

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 63 (969) 2012

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2012

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – 176 с.

Державне видання

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України

КВ № 5256 від 2 липня 2001 року

Збірник виходить українською та російською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затвердженої Постановою президії ВАК України від 26 травня 2010 р., № 1 – 05/4 (Бюлєтень ВАК України, № 6, 2010 р., с. 3, № 20).

Координаційна рада:

Л.Л. Товажнянський, д-р техн. наук, проф. (**голова**);
К.О. Горбунов, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);
А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.; Є.І. Сокол, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;
Є.Є. Александров, д-р техн. наук, проф.; А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.;
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; М.Д. Годлевський, д-р техн. наук, проф.;
А.І. Грабченко, д-р техн. наук, проф.; В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.;
В.Д. Дмитриєнко, д-р техн. наук, проф.; І.Ф. Домнін, д-р техн. наук, проф.;
В.В. Єпіфанов, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. Зайцев, канд. техн. наук, проф.;
П.О. Качанов, д-р техн. наук, проф.; В.Б. Клепіков, д-р техн. наук, проф.;
С.І. Кондрашов, д-р техн. наук, проф.; В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Кравченко, д-р техн. наук, проф.; Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.;
В.С. Лупіков, д-р техн. наук, проф.; О.К. Морачковський, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Ніколаєнко, канд. іст. наук, проф.; П.Г. Перерва, д-р екон. наук, проф.;
В. А. Пуляєв, д-р техн. наук, проф.; М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.;
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.; Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.;
Ю.В. Тимофієв, д-р техн. наук, проф.; М.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.
Відповідальний секретар: Г.М. Шабанова, д-р техн. наук, проф.
Члени редколегії: В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.;
Б.І. Байрачний, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф.;
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; Г.І. Гринь, д-р техн. наук, проф.;
А.М. Каратеев, д-р хім. наук, проф.; М.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.;
О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.;
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.; С.О. Слобідський, д-р техн. наук, проф.;
Р.Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. Товажнянський, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Тошинський, д-р техн. наук, проф.; В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

З номеру 42'2012 Вісник НТУ «ХПІ» має власну подвійну нумерацію: № 42 (948).

Рекомендовано до друку Вченого радио НТУ «ХПІ».

Протокол № 11 від 21 грудня 2012 р.

Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, докторант, НТУ «ХПІ»,
А.В. ЛІСІЙЧУК, магістрант, НТУ «ХПІ»

ВИКОРИСТАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА ПРИ ВИПАЛІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОГО КЛІНКЕРУ В ОБЕРТОВІЙ ПЕЧІ З РЕАКТОРОМ-ДЕКАРБОНІЗАТОРОМ

У статті наведено результати розрахунку теплового та матеріального балансу обертової печі з реактором-декарбонізатором при переведенні її з газоподібного на тверде паливо. Вказано на перевагу даного типу палива у порівнянні з газоподібним, що приведе до зниження собівартості продукції за рахунок нижчої вартості палива. При цьому досягнута продуктивність та якість продукції залишаються на достатньо високому рівні.

Ключові слова: портландцемент, клінкер, обертова піч, тверде паливо, матеріальний баланс, тепловий баланс.

Портландцементний клінкер обпалюється при 1440 – 1450 °C, температура полум’яного простору в зоні спікання значно перевищує цю величину і, отже, процес горіння у обертових печах повинен протікати в дифузній області. У той же час слід зазначити, що горіння в обертовій печі відбувається де-що в інших умовах, ніж в котельних топках. Принципові відмінності полягають у кількості та розташуванні форсунок, більш високій температурі стінки і контакті факела з випалюваним матеріалом в обертових печах [1].

При спалюванні твердого палива також переважає думка про дифузне горіння, проте в деяких випадках передбачається можливість протікання процесу в перехідній області. Деякі дослідники довжину основної частини факела розраховують по інтенсивності вигоряння коксового частинки максимально розміру, тобто лімітуючи стадією вважають молекулярну дифузію. У зв’язку з цим, для розробки практичних способів оптимізації спалювання палива, необхідно розглянути основні закономірності горіння палива в обертових печах [2].

Турбулентна дифузія визначає процес макрозмішування, тобто усерединня паливно-газо-повітряної суміші, молекулярна ж дифузія лімітує процес горіння безпосередньо біля поверхні частинок твердого палива.

Загальний час горіння складається з часу турбулентної та молекулярної дифузії. Вважається, що час змішування зазвичай в 2 – 4 рази більше час вигоряння коксової частинки, тому інтенсифікація горіння зазвичай проводиться шляхом турбулізації потоку.

Для оцінки ступеня турбулізації потоку автори пропонують вести показники питомої потужності паливно-повітряної суміші і добуток критерію Фур'є – F_0 на коефіцієнт перетворення суміші.

Дані величини в комплексі залежать від розміру і форми топкового простору, кількості, конструкції та розташування форсунок; температури, кількості та швидкості вильоту паливно-повітряної суміші з форсунки; умов підведення і характеристики вторинного повітря; конструктивних особливостей головки печі та холодильника. Час молекулярно-дифузійного обміну залежить від коефіцієнта дифузії кисню в прикордонному шарі і розмірів твердої паливної частинки. Зі збільшенням температури суміші і тонкості помелу вугілля скорочується час вигоряння частинки [3, 4].

Для розрахунку швидкості горіння палива і довжини факела в окремих роботах наводяться рівняння, які отримані емпіричним шляхом або рішенням диференціальних рівнянь тепло-масообміну паливно-газової фази. При цьому, як правило, враховується лише вплив окремих факторів, а не весь комплекс параметрів, який включає понад 10 елементів.

Загальним у всіх формулах є положення, яке узгоджується з численними практичними експериментами, що горіння всіх видів палива інтенсифікується при збільшенні початкової швидкості і потужності паливного потоку.

За впливом інших факторів, немає такої єдності. Так, наприклад, в одних роботах стверджується що зі збільшенням коефіцієнта надлишку повітря а подовжується факел, за даними ж інших, навпаки, зі збільшенням а прискорюється змішання палива з повітрям а, отже, і горіння.

Немає єдиної думки і про роль характеристики палива, положення пальника, температури вторинного повітря та ін.

Згідно деяким дослідженням можна інтенсифікувати теплообмін і горіння шляхом направлення факела на матеріал, досвід же інших показує, що в цьому випадку подовжується факел.

За впливом складу вугільного палива загальна думка сформульована Є.І. Ходоровим, зводиться до того що вугілля з великим вмістом летких V_p горить розтягнутим полум'ям.

Однак є і зворотня думка, а саме – вугілля з високим вмістом летких дає

на колосникових решітках довгий факел, і тому його називаються довгополум'яним [5 – 7].

Властивості вугілля змінюються при спалюванні його у вигляді вугільного пилу в обертових печах. Довгополум'яне вугілля, що подається у вигляді пилу в гарячу обертову піч, розпадається з великою швидкістю. Летючі компоненти газифікуються і повільно згорають, а частинки коксу, що розділились одержують високу пористість; це сприяє інтенсивному і повному доступу кисню, що призводить до швидкого згоряння коксу.

З цим висловлюванням важко погодиться, тому що процес горіння лімітується в печі не стільки швидкістю вигоряння вуглецевої частинки, скільки турбулентною дифузією, що визначає інтенсивність макрозмішування палива з повітрям.

Важливою характеристикою твердого форсункового палива є також тонкість помелу R_{008} , зольність A_p і вологість W_p .

Якщо раніше рекомендувався залишок на ситі $R_{008} = 0,6 \cdot V_p$, то в даний час пропонується більш тонкий помел вугілля до $R_{008} = 4 - 10 \%$.

При цьому, як стверджується, відбувається більш раннє займання і вище випромінювальна здатність факела, що позитивно позначається на теплообміні в печі.

При грубому помелі віддаляється від головки температурний максимум. Для великих печей рекомендується більш грубий помел. З підвищенням вмісту золи слід тонше молоти вугілля і подавати більше первинного повітря. При збільшенні $W_p > 1 - 2 \%$ істотно сповільнюється горіння.

Великий вплив при спалюванні палива приділяється конструктивним елементам форсунок і топкових камер.

До форсунок пред'являються вимоги по широкому діапазону регулювання, який би забезпечував інтенсивне і повне горіння палива, ефективний теплообмін в печі. З цією метою запропоновані різні конструкції для всіх видів палива.

Тенденція останніх років зводиться до забезпечення можливості одночасного спалювання декількох видів палива, а також застосуванню для інтенсифікації нехімічних видів енергії [8 – 9].

У висновку огляду необхідно ще раз відзначити, що, згідно із загальними поглядами, процес горіння в печі в основному лімітується інтенсивністю турбулентного змішування палива з повітрям.

За теоретичним уявленням, в турбулентному полум'ї довжина факела

прямо пропорційна швидкості вдування, квадрату діаметра форсунки, і обернено пропорційна коефіцієнту дифузії. Таким чином, можна констатувати, що поки немає ще єдиного уявлення про теорію і практику спалювання палива в обертових печах, і це питання вимагає подальшого вивчення.

