораторной электропечи в интервале температур 1050 – 1150 °С с выдержкой в течение одного часа. Составы и характеристика синтезированных композиций приведены в табл. 2, а зависимость опико-цветовых показателей от содержания основных оксидов в них – на рис. 4.

Таблица 2

Составы и характеристика исследуемых композиций, содержащих 2,5 масс. ч. оксида хрома

Номера по рис. 3	Характеристика композиций, обожженных при различных температурах											
	1050 °С				1100 °С				1150 °С			
	λ, нм	КДО, %	λ, нм	КДО, %	Цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	Цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	Цвет (визуально)	
1	576	47,53	568	47,27	Светло-серый с зеленоватым оттенком	568	46,12	Светло-серый с насыщенным зеленоватым оттенком	550	42,39	Светлый зеленовато-серый	
2	575	54,36	565	44,38	Светло-серый с зеленоватым оттенком	570	42,32	Светло-серый с зеленым оттенком	570	40,91	Светлый бежево-серый с зеленым оттенком	
3	565	59,15	505	33,01	Зеленый с салатовым оттенком	574	39,94	Зеленовато-салатовый	588	39,33	Светлый бежево-коричневый	
4	570	62,97	506	33,63	Серовато-зеленый	506	33,32	Зеленый с сероватым оттенком	530	23,64	Зеленый	
5	576	66,58	510	42,01	Бледный серовато-зеленый	510	39,97	Бледный серовато-зеленый	551	37,03	Бледный серо-зеленый	
6	571	62,74	505	36,78	Светлый серовато-зеленый	515	36,35	Светлый серовато-зеленый	569	33,26	Светлый серо-защитный	
7	570	59,34	502	33,66	Серовато-зеленый	520	28,50	Зеленый с серо-салатовым оттенком	563	25,39	Салатово-защитный неоднородный	
8	565	54,94	575	41,58	Салатовый с серым оттенком	582	51,27	Желтовато-салатовый с сероватым оттенком	586	52,34	Салатово-желтый с сероватым оттенком	
9	563	46,06	589	55,03	Бежево-желтый с серым оттенком	590	60,33	Бежево-желтый	597	54,88	Розово-бежевый	
10	570	46,85	592	52,74	Серовато-бежевый	596	57,66	Серовато-бежевый с розовым оттенком	611	50,34	Светлый бежево-розовый с сероватым оттенком	
11	574	47,78	590	50,82	Светлый серо-бежевый с розовым оттенком	592	56,74	Светлый серо-бежевый с розовым оттенком	592	50,11	Светлый салатово-розовый	
12	574	47,83	583	50,69	Светлый бежево-серый с зеленоватым оттенком	580	52,77	Светлый бежево-серый с зеленоватым оттенком	570	48,31	Светлый серо-салатовый	
13	571	47,08	577	45,33	Светлый бежево-серый с салатовым оттенком	578	49,76	Светлый бежево-серый с салатовым оттенком	580	43,12	Светлый салатово-бежевый с серым оттенком	
14	574	53,83	579	35,07	Салатово-защитный	582	40,49	Защитный	590	41,88	Коричнево-горчичный	
15	577	47,56	586	49,35	Желто-бежевый	587	53,32	Желто-бежевый	594	48,90	Коричнево-бежевый с розовым оттенком	

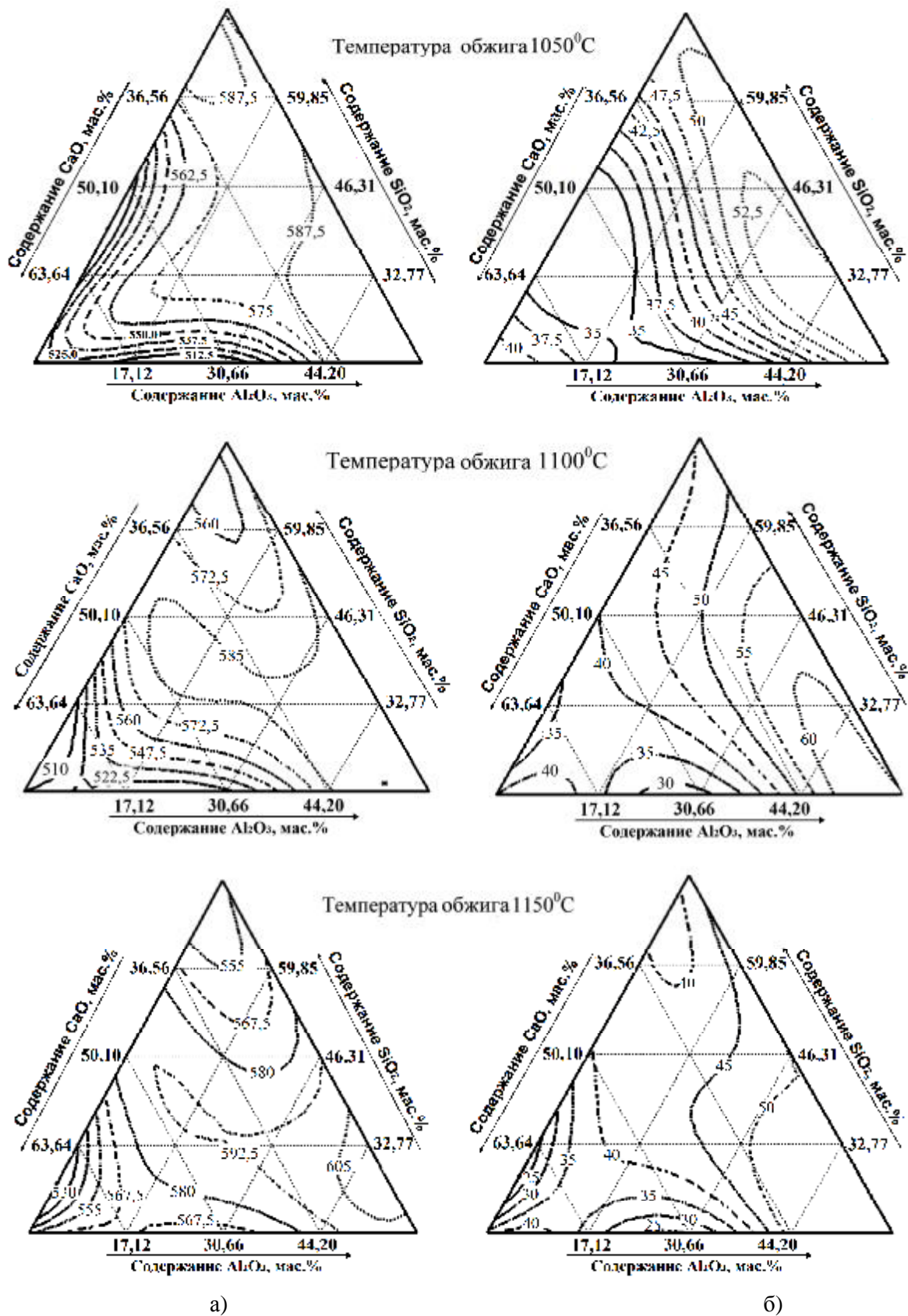


Рис. 4. Зависимость цветового тона (а) и КДО (б) исследуемых композиций от содержания базовых оксидов в их составе

Экспериментально установлено, что:

– в области системы, характеризующейся постоянной концентрацией Al_2O_3 (3,58 масс. %) с увеличением содержания оксида кальция в составе исследуемых шихт (1 – 5) имеет место образование зеленой окраски композиций, максимум интенсивности которой при температуре синтеза 1050 °С приходится на состав 3 (50,10 масс. % CaO), что подтверждается переходом значений доминирующей длины волны из желтой (568 – 565 нм) в более коротковолновую (зеленую) область спектра с $\lambda = 505$ нм и снижением коэффициента диффузного отражения (КДО) от 47,27 % (состав 1) до 33,01 % (состав 3). Дальнейший рост концентрации оксида кальция (до 77,19 мас.%) в указанной области системы приводит к формированию серовато-зеленого цвета ($\lambda = 510$ нм, КДО = 42,01 %). Повышение температуры обжига исследуемых шихт до 1100 и особенно 1150 °С вызывает смещение максимума интенсивности зеленой окраски в высококальциевую область системы (состав 4), которая характеризуется значениями λ и КДО соответственно 506 – 530 нм и 33,32 – 23,64 %;

– при обжиге композиций с постоянным содержанием кремнезема (19,23 масс. %), увеличение концентрации оксида алюминия в их составах, обуславливает постепенное изменение окраски синтезированных порошков от светлой серовато-зеленой до бежево-желтой и розово-бежевой. Максимум интенсивности зеленой окраски таких композиций, обожженных в интервале 1050 – 1100 °С, отмечается при концентрации Al_2O_3 30,66 масс. %, что подтверждается минимальным значением доминирующей длины волны в пределах 502 – 520 нм и КДО 33,66 – 28,50 %. Повышение температуры обжига опытных шихт состава 7 до 1150 °С приводит к формированию неоднородной салативо-защитной окраски с $\lambda = 563$ нм и КДО 25,39 %;

– синтез композиций, в которых варьировалось содержания кремнезема и глинозема при постоянной концентрации оксида кальция, в температурном интервале 1050 – 1100 °С, вызывает формирование окраски от серовато-бежевой до бежево-серой при увеличении содержания SiO_2 в шихтах до 59,85 масс. % (составы 10 – 12). При этом происходит смещение значений цветового тона из оранжевой (592 – 596 нм) в желтую часть спектра (580 – 583 нм). Увеличение температуры синтеза пигментов до 1150 °С вызывает дальнейшее изменение их цвета от светлого бежево-розового до салативо-розового, что также подтверждается динамикой изменения оптико-цветовых показателей (рис. 4).

При одновременном варьировании трех оксидов в составе исследуемых композиций в многокальциевой области базовой системы (более 50,10 масс. % CaO) образуется защитная окраска, максимум интенсивности которой приходится на температуру 1100 °С ($\lambda = 582$ нм, КДО = 40,49 %).

В высококремнеземистой области системы имеет место светлый бежево-серый цвет синтезированных порошков (до температуры 1100 °С), который изменяется на салатово-бежевый (1150 °С). В этом случае наблюдается некоторое увеличение значений цветового тона от 577 – 578 до 580 нм при одновременном снижении КДО от 45,33 – 49,76 до 43,12 % (состав 13).

С увеличением температуры обжига композиции, отличающейся повышенным содержанием глинозема (свыше 30,67 масс. %), цвет порошков изменяется от желто-бежевого до коричневатого-бежевого с розовым оттенком. Отмеченное сопровождается смещением длины волны из желтой (586 нм) в оранжевую (594 нм) область спектра и падением КДО до 48,90 % (рис. 5).

Из выше установленного следует, что для синтеза практических составов керамических пигментов зеленой цветовой гаммы с использованием в качестве основного компонента промышленного доменного шлака наиболее перспективными являются псевдобинарные кальцийсиликатная и кальцийалюминатная области изучаемой системы.

С учетом отмеченного в дальнейшем нами в композиционные шихты составов 4 и 8, которые отличались наиболее ярко выраженными зеленой и салатовой окрасками (табл. 2), была введена повышенная концентрация хромофора – оксида хрома – (40 масс. ч.). Обжиг таких шихт проводили при температурах 1150 и 1100 °С соответственно. Однако, полученные при этом пигменты отличались неоднородностью окраски (отмечено присутствие в порошках включений желтого цвета), что свидетельствует о частичном присутствии в их составе соединений и шестивалентного хрома.

По данным РФА фазовый состав пигмента 4 (рис. 5а) наряду с красящими соединениями (оксидом трехвалентного хрома и низкотемпературной формой хромита кальция – β -CaCr₂O₄) также представлен твердым раствором мелилита, близким по составу к окерманиту (2CaO·MgO·2SiO₂) с характерными для него пиками при $d \cdot 10^{-10} = 3,09; 2,83; 2,47; 2,03$ м. Мелилит является продуктом кристаллизации стеклофазы доменного шлака в процессе обжига пигмента. Кроме того, в синтезированном пигменте зафиксировано высокое содержание и высокоосновного силиката кальция (3CaO·SiO₂), кото-

рый является следствием взаимодействия добавляемых подшихтовочных компонентов.

В пигменте состава 8 в роли основной цветонесущей фазы по данным рентгенофазового анализа (рис. 5б) выступает оксид трехвалентного хрома. Кроме того, фиксируется мелилит, а продуктами высокотемпературного взаимодействия подшихтовочных компонентов (мела и технического глинозема) в таком пигменте является и монокальциевый алюминат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и диалюминат кальция ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), для которых отмечаются характеристические максимумы на дифрактограмме при $d \cdot 10^{-10} = 3,70; 3,30; 2,96; 2,50$ и $d \cdot 10^{-10} = 4,58; 3,56; 2,65; 2,16$ соответственно.

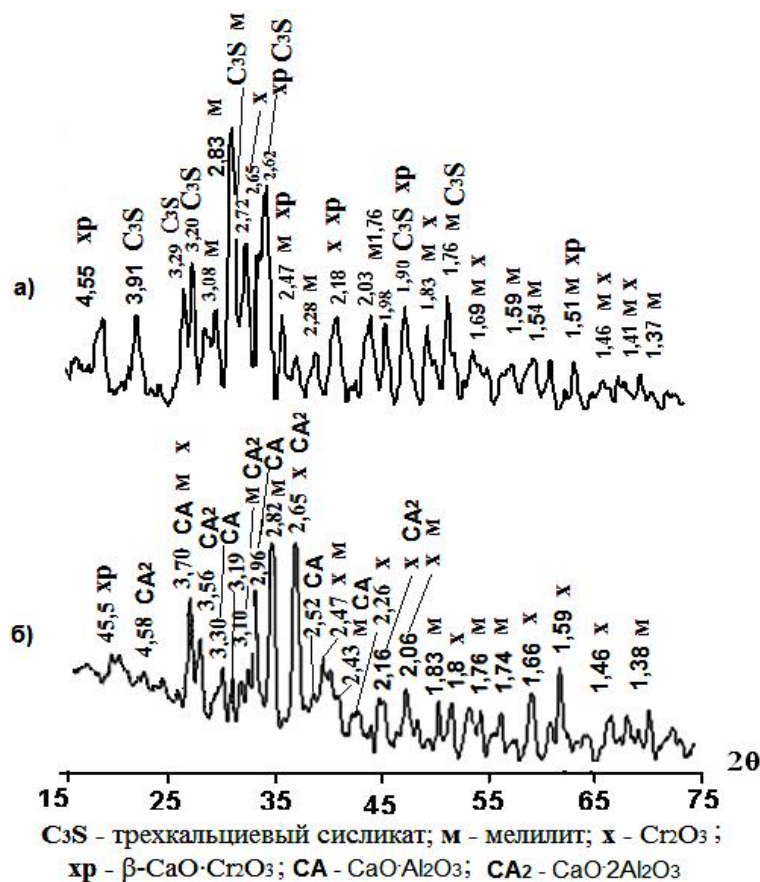


Рис. 5. Дифрактограмма опытных пигментов состава 4 (а) и 8 (б), содержащих по 40 масс. ч. Cr₂O₃