Технологічна лінія сухого способу виробництва оснащена пічним агрегатом $\varnothing 4,5 \times 80$ м з реактором – декарбонізатором.

Досягнута продуктивність пічного агрегату складає 155 т/год клінкеру (проектна – 125 т/год) при питомій витраті тепла 764,3 ккал/кг клінкеру.

Основним паливом для випалу клінкеру є природний газ, теплотворної здатності $Q_{hp} = 8100$ ккал/м³.

Проектом передбачається переведення пічного агрегату на тверде паливо.

Згідно до Відомчих норм технологічного проектування цементних заводів кам'яне вугілля повинно відповідати наступним вимогам: теплота згоряння форсуночного палива не нижче 5500 ккал/кг; вихід летких речовин (у перерахунку на форсуночне паливо) у межах 18 – 28 %; зольність не повинна перевищувати значень, передбачених відповідними стандартами для кожного родовища вугілля.

У процесі випалу клінкеру зола практично повністю адсорбується клінкером. Тому при розрахунках хімічного складу сировинної суміші потрібно враховувати хімічний склад золи.

Для проведення розрахунків сировинних сумішей з урахуванням присадки золи палива склад вугілля перерахований на вологість форсуночного палива 1,5%.

Для випалу клінкеру використовуються наступні сировинні матеріали: Єленовський, Комсомольський і Жовtokаменський вапняки, доменний гранульований шлак, золошлакові відходи, відпрацьовані формовочні маси і некондиційна фракція рудної маси.

Вихідні дані для розрахунку матеріального та теплового балансів обертової печі наведені у табл. 1

Результати розрахунку матеріального балансу обертової печі наведені у табл. 2.

Результати розрахунку теплового балансу обертової печі наведені у табл. 3.

Порівняльна характеристика природного газу та використаного вугілля представлена у табл. 4.

Таблиця 1 – Вихідні дані для розрахунку матеріального та теплового балансів обертової печі

Продуктивність печі	155 т/год
Питома витрата палива на випал клінкеру	764,3 ккал/кг·кл.
Склад вугільного палива	
C _r	73,4 %
H _r	3,66 %
N _r	1,7 %
O _r	7,9 %
S _r	0,34 %
Зольність вугільного палива	11,5 %
Вологість вугільного палива	1,5 %
Теплотворна здатність	6613 ккал/кг·кл.
Хімічний склад сировинної суміші	
В.п.п.	29,93 %
SiO ₂	14,9 %
Al ₂ O ₃	3,29 %
Fe ₂ O ₃	2,45 %
CaO	46,64 %
MgO	1,99 %
SO ₃	0,58 %
Питома витрата повітря на охолодження клінкеру	2,15 нм ³ /кг·кл.
Витрата надлишкового повітря із холодильника	1,3411 нм ³ /кг·кл.
Температура відходячих газів	3600 °C
Температура клінкеру	1500 °C
Температура надлишкового повітря із холодильника	3600 °C

Таблиця 2 – Матеріальний баланс обертової печі

Витрата	ккал/кг·кл.	%	Прихід	ккал/кг·кл.	%
Сировина	1,5404	46,92	Клінкер	1,0	30,46
Паливо	0,1156	3,52	Відходячі гази	2,1590	65,76
Повітря	1,627	49,56	Безповоротний пиловинос	0,1226	3,74
			Нев'язання	0,0014	0,04
УСЬОГО	3,283	100	УСЬОГО	3,283	100

Проект передбачає випуск портландцементу за сухим способом, сировина, що використовується в даному випадку є непластичною, тому найбільш доцільно застосовувати циклонні теплообмінники.

Перевагою використання циклонних теплообмінників є також можливість використання відходячих газів з попередньою очисткою, за рахунок їх малої вологості.

Таблиця 3 – Тепловий баланс обертової печі

Прихід	ккал/кг·кл.	%	Витрата	ккал/кг·кл.	%
Тепло згорання палива	764,3	96,3	Теоретична витрата тепла	288,4	36,3
Фізичне тепло палива	1,8	0,2	На випаровування вологи із сировини	4,5	0,6
Фізичне тепло повітря	9,5	1,2	З пилом відходячих газів	11,2	1,4
Фізичне тепло сировинної суміші	18,1	2,3	З надлишковим повітрям холодильника	152,7	19,2
			З клінкером	29,0	3,7
			З відходячими газами	192,3	24,2
			В навколошнє середовище	114,6	14,5
			Нев'язання	1,0	0,1
УСЬОГО	793,7	100	УСЬОГО	793,7	100

Таблиця 4 – Порівняльна характеристика природного газу та використаного вугілля

	Пиловугільне паливо (Q _{ph} = 6613 ккал/кг)				Природний газ (Q _{ph} = 8100 ккал/кг)			
	т/т кл	т/год	т/доб	тис.т/рік	т/т кл	т/год	т/доб	тис.т/рік
Умовне паливо	109,19 кг ум.п. т кл	16,92	406,19	120,11	109,19 м ³ ум.п. т кл	16,92	406,19	120,11
Природний газ	-	-	-	-	94,36 м ³ /т кл	1,59 м ³ /год	37,1 м ³ /доб	11002,8 м ³ /рік
Пиловугільне паливо	116,76 кг вуг. т кл	18,1	434,35	128,44	-	-	-	-
Вугілля вологістю 14 %	135,43 кг вуг. т кл	20,99	503,8	148,98	-	-	-	-

Таким чином за результатами проведених розрахунків можна зробити висновок, при виробництві цементу в обертовій печі $\varnothing 4,5 \times 80$ м з реактором-декарбонізатором використання вугільного палива, теплота згоряння якого не нижче 5500 ккал/кг, приведе до зниження собівартості продукції, за рахунок нижчої вартості палива. При цьому досягнута продуктивність та якість продукції залишаються на високому рівні.

Список літератури: 1. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с. 2. Дуда В. Цемент / В. Дуда. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с. 3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшова, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989 – 384 с. 4. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера / В.К. Классен. – Красноярск: Стройиздат, 1994. – 322 с. 5. Пащенко О.О. В'яжучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 413 с. 6. Зозуля П.В. Проектирование цементных заводов / П.В. Зозуля, Ю.В. Никифоров. – С.-Пб: Синтез, 1995. – 445 с. 7. Ходоров Е.И. Печи цементной промышленности / Е.И. Ходоров. – Л.: Недра, 1968. – 456 с. 8. Равич М.Б. Топливо / М.Б. Равич. – М.: Наука, 1972. – 216 с. 9. Юнг О. Снижение производительных затрат путем использования альтернативного топлива и энергосберегающих мельниц / О. Юнг // Цемент и его применение. – 2004. – № 4. – С. 31 – 35.

Надійшла до редакції 27.11.2012

УДК 666.94

Використання твердого палива при випалі портландцементного клінкера в обертовій печі з реактором-декарбонізатором / Г.М. ШАБАНОВА, Г.В. ЛІСАЧУК, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.В. ЛІСІЙЧУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 9. – Бібліогр.: 9 назв.

В статье приведены результаты расчета материального и теплового балансов вращающейся печи с реактором – декарбонизатором при перевод ее с газообразного на твердое топливо. Указаны преимущества данного типа топлива с сравнением с газообразным, что приведет к снижению себестоимости продукции за счет более низкой стоимости топлива. При этом достигаемая производительность и качество продукции остается на достаточно высоком уровне.

Ключевые слова: портландцемент, клинкер, вращающаяся печь, твердое топливо, материальный баланс, тепловой баланс.

The results of the calculation of the material and heat balances of the rotary kiln with reactor - calciner at its transfer from gaseous to solid fuel are presented. Are advantages of this type of fuel compared to gas, thereby reducing the cost price of production due to the lower cost of fuel. This delivers productivity and product quality remains at a high level.

Keywords: portland cement, clinker, rotary kiln, solid fuel, material balance, heat balance.

С.Ф. АРТЮХ, д-р техн. наук, проф., ХТУ «ХПИ»,
Н.А. ЛЮБИМОВА, канд. техн. наук, доц.,
ХНАУ им. В.В. Докучаева, Харьков

КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ С ПОСТОЯННЫМ ШАГОМ ОПРОСА В ЗАДАЧАХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Рассматриваются системы последовательного опроса контролируемого процесса экологических объектов. В настоящей работе эта задача решается для описанной ниже структуры позиционного управления с циклически равномерным опросом контролируемых параметров. Полученные результаты представлены в выводах и могут широко использоваться

Ключевые слова: экологический контроль, статистический анализ, многоточечное управление, шаг опроса, качество.

В задачах экологического мониторинга необходимо использование систем централизованного контроля и управления. Централизованное управление – одно из наиболее сложных и наименее разработанных разделов автоматического управления.

Представляет практический интерес двухпозиционное управление по отклонению, существование которого сводится к следующему [1].