Алит и монокальциевый алюминат, проявляя вяжущие свойства, нарушают реологию водных глинистых шликеров (глазурных и эмалевых), что, в свою очередь, вызывает определенные технологические сложности при их нанесении на изделия, отрицательно влияя на качество стеклопокрытий и стабильность их окраски.

С учетом выше изложенного, для получения пигментов различной зеленой окраски в дальнейшем в качестве базового был выбран состав, (табл. 2, рис. 4), находящийся в высококремнеземистой области системы, содержание хромофора в котором составило 40 мас.ч. Обжиг таких композиций при температуре 1150 °С обеспечил получение керамического пигмента (содержащего 40 масс. ч. Cr_2O_3) насыщенной оливково-зеленой окраски, которой соответствуют значения доминирующей длины волны 567 нм, а чистоты цвета и КДО соответственно 18 и 20,71 %.

Рентгенофазовым анализом (рис. 6) установлено, что носителем окраски в синтезированном пигменте преимущественно выступает Cr_2O_3 , для которого фиксируется высокая интенсивность основных дифракционных максимумов с $d \cdot 10^{-10} = 3,60; 2,65; 2,46$ и $1,60$ м. Кроме того, фазовый состав пигмента представлен остаточным β -кварцем и кристаллами-новообразованиями в виде диопсида ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и волластонита ($\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Последние, на наш взгляд, являются продуктами высокотемпературного взаимодействия окерманита ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), который выкристаллизуется из доменного шлака при обжиге пигмента, и свободного кремнезема, вводимого в его состав в качестве подшихтовочного материала.

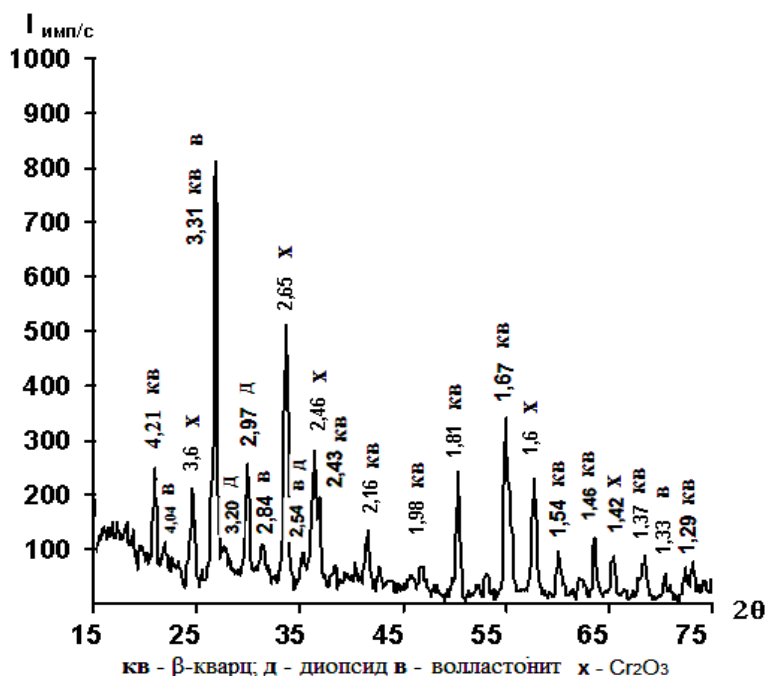


Рис. 6. Дифрактограмма опытного пигмента состава 1, содержащего 40 масс. ч. Cr_2O_3

Введение синтезированного оливково-зеленого пигмента на помол глазурной и эмалевой фритт (соответственно для керамических плиток и сталь-

ных изделий) в количестве 8 мас.ч. обеспечивает получение качественных стеклопокрытий насыщенного оливково-зеленого цвета со стабильными оптико-цветовыми характеристиками (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика пигментсодержащих стеклопокрытий

Тип покрытия	Окраска пигмента (визуальная оценка)	Количество пигмента в покрытии, масс. ч.	Температура обжига покрытий, °С	Окраска покрытий (визуальная оценка)	Оптико-цветовые показатели		
					λ, нм	КДО, %	Р, %
Глазурное	оливково-зеленая	8	1100	насыщенная оливково-зеленая	570	12,15	18
Эмалевое			800 – 860		566	21,05	25

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена область составов в кальцийалюмосиликатной системе, которая является перспективной для синтеза при пониженных температурах (1100 – 1150 °С) керамических пигментов зеленой цветовой гаммы, содержащей в качестве базового сырья промышленный доменный шлак, а также синтезирован практический состав пигмента оливково-зеленого цвета, обеспечивающий стабильные оптико-цветовые показатели стеклопокрытий (глазурных и эмалевых).

Список литературы: 1. *Пицц И.В.* Керамические пигменты / *И.В. Пицц, Г.Н. Масленникова.* – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 132 с. 2. *Мартынов М.А.* Технология производства керамических красок / *М.А. Мартынов, В.А. Визир.* – К.: Гостехиздат, 1956. – 180 с. 3. Производство керамических пигментов с использованием техногенных отходов: сб. докладов V Международной конференции студентов и аспирантов [«Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»], Донецк. – 2006. – С. 66 – 67. 4. *Астрелін І.М.* Синтез неорганічних пігментів з використанням шламових відпадків гальванічних виробництв / *І.М. Астрелін, О.В. Іванюк, В.І. Супрунчук* // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 48 – 51. 5. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p. 6. *Білий Я.І.* Дослідження особливостей зміни забарвлення хромвмісних композицій системи CaO – Al₂O₃ – SiO₂, як базової при синтезі пігментів / [*Я.І. Білий, О.В. Зайчук, О.В. Шовкопляс, В.О. Глуховська*] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 172 – 176.

Поступила в редколлегию 22.03.10

І.О. СЛАБУН, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАНОЛУ НЕПОВНИМ ОКИСНЕННЯМ ВУГЛЕВОДНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІДХІДНОГО ГАЗУ

Запропонована технологія використання (на стадії одержання метанольного продукту-сирцю) енергії відхідного газу виробництва метанолу неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем або киснем повітря за умови подачі відхідного газу на газорозподільні станції (ГРС) і/або для внутрішнього споживання шляхом дроселювання відхідного газу до тиску ГРС з наступним використанням його як холодоагента для остаточного охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією. Наведені приклади заощадження охолоджувальної води і/або збільшення вилучення метанолу з відхідного газу за цією технологією.

The technology of use of energy of departing gas of manufacture methanol by incomplete oxidation of hydrocarbons of natural gas by oxygen or air oxygen at a reception stage methanol a raw is offered under condition of giving effluent gas on gas-distributing is offered station (GDS) and or for internal consumption by a way thottlingeffluent gas to pressure GDS with its following use as refrigerant for definitive cooling after reactionary to a mix before separation. Savings examples collig waters and-or exception increases methanol from effluent gas on this technology are resulted.

Суть проблеми. Компоненти природного газу (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CO_2 , H_2S , N_2 , ін.) з водою, льодом та водяною парою при підвищених тисках і помірних температурах утворюють гідрати – тверді кристалічні з'єднання зовні схожі на лід або сніг [1 – 3].

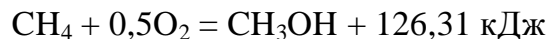
За своєю структурою газові гідрати є сполуками впровадження (клатрати), які утворюються шляхом упрвадження молекул газу (наприклад, компонентів природного газу) у порожнечі кристалічних структур, створених із молекул води. Загальна формула індивідуальних газових гідратів $\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де значення «n» коливається в межах 5,75 – 19 [4] залежно від структури гідрату і молекули M та її розміру. Чим вище тиск, тим вище температура утворення і існування гідратів. Зі збільшенням розміру молекули газу – гідратуотворювача – збільшується мінімальна температура утворення гідрату при даному тиску. Так, наприклад, метан – основна складова природного газу – утворює гідрат ($\text{CH}_4 \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$) під тиском 8,0 МПа за температури (+9) °С і нижче. Природний газ під цим тиском – при близько (+15) °С і нижче (залежить від його складу) [3]. У зв'язку з цим при видобуванні та транспортуванні приро-

дно́го газу утворюються гідрати природного газу (гідрати компонентів природного газу), які відкладаються на стінках свердловин, трубопроводів, арматури, чим знижують їх пропускну здатність аж до повного припинення проходження газу. Для запобігання утворення гідратів або їх руйнування (інгібування гідратоутворення) впорскують інгібітори гідратоутворення: метанол, гліколі (етилен, діетилен або триетиленгліколі), водні розчини (30 – 35 мас. %) хлористого кальцію, ін. За своїми фізико-хімічними властивостями [5] найбільш ефективним інгібітором гідратоутворення є метиловий спирт [2 – 4], особливо для північних кліматичних умов.

У теперішній час нафтогазовий комплекс (газові (газоконденсатні) родовища, газотранспортні підприємства) України щорічно витрачає на ці цілі більш як 25,0 тис. т метанолу, Росія – близько 400 тис. т [1]. Сучасні виробництва метанолу – це складні багатостадійні технології з використанням мінімум чотирьох каталітичних процесів, у т. ч. стадії очистки природного газу від сіркосполук. Тому метанол виробляють на спеціалізованих хімічних підприємствах, як правило, віддалених від об'єктів нафтогазового комплексу. У зв'язку з цим витрати на транспортування метанолу до цих об'єктів часто близькі, а інколи і більші ціни метанолу у його Виробника. З метою економії витрат на транспортування метанолу та запобігання ризиків техногенних катастроф при його транспортуванні від Виробника до об'єктів нафтогазового комплексу доцільно метанол виробляти безпосередньо на цих об'єктах неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем повітря. При цьому використовують відсепарований стиснений природний газ газового (газоконденсатного) родовища без додаткової очистки від сіркосполук.

З точки зору продуктивності та селективності витрат кисню (компримування повітря – основна складова енерговитрат) оптимальні параметри процесу окиснення: концентрація кисню у вихідній суміші (природний газ – повітря) не більше 3,0 об. %, $P = 7,5 - 10,0$ МПа, $330 - 450$ °С. При цьому степе́нь перетворення вуглеводнів у перерахунку на метан становить 3,5 – 4,0 відн. %, а об'єм відхідного газу установки на 10 – 12 % відн. більше об'єму реакційного природного газу, який подається на процес окиснення.

При неповному окисненні вуглеводнів перебігає ряд паралельно-послідовних радикально-ланцюгових реакцій [5, Гл. 13]. У зв'язку з цим поряд з утворенням цільового продукту (метанолу) за реакцією



одночасно утворюється ряд побічних продуктів. Із останніх деякі також є інгібіторами [2] (у сумарній кількості до 5 мас. % у метанольному продукті – сирці): етиловий, ін. вищі спирти; вищі альдегіди; ацетон, вищі кетони; ефіри [5, Гл.13; 6].

Розрахунками показано, що сумарний гідравлічний опір обладнання від входу в реакторний блок до виходу із сепаратора не перевищує 0,3 – 0,4 МПа. Відхідний газ установки – неспрацьований природний газ, розбавлений азотом повітря та несконденсованими продуктами окиснення, – під тиском близько 7,5 – 9,6 МПа спрямовують у магістральний газопровід або до розподільної газової станції (ГРС), частково, а за необхідності і повністю, – на внутрішні потреби промислу.

Мета роботи: розробити технологію метанолу окисненням вуглеводнів з використанням енергії стискання відхідного газу для зменшення витрат охолоджувальної води і/або збільшення вилучення метанолу із цих газів у разі їх спрямування у розподільні газові мережі (на ГРС або для внутрішніх потреб).

У більшості запропонованих технологій виробництва метанолу неповним окисненням вуглеводнів природного газу остаточне охолодження після реакційної газової суміші перед сепарацією метанольного продукту-сирцю МП-С передбачене [7, 8] у апаратах повітряного охолодження АПО. У результаті температура сепарації, принаймні, у літню пору року буде близькою до 50 °С, що призведе до 15 – 17 %-вих втрат метанолу (при $P_{\text{сеп}} \approx 7,5$ МПа) з відхідним газом. Нами запропоноване [9] остаточне охолодження після реакційної суміші перед сепарацією проводити у водяному холодильнику (після АПО), що дає змогу охолодити її до 30 °С, а втрати метанолу із-за виносу з відхідним газом знизити до близько 7 відн. %, тобто у 2,4 рази. Але водяне охолодження потребує додаткових витрат на підживлення та подачу оборотної охолоджувальної води у теплообмінник.