Постановка задачи. Имеются линейные объекты контроля (например, выбросы аспирационного воздуха техногенных объектов), выходные параметры которых контролируются обегающим устройством.

При переходе каким-либо из параметров заданного предупредительного уровня, например верхнего, обегающее устройство с некоторым запаздыванием, зависящим от периода обегания, выдает предупредительный сигнал.

По этому сигналу вручную либо автоматически (с помощью регулирующего устройства), либо тем и другим способом совместно вводится скачкообразное корректирующее воздействие (коррекция), возвращающее отклоняющийся параметр в зону его допустимых значений.

Величина коррекции предполагается достаточной для того, чтобы после ее введения обегающее устройство следило только за нижними отклонениями параметра. При переходе последним заданного нижнего уровня коррекция снимается, и обегающее устройство вновь переходит к слежению за верхними отклонениями этого параметра.

Аналогично осуществляется и управление по нижнему отклонению.

Системы с подобной структурой управления могут быть отнесены к классу систем последовательного опроса без блоков памяти.

Весь диапазон изменений контролируемого параметра обычно разбивают на несколько зон [2].

Верхний и нижний предупредительный уровни определяют зону нормальных значений. За пределами нормальной зоны, вплоть до нижнего и верхнего аварийных уровней, расположены зоны нежелательных значений, за аварийными уровнями находятся зоны аварийных (недопустимых) значений. Задача управления и состоит в своевременном воздействии на объект, с тем, чтобы выходной параметр не отклонялся в аварийную зону.

В общем случае система централизованного управления исследуется статистическими методами. Критерием качества системы [3, 4, 5] может служить, например, средняя частота выходов (СЧВ) управляемого процесса на аварийный уровень.

Этот критерий особенно важен при управлении параметрами 1-го рода (аварийными параметрами), поскольку в этом случае все достаточно большие отклонения, независимо от их длительности, одинаково нежелательны.

Для стационарного процесса априори средняя частота аварийных выходов может быть представлена в виде двух составляющих, одна из которых зависит от величины управляющего воздействия (n_1 – амплитудная составляющая), а другая – от его запаздывания (n_2 – фазовая составляющая).

С ростом числа контролируемых параметров увеличивается запаздывание коррекции и, следовательно, растет фазовая составляющая. При большом числе параметров она может стать преобладающей и целиком определить величину СЧВ.

Обычный путь уменьшения фазовой составляющей – повышение быстродействия обегающего устройства. Однако, возросшие требования к эффективности управления выдвигают задачу использования прежде всего иных путей воздействия на фазовую составляющую.

В более общей постановке задача формулируется так: при заданном быстродействии обегающего устройства изыскать пути повышения эффективности централизованного управления до возможных пределов.

В настоящей работе эта задача решается для описанной выше структуры позиционного управления с циклически равномерным опросом контролируемых параметров.

Выводы.

Полученные результаты:

1. Процесс позиционного управления технологическими параметрами в системах централизованного контроля обычно состоит в том, что при выходе какого-либо из параметров на заданный уровень сравнения (уровень управления) обегающее устройство системы с некоторым запаздыванием, зависящим от периода обегания, вырабатывает предупредительный сигнал.

По этому сигналу вручную или (и) автоматически вводится скачкообразное корректирующее воздействие, возвращающее отклонившийся параметр в зону его допустимых значений.

После этого обегающее устройство следит за противоположными отклонениями соответствующего параметра.

В настоящее время удовлетворительно изучен пассивный централизованный контроль (управление осуществляется вручную). В этом случае уровень сравнения, или предупредительный уровень, выбирается из условия допустимой загрузки оператора.

Этими же соображениями часто руководствуются и при выборе уровня сравнения в системе с частично автоматизированным управлением. Однако вопрос о выборе варьируемых параметров при полностью или частично автоматизированном управлении остается открытым. В результате известные рекомендации по настройке системы оказываются далекими от оптимальных.

В работе решается задача оптимизации описанной структуры позиционного управления по уровню сравнения. В качестве критерия оптимальности использована средняя частота аварийных выходов управляемого процесса.

Длительность цикла опроса τ_u и величина аварийного уровня x считаются заданными.

2. Из всего объема информации об изменении контролируемого параметра x извлекается лишь информация о пересечении параметром заданного уровня сравнения x_o . После этого возможные значения X разделяются на два множества – благоприятствующие ($X < x$) и не благоприятствующие ($X \geq x$) решению задачи.

Вероятность того, что, спустя некоторое время τ с момента сравнения $X = x_o$, значение параметра принадлежит к неблагоприятному множеству будем обозначать через $p(x / x_o, \tau)$ и называть условной вероятностью выбросов. Численная величина $p(x / x_o, \tau)$ может служить удобным статистическим показателем качества системы с запаздыванием.

Дается простой аналитический вывод выражения $p(x/x_0, \tau)$. Вводится в рассмотрение характеристический параметр запаздывания

$$\lambda = \sqrt{2\delta_x} \frac{\omega\tau}{x - x_o} \quad (1)$$

В более сложной постановке вопроса интервал запаздывания является случайной величиной. Тогда для характеристики системы важна не сама функция p , а ее математическое ожидание \bar{p} .

Выводится аналитическое выражение \bar{p} для случая обегающего запаздывания. Оно представлено в форме

$$\bar{p} = K_1 \psi \left(\frac{x - x_o}{\sqrt{2\delta_x \omega \tau_u}} \right) = K_1 \psi \left(\frac{1}{\lambda} \right) \quad (2)$$

Определяющим в этом выражении является второй сомножитель, названный характеристической функцией обегающего запаздывания Ψ .

Эта функция представляет собой линейную комбинацию интеграла вероятностей и интегральной показательной функции. Важной ее особенностью является наличие участка малых абсолютных значений функции. Это обстоятельство используется в дальнейшем для определения максимально допустимого шага опроса контролируемых параметров.

3. Средняя частота аварийных выбросов (СЧВ) управляемого процесса раскладывается на амплитудную и фазовую составляющие. Знание аналитического выражения \bar{p} позволяет определить фазовую составляющую. Амплитудная составляющая находится как средняя частота выбросов некорректированного процесса за некоторый фиктивный аварийный уровень, сдвинутый относительно действительного на величину коррекции.

Сопоставление графиков амплитудной и фазовой составляющих показывает, что СЧВ управляемого процесса может быть минимизировано по уровню сравнения. Оптимальная величина этого уровня находится из равенства модулей производных обеих составляющих СЧВ,

$$u \ell^{-\frac{1}{2} u^2} = -\frac{1}{\sqrt{2\pi\omega\tau_u}} E_i(-\lambda^{-2}) \quad (3)$$

E_i – интегральная показательная функция, λ – характеристический параметр запаздывания, ($\lambda = \sqrt{2\delta_x \omega \tau_u} / (x - x_0)$).

4. При управлении стационарными процессами минимизация СЧВ осуществляется расчетным путем. Для квазистационарного случая возникает необходимость в статистической компенсации. Последняя достигается автоматической подстройкой уровня сравнения, так чтобы модули производных амплитудной и фазовой составляющих СЧВ оказались равными. При этом величина коррекции, приведенная к выходному параметру, поддерживается равной ширине зоны сравнения.

Список литературы: 1. Шенброт И. М. Централизованный контроль технологических процессов / И.М. Шенброт. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. – 387 с. 2. Шенброт И.М. К расчету основных параметров устройств обегающего контроля и управления по отклонениям. / И.М. Шенброт // Автоматика и телемеханика. – 1972. – Т. 23, № 10. – С. 227 – 338. 3. Питерсон И.Л. Статистический анализ и оптимизация систем автоматического управления / И.Л. Питерсон. – М.: Советское радио, 1964. – 248 с. 4. Соловьев В.В. Статистическая динамика линейных систем автоматического управления / В.В. Соловьев. – М.: Физматгиз, 1960. – 276 с. 5. Siegert A. On the first passage time probability function / A. Siegert // Physical Review. – 1951. – Vol. 81. – P. 617 – 623.

Поступила в редакцию 17.11.12

УДК 658.562

Контроль и управление с постоянным шагом опроса в задачах экологического мониторинга / С.Ф. АРТЮХ, Н.А. ЛЮБИМОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 10 – 14. – Бібліогр.: 5 назв.

Розглядаються системи послідовного кроку опитування процесів, що протікають та контролюються у екологічних об'єктах. В даній роботі ця задача вирішується для нижче зазначеної структури позиційного керування із циклічно рівномірним кроком опитування параметрів, що контролюються. Отримані результати представлені у висновках та можуть широко використовуватися.

Ключові слова: екологічний контроль, статистичний аналіз, багатоточкове управління, крок опиту, якість.

The systems of the successive questioning of the controlled process of ecological objects are examined. In the real work this task decides for the structure of position management described below with the cyclic even questioning of the controlled parameters. The got results are presented in conclusions and can be widely used.

Keywords: environmental monitoring, statistical analysis, for multi-point control, the pitch of the survey, the quality of the.