У разі подачі відхідного газу установки у розподільні газові мережі і/або для внутрішніх потреб стає можливим використання енергії його стиснення для покращення техніко-економічних показників виробництва, а саме: зниження втрат охолоджувальної води і/або підвищення вилучення метанолу із післяреакційної парогазової суміші. Вирішення цієї задачі стає можливим через те, що відхідний газ установки ВГУ перед його подачею на ГРС дрослюють від тиску сепарації до тиску розподільних газових мереж (1,2 або 0,6 МПа). При цьому температура відхідного газу знижується і його використовують як холодоагент у додатково встановленому холодильнику-

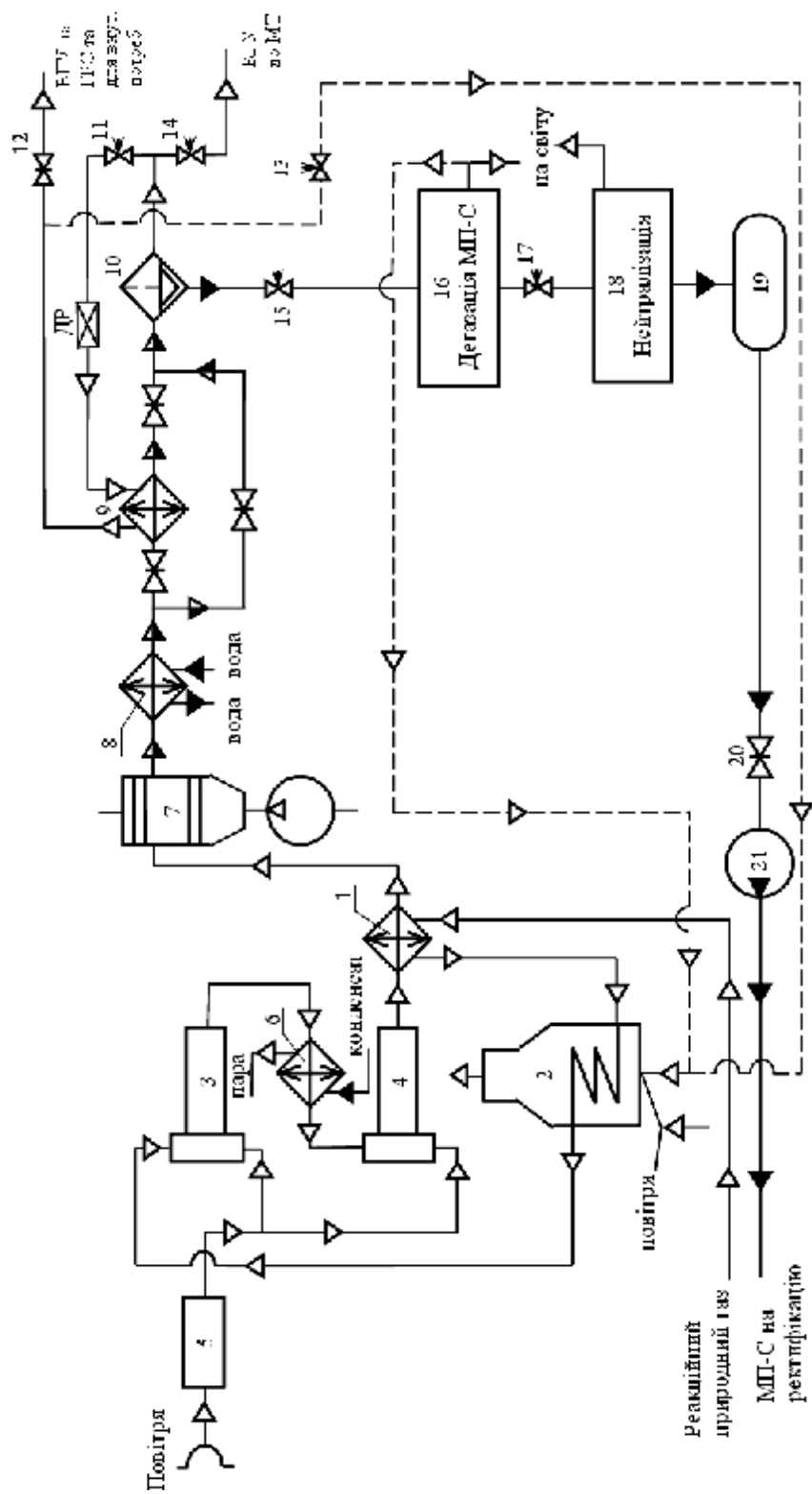
конденсаторі «газ-газ» для остаточного охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією. Останню проводять під тиском практично рівному тиску неповного окиснення.

Технологія метанолу неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем повітря при спрямуванні ВГУ на ГРС або для внутрішніх потреб (на спалювання) полягає в наступному. Реакційний природний газ РПГ, відсепарований від скрапленої вологи та вуглеводневого конденсату, під тиском 7,5 – 10,0 МПа подається у міжтрубний простір рекуперативного теплообмінника 1 (рисунок), де нагрівається теплом післяреакційної суміші до температури, яка забезпечує початок перебігу реакцій окиснення вуглеводнів (після змішування РПГ з повітрям) у реакторі 3 I-ого ступеня окиснення та температуру на виході із 3 не більше 450 °С. Після 1 РПГ подається по трубному простору вогневого підігрівника 2 у змішувач реактора 3 I-ого ступеня окиснення. Підігрівник 2 вмикається у роботу при пуску установки або за необхідності регулювання теплового режиму у реакційному блоці 3-6-4. Повітря стиснене у блоці компресорних машин 5 до такого ж тиску, як і РПГ, і відсепароване від водяного конденсату та компресорного мастила розділяється на два потоки. Перший потік подається на змішування з РПГ у реактор 3, другий – у реактор 4. У реакторах 3, 4 проходять реакції окиснення вуглеводнів РПГ, у тому числі з утворенням цільового продукту (метанолу).

Післяреакційна парогазова суміш, яка виходить із реакційного блоку з температурою не вище 450 °С послідовно охолоджується у трубних просторах рекуперативного теплообмінника 1, апарата повітряного охолодження 7 та водяного холодильника-конденсатора 8 (більш детальний опис технології від подачі сировини у реакторний блок до теплообмінника 8 наведений у роботі [5, с. 521 – 527]).

Порівняно з запропонованою раніше технологією [5, с. 521 – 527; 9] у даній роботі остаточне охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією пропонується проводити у додатково встановленому холодильнику-конденсаторі 9 типу «газ – газ». Після 9 метанольний продукт – сирець МП-С відділяється у сепараторі 10 і спрямовується у вузол дегазації 16, а потім у вузол нейтралізації 18 домішок органічних кислот. Із ємності 19 нейтралізований МП-С подається на ректифікацію, де отримують метанольний продукт – інгібітор гідратуутворення та формалін.

У разі подачі газів сепарації (відхідного газу установки ВГУ) на ГРС або для внутрішніх потреб їх спрямовують на дроселювання у пневмодроселі ДР



ДР – пневмодросьель; ВГУ – відхідний газ установки; ГРС – газорозподільна станція; МГ – магістральний газопровід

1 – рекуперативний теплообмінник; 2 – підігрівник пускової вогняний; 3 – реактор I-го ступеня окиснення;

4 – реактор II-го ступеня окиснення; 5 – блок компресорних машин повітря; 6 – котел-утилізатор;

7 – апарат повітряного охолодження; 8 – холодильник-конденсатор водяний; 9 – холодильник-конденсатор «газ-газ»; 10 – сепаратор; 10–15, 17, 20 – арматура трубопроводна; 18 – смісць; 21 – насос

Рисунок – Принципова технологічна схема отримання металального продукту-сирцю (МП-С) неловним окисненням природного газу киснем повітря з використанням енергії вихідного газу установки

до тиску розподільних газових мереж. Охолоджений після ДР відхідний газ установки спрямовують у міжтрубний простір 9, де остаточно охолоджується післяреакційна суміш перед сепарацією.

Технологія дозволяє регулювати: використати ефект дроселювання для максимального вилучення метанолу (для максимального збільшення продуктивності по метанолу при незмінних витратах сировини), чи для максимальної економії витрат охолоджувальної води або частково на те і на інше (таблиця).

Таблиця

Оцінка використання ефекту дроселювання відхідного газу виробництва метанолу (стадія МП-С) неповним окисненням ($P = 7,85$ МПа) вуглеводнів киснем повітря (температура охолоджувальної води у теплообміннику 8: вхід 20 °С; вихід 35 °С)

Параметр	Приклад 1 (без використання ефекту дроселювання)	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4
1. Тиск на виході із сепаратора, $P/P_{абс}$, МПа/ МПа	7,63/7,73	7,59/7,69	7,59/7,69	7,59/7,69
2. Тиск відхідного газу після дроселя ДР, $P/P_{абс}$, МПа/ МПа	-	0,60/0,70	1,20/1,30	0,60/0,70
3. Температура після дроселя ДР, °С	-	8	(-1)	(-4)
4. Температура відхідного газу на виході із установки, °С	30 (після сепаратора)	21 (після теплообмінника 9)	14 (після теплообмінника 9)	16 (після теплообмінника 9)
5. Температура сепарації, °С	30	30	18	20
6. Питома* витрата охолоджувальної води у теплообміннику 8, $m^3/t CH_3OH$	48,8	25,2	47,2	36,1
7. Заощадження витрат охолоджувальної води порівняно з прикладом 1, відн. %	-	48,4	3,3	26,0
8. Концентрація пари у вихідному газі, об. %:				
- метанолу	0,077	0,077	0,045	0,050
- води	0,035	0,035	0,018	0,020
9. Збільшення продуктивності установки по метанолу порівняно з прикладом 1:				
- відн. %	-	0	3,4	2,9
- у фактичному вимірі (за продуктивності* 3290 т CH_3OH / рік), т CH_3OH / рік	-	0	112	95

* – у перерахунку на 100 %-ий метанол у МП-С, який подається на ректифікацію

Якщо витрати охолоджувальної води залишити такими як і у технології без використання ефекту дроселювання (табл., приклад 3), то буде досягнута найбільш низька температура сепарації, а отже досягнуте максимальне вилучення метанолу із післяреакційної суміші; якщо, знижуючи витрати охолоджувальної води у 8, підтримувати температуру на виході із 9 (температуру сепарації) таку, як і без використання ефекту дроселювання, – одержимо максимальне заощадження охолоджувальної води (табл., приклад 2).

Приклад 4 підтверджує можливість одночасного часткового зменшення витрат охолоджувальної води і збільшення вилучення метанолу.

Після дроселювання відхідного газу гідрати його компонентів утворюватися не будуть, так як концентрація парів метанолу у відхідному газі для всього можливого інтервалу температур сепарації хоча і мала, але більше як у два рази перевищує концентрацію водяної пари у цьому газі (табл.).

Висновки.

При виробництві метанольного продукту-інгібітору гідратоутворення неповним окисненням вуглеводнів природного газу киснем (киснем повітря) у разі спрямування відхідного газу виробництва на газорозподільну станцію або для внутрішніх потреб промислу (чи газотранспортного підприємства) дроселювання відхідного газу виробництва з наступним використанням його як холодоагенту для остаточного охолодження післяреакційної суміші перед сепарацією дозволить зменшити питомі витрати охолоджувальної води на близько 48 відн. % або, при незмінних витратах охолоджувальної води, підвищити продуктивність установки по метанолу при незмінних витратах силовини і енергоресурсів (вихід метанолу) на 3,4 відн. %.

За продуктивності установки 3290 т CH_3OH / рік у перерахунку на 100 %-ий метанол, на яку за участю автора розроблений технологічний регламент на проектування, максимальне заощадження охолоджувальної води становитиме 77,6 тис m^3 / рік або, при незмінних витратах охолоджувальної води, максимальне збільшення виходу метанолу – 112 т/ рік.

При використанні ефекту дроселювання відхідного газу виробництва є можливість регулювати кількість заощадження охолоджувальної води з одночасним збільшенням вироблення метанолу (за незмінних сумарних витрат ресурсів) порівняно з технологією метанолу цим методом без використання енергії стиснення відхідного газу установки.

Технологія запобігає утворенню гідратів компонентів відхідного газу після його дроселювання.

Список літератури: 1. *Истомин В.А.* Технология предупреждения гидратообразования в промышленных системах: проблемы и перспективы / [В.А. Истомин, Р.М. Минигулов, Д.Н. Грицишин, В.Г. Квон] // Газохимия. – 2009. – № 6. – С. 32 – 40. 2. *Бухгалтер Э.Б.* Метанол и его использование в газовой промышленности / Э.Б. Бухгалтер. – М.: Недра, 1986. – 238 с. 3. *Розгонюк В.В.* Експлуатаційникові газонафтового комплексу: довідник / В.В. Розгонюк, Л.А. Хачикян, М.А. Григіль. – К.: Росток, 1998. – 432 с. 4. *Гриценко А.И.* Сбор и промышленная подготовка газа на северных месторождениях России / [А.И. Гриценко, В.А. Истомин, А.Н. Кульков, Р.С. Сулейманов]. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1999. – 473 с. 5. *Товажнянский Л.Л.* Технология зв'язаного азоту : підручник / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; за ред. О.Я. Лобойка. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 536 с. 6. *Слабун І.О.* Неповне окиснення природного газу на інертній насадці при малих об'ємних швидкостях: вплив температури процесу на вихід метанолу та якість продукту / І.О. Слабун, О.В. Миргород, М.Г. Зінченко // Труды Одесск. политехн. ун-та: научн. и производств.-практ. сб. по технич. и естеств. наукам. – Одеса: 2001. – Вып. 3. – С. 292 – 294. 7. Патент 2205172 Российская Федерация, МПК⁷ C07C 29/50, 31/04. Способ получения метанола / А.В. Загнитко, Ю.О. Чаплыгин, А.Н. Бурбасов, Г.И. Пушко, А.И. Пушко; заявитель и патентообладатель ОАО «Сибирская нефтегазовая компания». – № 2002108646/04; заявл. 05.04.2002; опубл. 27.05.2003. 8. Пат. 2200731 Российская Федерация, МПК⁷ C07C 31/04, ВО1 J 19/24. Способ получения метанола и установка для его получения / В.С. Арутюнов, В.И. Савченко, В.М. Рудаков, Е.В. Шеверденкин, А.Ю. Желтяков; заявитель и патентообладатель Арутюнов В.С., Рудаков В.М. – № 2001127294/04; заявл. 10.10.2001; опубл. 20.03.2003. 9. *Бак В.В.* Техничко-економическіе показателі виробства метанола методом прямого окислення природного газу / [В.В. Бак, П.М. Щербаков, С.А. Егоров и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2001. – № 6. – С. 26 – 28.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Ю.О. СОБОЛЬ, аспірант, НТУ «ХПІ»

ОКИСЛЕННЯ ОЛОВ'ЯНИХ БРОНЗ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ ВИМОГ ДО СКЛОПОКРИТТІВ ДЛЯ ЇХ ЗАХИСТУ

У статті наведено дані окислення міді й олов'яних бронз, температурної інтенсивності цього процесу та надана термодинамічна оцінка складу окисної плівки, яка утворюється на поверхні бронз при температурах до 1000 °С. З урахуванням цих показників встановлені основні критерії та їх певні значення для розробки захисних склопокриттів при плавленні олов'яних бронз.