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ";

О.Н.БОРСУК, асп., НТУ "ХПИ";

Д.С.СОФРОНОВ, канд.хим.наук, науч. сотрудник.,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины;

П.В.МАТЕЙЧЕНКО, вед. инж.,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины.

КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И СЕРЕБРА ИЗ РАЗБАВЛЕНЫХ РАСТВОРОВ

В статье рассматриваются закономерности катодного осаждения меди и серебра из электролитов с концентрациями потенциалопределяющих ионов не превышающими 0,1 г/дм³. Отмечены особенности кристаллообразования осадков и их характеристика.

Ключевые слова: ионы серебра, ионы меди, кристаллообразование, перенапряжение диффузии.

Процесс электрохимического осаждения металлов обусловлен рядом факторов, к которым относится природа и концентрация потенциалопределяющих ионов, поляризация, а также состояние рабочей поверхности электродов. Каждый из этих факторов оказывает влияние на кинетические параметры процесса образования и свойства получаемых осадков. Особенность этого влияния проявляется на катодные процессы восстановления ионов металлов из разбавленных растворов электролитов, тождественные растворам реализуемых в экологически опасных средах. Кинетические характеристики в этих средах сформированы преимущественно перенапряжениями диффузии и кристаллизации атомов. Кроме того, в разбавленных электролитах на перенапряжение диффузии оказывает влияние поляризационное сопротивление, которое линейно зависит от плотности тока.

Существенное влияние на структуру и на свойства осаждающихся слоев оказывают процессы кристаллообразования. Кристаллообразование можно рассматривать как управляющую величину, определяющую механизм роста покрытия. В свою очередь скорости кристаллообразование зависят от перенапряжения кристаллизации, так что в определенных диапазонах величины перенапряжения систематически проявляются типичные механизмы роста.

Так при осаждении меди из простых электролитов образовывается трехмерная гранецентрованая кубическая структура, а осаждение серебра характеризуется ростом игольчатых спиралей, усов, вискерсов и дендритов [1, 2]. Из этих электролитов осаждается крупнокристаллические осадки с линейными размерами 1 – 10 мкм. При этом изучение особенностей осаждения металлов группы меди из разбавленных электролитов имеет важное теоретическое и прикладное значение.

В данной работе изучены закономерности катодного осаждения меди и серебра из электролитов концентрациями потенциалопределяющих ионов не превышающих 0,1 г/дм³. Исследовались растворы простых электролитов с содержанием меди 0,15 г/дм³ ($2,4 \cdot 10^{-3}$ М) и серебра 0,1 г/дм³ ($9,2 \cdot 10^{-4}$ М). Поляризацию и измерение потенциалов осуществлялось с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 приборами, которые поддерживают постоянные значения и обеспечивают полное программируемое изменения потенциала рабочего электрода или тока. В качестве катодов использовались медные, серебряные и никелевые пластины. Исследование морфологии поверхности полученных покрытий проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV.

На рис. 1 представлены динамические вольтамперные зависимости восстановления простых гидратированных ионов меди (кр. 1) и серебра (кр. 2) из разбавленных растворов с концентрациями 0,1 – 0,15 г/дм³.

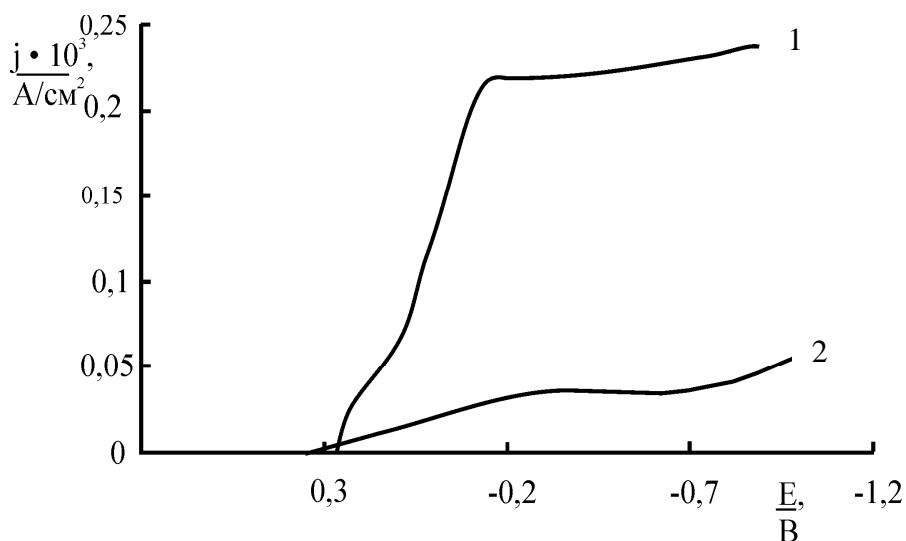


Рис. 1 – Потенциодинамические зависимости восстановления ионов меди 0,15 г/дм³ Cu^{2+} ($2,4 \cdot 10^{-3}$ М) (1) и серебра 0,1 г/дм³ Ag^+ ($9,2 \cdot 10^{-4}$ М) (2).

Осаждение меди характеризуется линейным ростом плотности тока при

смещении потенциалов от стационарных $E_i = 0.25 - (-0.1)$ В. При дальнейшем сдвиге потенциалов скорость осаждения замедляется с реализацией предельной плотности тока $j_{np} = 0.04 - 0.22$ мА/см² и сопровождается осаждением крупнокристаллических осадков переходящих в дендриты и порошкообразные отложения с выделением водорода.

Осаждения серебра (кр. 2) определяется также линейным ростом плотности тока при смещении потенциала поляризации в отрицательную область. Замедление скорости восстановления ионов серебра наблюдается в малом диапазоне потенциалов $E_i = - (0.2 - 0.25)$ В и сопровождается осаждением крупнокристаллических игольчатых осадков.

Для более подробного изучения условий осаждения осадков меди из разведенных сульфатных растворов электролитов были изучены осаждение меди в гальванистических условиях, результаты исследований представлены хронопотенциограммы на рис. 2.

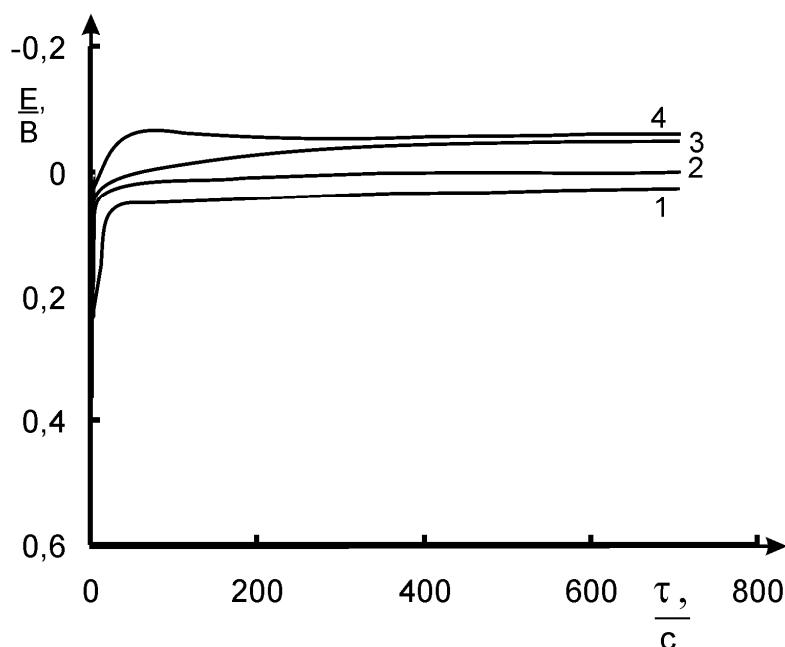


Рис. 2 – Гальванистические хронопотенциограммы осаждения меди 0,15 г/дм³ Cu²⁺ ($2.4 \cdot 10^{-3}$ М), при плотностях тока: 1 – 0,01 мА/см²; 2 – 0,02 мА/см²; 3 – 0,03 мА/см²; 4 – 0,04 мА.

Кривые имеют два участка изменения потенциала. В начале процесса электролиза, при наложении поляризации наблюдается скачек потенциала (в течении 5 – 20 секунд), величина составила 200 – 300 В. Данное явление зависит от плотности тока и при продолжении процесса потенциал электролиза

стабилизируется. На отдельных участках пластины формируется осадок меди с характерной для данного режима структурой.

При низких плотностях тока ионы меди покрывают отдельные участки поверхности, а при предельной плотности тока (j_{np}) покрывается вся поверхность катода. При малых поляризациях образуются кубические структуры, которые с увеличением поляризации переходят в сложную, а при еще больших в поликристаллические осадки гранецентрованной формы с размерами 0,5 – 1 мкм. Такие данные подтверждены РЕМ образцов (рис. 3), на которой показан фрагмент поверхности катода с осадком меди.