In the article the data of copper and tin bronze oxidation, temperature intensity of this process and thermodynamic estimate of composition of oxide film that forms on the bronze surface at temperatures up to 1000 °C were given. Taking into account these characteristics the main criteria and their defined values for development of the protective glassy covering that will be used during tin bronze melting were established.

Якість мідьвміщуючих сплавів більшою мірою залежить від умов проведення процесів їх плавки. Одним з важливих показників при цьому є окислення та наводнювання поверхневого шару металу, який виплавляється, що призводить до великих його втрат та погіршення якості. Це особливо суттєво при використанні вторинної сировини – стружки або лому сплавів.

Вказані недоліки мають місце і при плавці олов'яних бронз навіть при використанні індукційного способу, який, як відомо, дозволяє підвищити швидкість процесу та поліпшити внаслідок цього якість сплавів [1].

Тому явилось доцільним перед розгляданням питання синтезу захисних покриттів проаналізувати особливості процесу окислення міді як основи бронз, так і самих олов'яних бронз.

Як видно з діаграми Cu – O (рисунок) [2], при нагріванні у повітряних умовах на поверхні міді утворюється плівка, котра складається з оксидів міді (I) та міді (II) у співвідношеннях, що залежать від температури і тривалості процесу. При цьому оксид міді (II) за даними [2] утворюється в результаті окислення оксиду міді (I) і не утворюється при безпосередньому окисленні металу. На кривій температурної залежності міді при температурах 375 – 600 °С спостерігається повільне утворення плівки оксиду міді (II). За умов високих температур (вище 600 °С) швидкість окислення сильно зростає, причому утворюється щільна плівка оксиду міді (I), з тенденцією її зменшен-

ня при температурах від 900 °С до 1000 °С [2, 3].

Аналіз поведінки олов'яних бронз, виконаний автором в [4], показує, що бронза починає окислюватися з температури 600 °С, досягаючи максимуму в інтервалі температур 750 – 900 °С.

Відомо, що причиною окислення та корозії металів і сплавів є їх термодинамічна нестабільність в даному середовищі при певних зовнішніх умовах (температурі, тиску) [5].

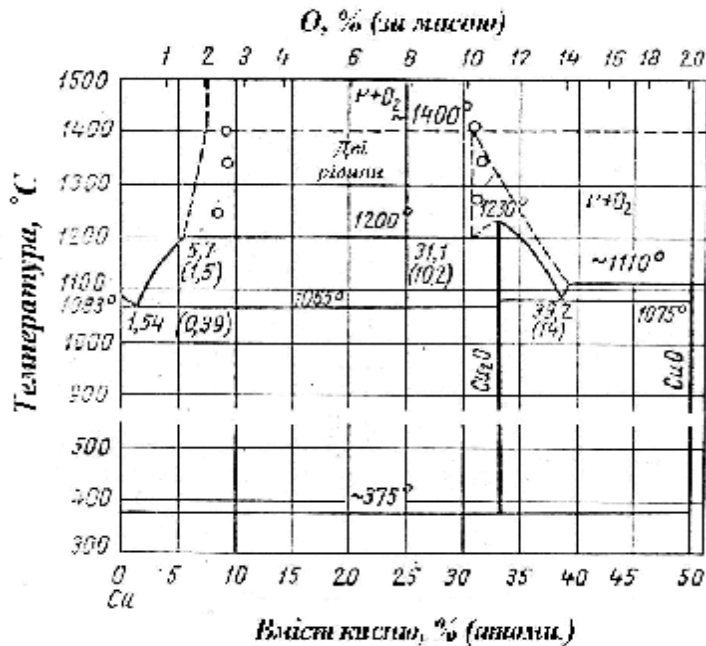


Рисунок – Діаграма стану системи Cu – O

Інформація про можливість самовільного протікання корозійних процесів найбільш точно може бути охарактеризована зменшенням вільної енергії (ΔG) при протіканні реакцій в корозійному середовищі [6], котра розраховується за рівнянням Гібса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

де ΔG – ізобарно-ізотермічний потенціал процесу; ΔH та ΔS – зміна ентальпії та ентропії реакції відповідно.

З урахуванням складу олов'яної бронзи БрО5Ц5С5 проведено термодинамічний аналіз можливості окислення (переходу до іонного стану) компо-

ментів, які входять до її складу: Cu, Zn, Pb, Sn, – за стандартних умов та при температурах до 1000 °С (табл.).

Судячи з негативного знаку ΔG , всі компоненти бронзи при вказаних умовах окислюються. З урахуванням абсолютної величини ΔG за інтенсивністю окислення оксиди, що утворюються, розташовуються у наступному спадаючому порядку: $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$.

У зв'язку з домінуючим вмістом міді в бронзі, що досліджується, в складі оксидної плівки на її розплаві повинні переважати оксиди міді. Як слідує з термодинамічних розрахунків, в інтервалі 500 – 1000 °С з оксидів міді повинен в першу чергу утворюватись Cu_2O (таблиця).

Таблиця

Значення ізобарно-ізотермічного потенціалу оксидів при різних температурах

Температура, °С	- ΔG , кДж/моль				
	Cu_2O	CuO	ZnO	PbO	SnO_2
25	150,64	129,46	318,53	189,45	520,00
500	115,05	91,90	271,77	143,06	431,66
600	107,77	83,32	262,14	133,81	413,99
700	100,53	74,86	252,55	124,77	396,49
800	93,37	66,49	243,00	115,89	379,11
900	86,29	58,20	233,50	107,18	361,82
1000	79,30	49,99	224,04	98,68	344,66

Одержані матеріали, доповнені даними літератури відносно вимог до покривних флюсів, напрацюваннями в галузі захисту металів термомобільними покриттями [7] та склоемалями [8], дозволили сформулювати вимоги до склопокриттів для захисту олов'яних бронз при плавленні.

Відповідно до них склопокриття повинні характеризуватися наступним комплексом властивостей та межами їх значень:

- знаходитися в розплавленому стані в температурному інтервалі окислення та плавлення олов'яних бронз – 600 – 1000 °С;

- мінімальним газопроникненням, щоб запобігти окисленню та насиченню металу воднем в умовах плавлення і контакту з шихтою, що безперервно подається на поверхню металевого розплаву;

- динамічною в'язкістю (η) в межах $10^3 - 10^4$ Па·с, яка повинна зберігатися практично постійною в інтервалі температур плавлення;

- розтіканням (d) в інтервалі 30 – 35 мм;

- густиною (ρ), що значно менша за густину олов'яних бронз 8700 – 8800 кг/м³;
- значенням крайового кута змочування (θ) не вище 20 ° при температурі плавлення бронз;
- значенням поверхневого натягу (σ) в межах 260 – 290 мН/м;
- температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР, α) покриття у твердому стані нижче, ніж ТКЛР бронзи (для бронзи α становить від $166 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ до $183 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$);
- інертністю по відношенню до футерівки печі та відсутністю активної взаємодії з металом, що розливають;
- значенням коефіцієнтів теплоємності та теплопровідності нижче таких бронз;
- бути виготовленими з недорогих вітчизняних сировинних матеріалів;
- бути екологічно безпечними під час застосування.