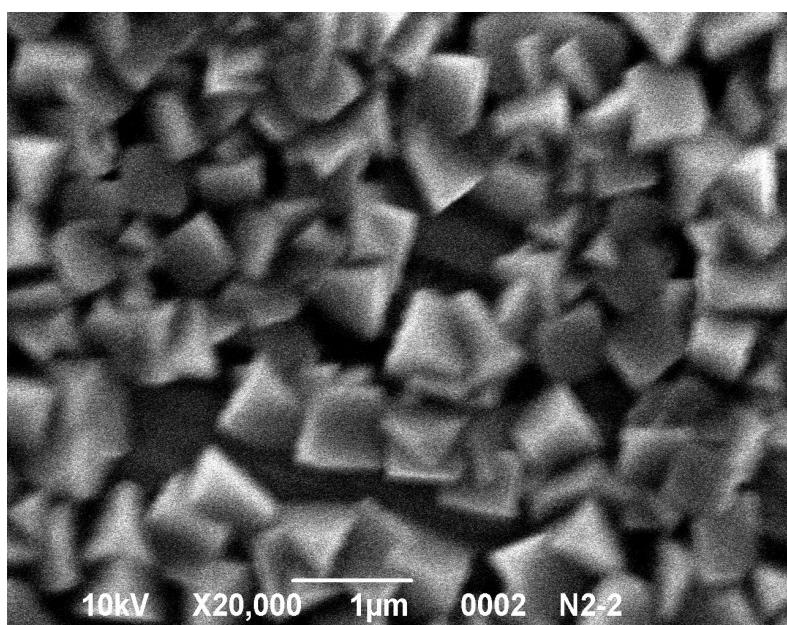


Рис. 3 – РЕМ поверхности образца осаждения меди из раствора с концентрацией 0,15 г/дм³ Cu²⁺ (2,4·10⁻³ М).

Границы определенных индексов зерен осадка ориентированы относительно оси, совпадающей с направлением роста осадка, другими словами текстурирован. На поверхности катода видны участки поверхности не покрытые ионами меди и имеют место участки наложения частиц.

Осаждение серебра в гальваностатических условиях имеет некоторые отличия. Судя по характеру изменения потенциалов катода (рис. 4), восстановление ионов реализуется при более положительных потенциалах.

Аналогично осаждению меди для серебра характерно участки с быстрым ростом потенциала (первые 5 – 20 секунд) 300 – 400 В. Затем в процессе электролиза потенциал стабилизируется. Осадок образованный в данных условиях характеризуется по форме направленным ростом спиралей и тонких

одиночных нитей преобразующихся в дендриты (рис. 5).

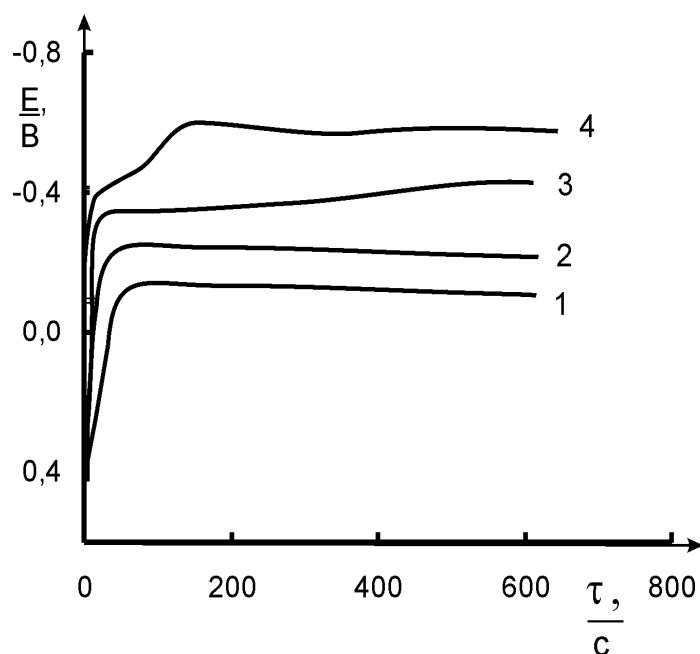


Рис. 4 – Гальваностатические хронопотенциограммы осаждения серебра с концентрацией $0,015 \text{ г/дм}^3 \text{Ag}^+$ ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), при плотностях тока: 1 – $0,01 \text{ mA/cm}^2$; 2 – $0,02 \text{ mA/cm}^2$; 3 – $0,03 \text{ mA/cm}^2$; 4 – $0,04 \text{ mA/cm}^2$.

Отдельные фрагменты осадков имеют нитеобразную форму с линейной формой роста. Такой характер роста осадков оказывает существенное влияние на свойства покрытий в практическом использовании осадков серебра.

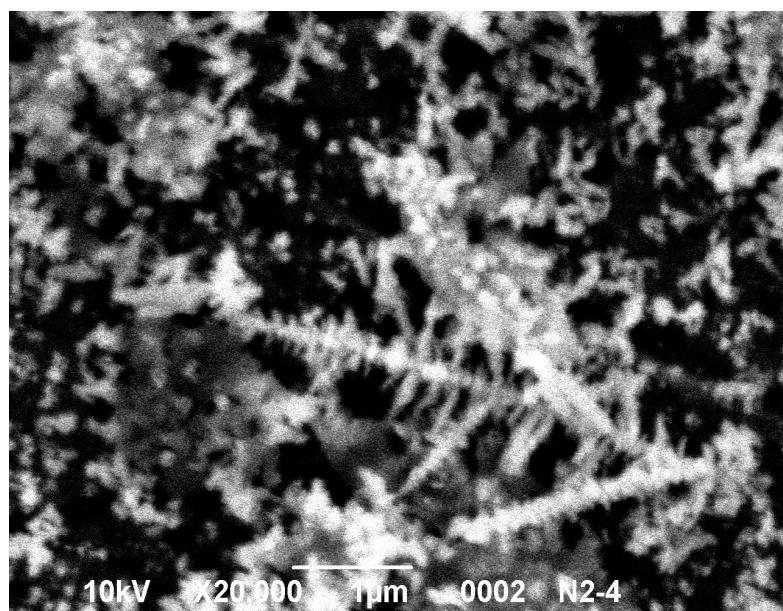


Рис. 5 – РЭМ поверхности образца осаждения серебра из раствора с концентрацией $0,1 \text{ г/дм}^3 \text{Ag}^+$ ($9,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Выводы:

1. Изучены условия формирования катодных осадков меди и серебра из разбавленных растворов, концентрация которых не превышает $0,1 \text{ г}/\text{дм}^3$;
2. Структура образующихся осадков оказывает влияние на свойства слоев и объясняет эксплуатационные показатели при использовании этих покрытий в гальванотехнике, хемотронике и химических источниках тока.

Список литературы: 1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підручник / Антропов Л.І. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 2. Мурашова І.Б. Динамика изменения удельной поверхности рыхлого осадка меди в процессе его электрокристаллизации / Мурашова І.Б., Якубова Т.В., Рудой В.М. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 3. – С. 14 – 19.

Потупила в редколлегию 28.11.12

УДК 620.197

Катодное осаждение меди и серебра из разбавленных растворов / Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, О.Н.БОРСУК, Д.С.СОФРОНОВ, П.В.МАТЕЙЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 15 – 20. – Бібліогр.: 2 назв.

В статті розглянуті закономірності осадження міді та срібла із електролітів з концентраціями потенціалвизначаючих іонів, що не превищують $0,1 \text{ г}/\text{дм}^3$. Зазначені особливості кристалоутворення осадів та їх характеристика.

Ключові слова: іони срібла, іони міді, кристалоутворення, перенапруга дифузії.

The article deals with regularities of cathode deposition of copper and silver from the electrolyte concentrations of exceeding $0,1 \text{ g}/\text{dm}^3$. The peculiarities of crystal precipitation and their characteristics were marked.

Keywords: silver ions, copper ions, crystal formation, diffusion overstrain.

П.Г. ВАРШАВЕЦ, ген. директор, ТОВ «Фасад», Киев,
И.В. ОГОРОДНИК, канд. техн. наук, ген. директор,
ТОВ «Порцекс-ВРБТ», Киев

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ХАЛЕПСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЛИЦЕВОГО КИРПИЧА

Приведены особенности состава глинистого сырья с повышенным содержанием водорастворимых солей и кальцита. Показана возможность оптимизации массы для получения кирпича путем изменения химико-минералогического состава с использованием вторичного каолина.

Ключевые слова: глина, состав, соли, спекание, поверхность, кирпич.

Введение

Сырьевая база производства керамических стеновых материалов, в основном, связана с использованием местного низкосортного глинистого сырья [1 – 3]. Содержание CaCO_3 в кирпичной глине может достигать 25 масс. %, что в случае грубодисперсных включений становится фактором разрушения поверхности керамических изделий вследствие «дутника».

Вредной примесью в таких глинах являются растворимые соли – сульфаты и хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, приводящие к образованию *высолов* на поверхности изделий.

Возникновение указанных дефектов в процессе эксплуатации кирпичных зданий при сменах температурного и влажностного режимов ухудшает архитектурную выразительность и физико-механические свойства кладки фасадов. В этой связи важное значение имеет выбор сырьевой базы производства лицевого кирпича, в направлении чего выполнена данная работа.

Характеристика объектов исследования

Объектами исследования в данной работе стали глинистое сырье Халепского месторождения Киевской области и получаемый на его основе лицевой кирпич. В качестве корректирующей добавки использовали вторичный каолин Обозновского месторождения марки КО-3.

Согласно ДСТУ Б. В. 2.7-60-97 по химическому составу пробы Халепского месторождения по содержанию Al_2O_3 относятся к группе кислых (табл. 1). При этом пробы спондиловая и халепская отличаются от проб

© П.Г. Варшавец, И.В. Огородник, 2012

лесса, бурой и зеленой значительно меньшим количеством SiO_2 (38,6 – 49,3 против 71,9 – 75,9 масс. %) и большим содержанием CaO (17,4 – 20,7 против 0,5 – 5,8 масс. %). Проба КО-3 характеризуется высоким содержанием Al_2O_3 , относится к группе основных при количественном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,65$, отличается незначительным включением щелочноземельных и щелочных оксидов.

Таблица 1 – Химический состав глинистого сырья

Проба	Содержание оксидов, мас.%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	п.п.п.
Лесс	71,89	7,78	2,02	0,53	5,83	1,89	0,03	0,52	2,11	5,82
Глина бурая	71,89	7,78	2,02	0,53	5,83	1,89	0,03	0,52	2,11	5,82
Глина зеленая	75,93	10,37	3,21	0,75	0,53	1,60	0,39	0,23	2,48	2,60
Глина спондиловая	49,30	8,89	3,19	0,60	17,42	2,35	0,50	0,22	2,21	12,34
Глина халепская	38,63	9,45	3,16	0,49	20,7	1,96	0,60	0,25	1,76	20,43
Каолин КО-3	52,59	31,88	1,02	1,50	0,24	0,22	0,04	0,11	0,13	10,76

По наличию водорастворимых солей (табл. 2) глины спондиловая и халепская относятся к группе сырья с их высоким содержанием (сумма > 10 мг·экв. на 100 г пробы), а пробы лесса, глин бурой и зеленой – к группе сырья с низким содержанием водорастворимых солей (сумма < 5 мг·экв. на 100 г пробы).

Таблица 2 – Содержание водорастворимых солей в глинистом сырье

Наименование сырья	Содержание водорастворимых солей, мг·экв. на 100 г сырья			
	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Лесс	0,32	0,47	0,43	1,33
Глина бурая	0,30	0,61	0,42	1,12
Глина зеленая	0,91	0,49	0,26	1,53
Глина спондиловая	0,43	7,29	7,44	2,75
Глина халепская	0,34	14,52	10,60	11,12

Пробы сырья Халепского месторождения существенно различаются по дисперсности (табл. 3).

По содержанию тонкодисперсных частиц размером менее 0,001 мм пробы лесса и глины зеленой относятся к группе грубодисперсных, пробы глин бурой, спондиловой и халепской – к группе низкодисперсных. При этом соотношение концентраций фракций грубодисперсных (1,00 – 0,06 мм) и тон-

кодисперсных (менее 0,001 мм) частиц изменяется в пределах 0,07 (глина халепская) до 5,70 (глина зеленая).

Таблица 3 – Дисперсность глинистого сырья

Наименование пробы	Содержание, % частиц, диаметр зерен, мм				
	Более 0,06	0,06-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
Лесс	24,20	46,65	10,15	4,40	14,6
Глина бурая	48,49	22,56	3,15	5,95	19,85
зеленая	56,47	25,33	0,9	7,40	9,90
спондиловая	20,3	31,29	7,8	20,8	19,81
халепская	2,42	25,78	11,55	26,45	33,80
Каолин КО-3	4,03	4,12	4,61	14,04	73,20

Проба КО-3 относится к группе высокодисперсных при соотношении концентраций фракций грубодисперсных (1,00 – 0,06 мм) и тонкодисперсных (менее 0,001 мм) частиц.

Изучаемые пробы сырья существенно отличаются по пластичности: лесс и глина зеленая с числом пластичности 2,8 – 3,6 относятся к малопластичным, глина бурая и каолин КО-3 (9,3 – 11,5) – к умереннопластичным, глины спондиловая и халепская (16,0 – 20,7) – к среднепластичным.

По огнеупорности (1160 – 1280 °C) пробы сырья Халепского месторождения относятся к группе легкоплавких, а каолин КО-3 (≥ 1710 °C) – к группе огнеупорных.

Составы масс и свойства керамики

В составах опытных масс варьировали количественное соотношение изучаемого глинистого сырья (табл. 4).

Таблица 4 – Составы керамических масс

Сырьевые материалы	Содержание компонентов, масс. %	
	X-3	X-5
Лесс	13,6	13,6
Глина бурая	5,8	5,8
зеленая	11,7	23,5
спондиловая	48,9	37,1
халепская	20,0	-
Каолин КО-3	-	20,0

Химический состав массы X-5 отличается от X-3 (табл. 5) большим содержанием Al_2O_3 (13,9 против 9,2 масс. %) при меньшем соотношении

SiO_2 : Al_2O_3 (4,4 против 6,0), меньшим включением CaO (7,6 против 13,7 масс. %) и общин содержанием щелочных и щелочноземельных оксидов типа $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ (11,3 против 18,1 масс. %).

Таблица 5 – Химический состав масс

Код массы	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
X-3	54,75	9,19	3,00	13,68	2,08	0,27	2,09
X-5	60,68	13,86	2,56	7,58	1,64	0,23	1,83

По дисперсности масса X-5 отличается от X-3 (табл. 6) большим (на 7 %) количеством тонкодисперсных частиц размером менее 0,001 мм (табл. 6). При этом соотношение концентраций фракций грубодисперсных (1,00 – 0,06 мм) и тонкодисперсных (менее 0,001 мм) частиц изменяется незначительно – от 1,1 до 1,00.

Масса X-5 отличается от X-3 значительно меньшим содержания водорастворимых солей (7,88 против 16,43 мг·экв. на 100 г пробы).

Таблица 6 – Дисперсность опытных масс

Код массы	Содержание (%) фракций частиц (мм)				
	$\geq 0,06$	0,06-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
X-3	23,12	31,09	7,79	17,27	20,74
X-5	27,69	26,09	5,58	13,21	27,46

Свойства опытных масс изучались на модельных изделиях, при этом из предварительно измельченного до полного прохода через сито 1 мм глинистого сырья пластическим формированием получали кирпичики размером $60 \times 30 \times 10$ мм с пустотностью 21,6 %, которые сушили и обжигали в интервале максимальных температур 1000 – 1100 °C. Проведенная оценка степени спекания керамики из опытных масс показала (рисунок), что обожженные образцы X-5 отличаются от X-3 меньшим водопоглощением (17,5 – 12,6 против 18,5 – 20,6 масс. %), большей плотностью (1,27 – 1,42 против 1,27 – 1,34 г/см³) и прочностью на сжатие (12,5 – 13,7 против 8,8 – 9,8 МПа).

Морозостойкость образцов изделий составляет более 25 циклов.

При определении наличия водорастворимых солей в модельных кирпичиках путем капиллярного подсоса установлено, что в случае массы X-5 в сравнении с X-3 дефект образования высолов минимизируется – на поверхности наблюдается незначительный налет водорастворимых солей.

Крупнозернистые включения карбонатов на поверхности обожженных образцов не отмечены.