Таким чином, в роботі розглянуто поведінку міді та олов'яної бронзи при нагріві до температури плавлення. Встановлені температурні інтервали їх окислення та найбільшої інтенсивності цього процесу. На основі цих матеріалів, доповнених даними літератури, сформульовані вимоги до склопокриттів для захисту розплавлених олов'яних бронз.

Список літератури: 1. *Пикунов М.В.* Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затверждение отливок / *М.В. Пикунов.* – М.: МИСИС, 1997. – 377 с. 2. Окисление металлов : у 2 т. / под ред. *Ж. Бенара*; перев. с франц. *М.Г. Мастеровой, М.И. Цыпина*; ред. *Г.С. Викторовича.* – М.: Металлургия, 1969. – Т. 2. – 448 с. 3. *Колачев В.А.* Технология термической обработки цветных металлов / *В.А. Колачев, Р.М. Габидулин, Ю.В. Пигузов.* – М.: Металлургия, 1980. – 280 с. 4. *Брагина Л.Л.* Исследование поведения оловянных бронз при их плавке из вторичного сырья / [*Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев, Н.П. Соболев* и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». – 2006. – № 12. – С. 134 – 137. 5. *Азаренков Н.А.* Коррозия и защита металлов. Ч.1. Химическая коррозия металлов / [*Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев*]. – Харьков: ХНУ, 2007. – 187 с. 6. *Сахненко М.Д.* Основы теории коррозии та захисту металів: навч. посібник / *М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, Т.П. Ярошок.* – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – 240 с. 7. Технология эмали и защитных покрытий: учебное пособие / под ред. *Брагиной Л.Л., Зубехина А.П.* – Харьков: НТУ «ХПІ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с. 8. *Петцольд А.* Эмаль и эмалирование: справ. изд. / *А. Петцольд, Г. Пешманн.* – М.: Металлургия, 1990. – 516 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Содержание

1.	Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ ЮБИЛЕЮ УНИВЕРСИТЕТА – НОВЫЙ, ПОЧЕТНЫЙ СТАТУС	3
2.	О.Я. ЛОБОЙКО, Г.І. ГРИНЬ ДО 125-РІЧЧЯ КАФЕДРИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, КАТАЛІЗУ ТА ЕКОЛОГІЇ НТУ «ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»	17
3.	В.В. АРХИПОВА, Б.И. МЕЛЬНИКОВ, Н.П. МАКАРЧЕНКО ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ	25
4.	И.М. АСТРЕЛИН СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ В УКРАИНЕ	35
5.	Г.М. АТАМАСЬ МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У КОНТЕКСТІ ПЕРЕХОДУ ДО ЗБАЛАНСОВАНОГО РОЗВИТКУ	52
6.	А.О. БАГНО, М.Д. ВОЛОШИН ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНОГО СКЛАДУ ОСАДУ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕРМІНУ ЗБЕРІГАННЯ НА МУЛОВИХ КАРТАХ	57
7.	M.G. BANNIKOV, I.P. VASILEV PROPERTIES AND EFFICIENCY OF CATALYSTS PRODUCED BY AN ION BEAM PROCESSING TECHNOLOGY	64
8.	С.О. ПРИМИСЬКА, Ю.О. БЕЗНОСИК, Г.О. СТАТЮХА, В.П. РЕШЕТИЛОВСЬКИЙ ПЕРСПЕКТИВИ ОЧИСТКИ ВИКИДНИХ ГАЗІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ НА СИНТЕТИЧНИХ ЦЕОЛІТАХ	70
9.	А.А. БЕЛАЯ, П.И. СОРОКА, О.А. ТЕРТЫШНЫЙ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	78
10.	В.В. БРЕМ, В.Я. КОЖУХАР, І.В. ДМИТРЕНКО ВПЛИВ ДОБАВОК НА В'ЯЗКІСТЬ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ	85
11.	В.В. БРЕМ, В.Я. КОЖУХАР, І.В. ДМИТРЕНКО ПРОНИКНІСТЬ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ РІЗНИХ СИСТЕМ	94
12.	Т.В. БОЙКО ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА НА ОСНОВЕ ИНДЕКСНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ	103
13.	А.Н. БУТЕНКО, А.А. ЮРЧЕНКО О КИНЕТИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ПАРАМЕТРАХ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО ОКСИДА АЗОТА (II) НА НАНЕСЕННЫХ НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	109
14.	И.Г. ВАЛЕЕВ, А.А. ЛУКЪЯНЧИКОВ, Е.К. ПАВЛОВА ОСОБЕННОСТИ ГЕЛИОКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИЗБЫТКА ВОД ОЗЕРА КРАСНОЕ В ИСПАРИТЕЛЬНОМ БАССЕЙНЕ	113
15.	М.Д. ВОЛОШИН, А.В. ІВАНЧЕНКО УСПІХИ І ПРОБЛЕМИ КАФЕДРИ ХТНР У ПІДГОТОВЦІ ФАХІВЦІВ	119

16.	Т.В. ГРИДНЕВА, П.И. СОРОКА, О.А. ТЕРТЫШНЫЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	124
17.	Д.В. ГУРА, П.И. СОРОКА, В.К. СТЕБА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	135
18.	А.В. ИВАНЧЕНКО, Н.Д. ВОЛОШИН ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОФОСФАТНОГО УДОБРЕНИЯ ИЗ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ РЕАГЕНТНО-АДСОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ ОТ ФОСФАТОВ	141
19.	В.Ю. КАУЛИН, І.Г. КРУТЬКО ВПЛИВ ХЛОРВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ НА СКЛАД ТА СТРУКТУРУ КАМ'ЯНОВУГЛЯНОГО ПІКУ	148
20.	Р.Н. КЛИМЕНКО, С.В. ДУДКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО МИНЕРАЛЬНОГО NPS УДОБРЕНИЯ	152
21.	Е.В. ШОВКОПЛЯС, А.В. ЗАЙЧУК, Я.И. БЕЛЫЙ ХРОМСОДЕРЖАЩИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА	156
22.	І.О. СЛАБУН РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАНОЛУ НЕПОВНИМ ОКИСНЕННЯМ ВУГЛЕВОДНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІДХІДНОГО ГАЗУ	167
23	Ю.О. СОБОЛЬ ОКИСЛЕННЯ ОЛОВ'ЯНИХ БРОНЗ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ ВИМОГ ДО СКЛОПОКРИТТІВ ДЛЯ ЇХ ЗАХИСТУ	175

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 10

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 77-10

Підп. до друку 04.04.2010 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 831. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16