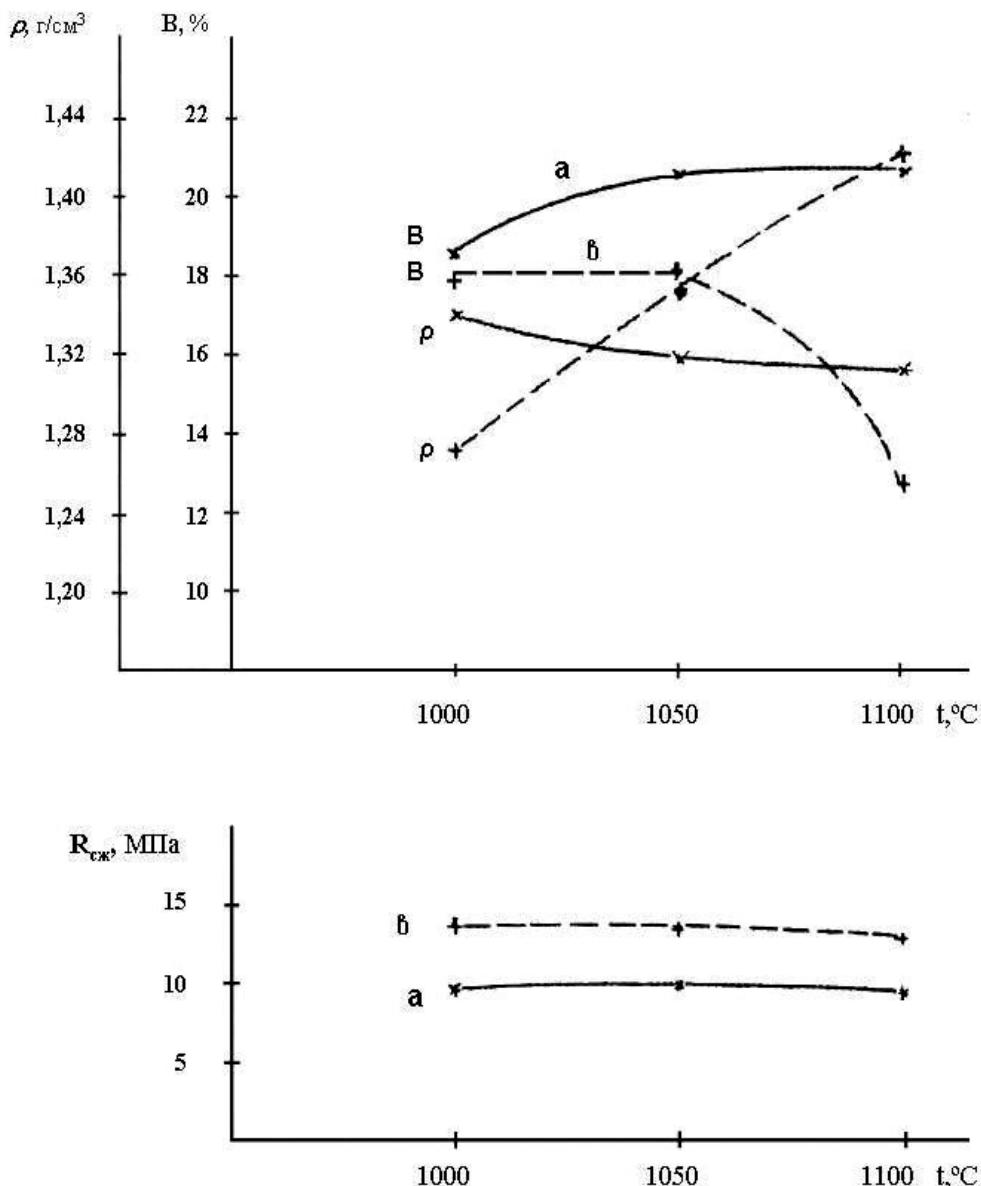


Рис. – Зависимость плотности (ρ), водопоглощения (В) и прочности на сжатие ($R_{\text{сж}}$) керамики из масс X-3 (а) и X-5 (б) от температуры обжига

Выводы

Высокое содержание водорастворимых солей и наличие крупнозернистых включений карбонатов в отдельных разновидностях глинистого сырья Халепского месторождения обусловливают специфику его использования в технологии производства стеновых керамических изделий.

Установленные различия в составе и свойствах разновидностей изученного глинистого сырья определяют возможность оптимизации их количеств-

венного соотношения в составе керамической массы. При этом замена полиминеральной халепской глины на вторичный каолин вследствие оптимизации соотношения основных породообразующих минералов [4, 5] становится фактором интенсификации спекания и уменьшения открытой пористости обожженных изделий, что ограничивает возможность миграции на их поверхность остаточных водорастворимых солей.

Нейтрализации негативного действия крупнодисперсных карбонатных включений с дефектом *дутника* обеспечивается тонким помолом глинистого сырья до размера частиц не более 0,8 мм.

Результаты проведенной работы показали возможность получения пустотелого лицевого керамического кирпича марки 100 на основе сырья Халепского месторождения Киевской области.

Список литературы: 1. Кобяко І.П. Розвиток виробництва будівельної кераміки в Україні / [І.П. Кобяко, Л.П. Черняк, В.І. Сай, В.А. Свідерський] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – К.: Знання. – 2006. – Вип. 22. – С. 35 – 39. 2. Огородник І.В. Тенденції розвитку виробництва керамічної цегли на Україні / І.В. Огородник // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 1. – С. 2 – 3. 3. Огородник І.В. Особенности глин Киевской области и их использование при производстве строительной керамики [Электронный ресурс] / И.В. Огородник // Научно-исследовательский Центр Технологии Керамики (НИЦ ТК). – 2010. – Режим доступа: <http://www.laboratorija.at.ua>. 4. Черняк Л.П. Минералогический состав и спекание глинистых систем / Л.П. Черняк, В.Е. Гонтмакер // Стекло и керамика. – 1980. – № 5. – С. 22 – 23. 5. Черняк Л.П. Спекание и свойства глинистого сырья Киевской области / Л.П. Черняк // Строительные материалы, изделия и санитарная техника. – К.: Будівельник. – 1981. – С. 9 – 11.

Поступила в редакцию 25.05.12

УДК 666.714: 666.3.016

Особенности применения глинистого сырья халепского месторождения в технологии лицевого кирпича / П.Г. ВАРШАВЕЦ, И.В. ОГОРОДНИК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 21 – 26. – Бібліogr.: 5 назв.

Наведені особливості складу глинистої сировини з підвищеним вмістом водорозчинних солей і кальциту. Показана можливість оптимізації маси для отримання цеглини шляхом змінення хіміко-мінералогічного складу з використанням вторинного каоліну.

Ключові слова: глина, склад, солі, спікання, поверхня, цегла.

Features over of composition of clay raw material with enhanceable maintenance of CaCO_3 and salts that dissolve in water are brought. Possibility of optimization of mass for the receipt of brick by the change of chemical and mineralogical composition with the use of secondary kaolin is shown.

Key words: clay, composition, salts, sintering, surface, brick.

Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;

М.Ю. ИВАЩЕНКО, асп., УкрГАЖТ;

М.И. ВОРОЖБИЯН, д-р техн. наук, проф., УкрГАЖТ;

О.В. КОСТЫРКИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ;

С.А. КИСЕЛЕВА, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ

УТОЧНЕНИЕ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ

BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

У статті наведені результати дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃, виконана її тріангуляція при температурі 1300⁰C та визначено геометро-топологічні характеристики даної системи. Отримані результати дозволяють прогнозувати фазовий склад баріймісних в'яжучих матеріалів з комплексом необхідних фізико-механічних та технічних властивостей.

Ключові слова: субсолідусна будова, система, тріангуляція, фаза, вірогідність співіснування фаз.

В предыдущих работах авторами [1, 2] представлены результаты исследования субсолидусного строения системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ и дана ее геометро-топологическая характеристика.

Ранее нами была проверена термодинамическая возможность существования стабильных двух- и трёхфазных комбинаций для корректировки субсолидусного строения системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ в соответствии с современными данными, а также проведена триангуляция данной системы при температуре 1000 °C с учетом шпинели Fe₂Al₂O₆ и фаз с узким интервалом стабильности (до 1100 °C) [3].

Однако, предполагаемая температура синтеза специальных цементов на основе соединений изучаемой системы 1300 °C и выше, поэтому необходимо проведение дополнительных исследований субсолидусного строения изучаемой системы с учетом полученных новых данных об определенных соединениях системы для установления комбинаций существующих фаз и разработки на их основе новых барийсодержащих вяжущих материалов с заданным комплексом свойств.

При температуре 1300 °C и выше в исследуемой системе стабильны следующие бинарные соединения:

© Г.Н. Шабанова, М.Ю. Иващенко, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин, С.А. Киселева, 2012

ISSN 2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2012. № 63 (969)

- в подсистеме $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$; $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$; $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; BaAl_2O_4 ; $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$;
- в подсистеме $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$: $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$; BaFe_2O_4 ; $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$;
- в подсистеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$.

При анализе субсолидусного строения системы нами не учитывались бинарные соединения с узким интервалом стабильности ниже 1300 °C: $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$ (900 – 1140 °C) [4, 5], $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$ (900 – 1060 °C) [4, 5], $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ (разлагается при 930 °C) [4, 5], $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ (800 – 1150 °C) [5, 6] и $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$ (740 – 1150 °C) [5, 6], в связи с тем, что данные соединения разлагаются ниже 1300 °C, их достаточно учесть при полной триангуляции системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В результате ранее проведенных термодинамических исследований изучаемой системы [3] установлены следующие пары сосуществующих фаз (конноды): $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$; $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$; $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$; $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$.

Авторами [1, 5] была представлена триангуляция трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1300 °C без учета шпинели $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$.

Поэтому были проведены дополнительные исследования области, ограниченной фазами $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, и проведена триангуляция системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1300 °C (рисунок.) с учетом соединения $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$.

По методу Н.А. Ландия были рассчитаны коэффициенты для уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединения $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$, что ранее было неизвестно.

Геометро-топологическая характеристика системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, а именно длины коннод, площади элементарных треугольников и вероятности существования фаз, проводилась согласно методике, описанной в работе [7], и приведена в табл. 1 – 3.

В результате проведенных исследований установлено, что система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, согласно правила Н.С. Курнакова, разбивается на 12 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам.

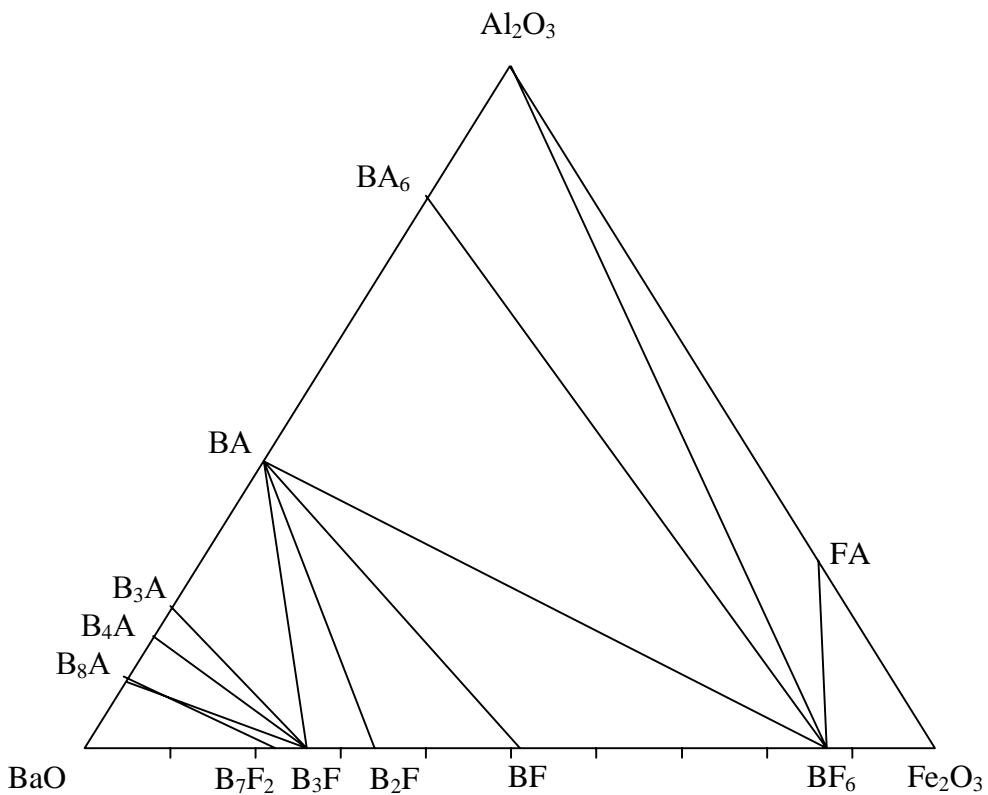


Рис. – Субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 1 – Элементарные треугольники системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии, L_{max} / L_{min}
1	$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{BaO}$	0,0176	3,10
2	$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	0,0022	8,46
3	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	0,0170	3,48
4	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	0,0100	5,90
5	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,0562	1,61
6	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	0,0338	4,41
7	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$	0,0670	2,77
8	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,1406	2,12
9	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	0,3451	2,08
10	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$	0,1727	4,69
11	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$	0,0841	2,74
12	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0537	2,83
Сумма		1,0000	

Максимальную площадь имеет элементарный треугольник $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - 0,3451$, а минимальную – элементарный треугольник

$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ – $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ – $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ – 0,0022, отношение максимальной площади треугольника к минимальной составляет 156,864.

Уравнение теплоемкости имеет вид:

$$C_p = 50,84 + 6,54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

Основной характеристикой субсолидусного строения системы является вероятность существования фаз, которая определяется соотношением суммарной площади существования фазы к общей площади концентрационного треугольника.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Вероятность существования фаз в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Фаза	Количество сосуществующих фаз	Количество элементарных треугольников	Суммарная площадь существования $S \cdot 1000, \%$	Вероятность существования $\omega_i, \%$
BaO	2	1	17,6	0,005867
Fe_2O_3	2	1	53,7	0,017900
Al_2O_3	3	2	256,8	0,085600
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	6	5	796,2	0,265400
BaFe_2O_4	3	2	207,6	0,069200
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	3	2	100,8	0,033600
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	6	5	119,2	0,039733
$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	3	2	19,8	0,006600
BaAl_2O_4	6	5	642,7	0,214233
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3	2	66,2	0,022067
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	3	2	517,8	0,172600
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	3	2	27	0,009000
$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	4	3	36,8	0,012267
$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	3	2	137,8	0,045933
Сумма			3000,0	1,000000
Максимум	6	5	796,2	0,265400
Минимум	2	1	19,8	0,005867

Наибольшую вероятность существования в изучаемой системе имеют фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (0,265400), $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (0,172600) и BaAl_2O_4 (0,214233), что указывает на значительную область стабильности данных фаз в рассматриваемой системе.

Таблица 3 – Длины коннод в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

№ п/п	Коннода	Длина конноды, L·1000, %
1	Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	237,6
2	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	229,2
3	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	223,6
4	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₃ Al ₂ O ₆	229,4
5	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – BaAl ₂ O ₄	350,7
6	Ba ₂ Fe ₂ O ₅ – BaAl ₂ O ₄	373,8
7	BaFe ₂ O ₄ – BaAl ₂ O ₄	464,6
8	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₂ O ₄	747,2
9	BaFe ₁₂ O ₁₉ – Fe ₂ Al ₂ O ₆	342,3
10	BaFe ₁₂ O ₁₉ – Al ₂ O ₃	938,7
11	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₁₂ O ₁₉	832,7

Наименьшую вероятность существования в системе имеет фаза Ba₇Fe₄O₁₃ (0,006600), которая входит в состав треугольников Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₇Fe₄O₁₃ – BaO и Ba₇Fe₄O₁₃ – Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₃Fe₂O₆, имеющих минимальную суммарную площадь (0,0198%).

Разбиение на элементарные треугольники позволяет выбрать в изучаемой системе области составов, обладающих оптимальными свойствами для получения композиционных материалов с защитными свойствами, и ограниченных фазами BaFe₁₂O₁₉, BaAl₁₂O₁₉ и BaAl₂O₄. Данная область содержит фазы, которые обладают высокой температурой плавления, гидравлической активностью и защитными свойствами.

Следовательно, наиболее технологически рациональным является элементарный треугольник BaFe₁₂O₁₉ – BaAl₁₂O₁₉ – BaAl₂O₄ с достаточно малой степенью асимметрии и относительно большой площадью, имеющий высокую вероятность существования, что указывает на надежность прогнозирования фазового состава синтезируемых материалов.

Проведенные исследования субсолидусного строения системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ позволили осуществить её триангуляцию.

Выводы.

Установлено, что при температуре 1300 °C и выше система разбивается на 12 элементарных треугольников, которые отличаются по своим геометротопологическим характеристикам.

Рассчитаны длины коннод и площади элементарных треугольников, вероятности существования соединений в субсолидусе системы.

Полученные результаты позволяют прогнозировать фазовый состав барийсодержащих вяжущих материалов с комплексом необходимых физико-механических и защитных свойств.

Список литературы: 1. Шабанова Г.Н. Строение системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7-8. – С. 21 – 24. 2. Шабанова Г.Н. Особенности процессов фазообразования клинкера на основе алюминатов и ферритов бария системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ / [Г.Н. Шабанова, О.В. Миргород, С.Н. Быканов, В.В. Романова] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 67 – 70. 3. Шабанова Г.Н. Термодинамический анализ субсолидусного строение системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ / [Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 9. – С. 16 – 20. 4. Appendino P. Ricerche sulla zona più basica del sistema ossido di barioallumina / P. Appendino // Annali de chimia (Ital.). – 1971. – Vol. 61, № 12. – P. 822 – 830. 5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006 – 280 с. 6. Batti P. Ricerche su una zona del sistema ternario BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ / P. Batti // Elenco delle pubblicazioni. – 1961. – № 11. – P. 32 – 38. 7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С.Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 541 с.

Поступила в редакцию 02.11.12

УДК 544.344

Уточнение субсолидусного строения системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ / Г.Н. ШАБАНОВА, М.Ю. ИВАЩЕНКО, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЫРКИН, С.А. КИСЕЛЕВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 27 – 32. – Бібліогр.: 7 назв.

В статье приведены результаты исследования субсолидусного строения трехкомпонентной системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃, проведена ее триангуляция при температуре 1300°C и определены геометро-топологические характеристики данной системы. Полученные результаты позволяют прогнозировать фазовый состав барийсодержащих вяжущих материалов с комплексом необходимых физико-механических и технических свойств.

Ключевые слова: субсолидусное строение, система, триангуляция, фаза, вероятность сосуществования фаз.

The results of the investigation of subsolidus structure of three-component system BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ has been presented in the article. It is triangulation under the temperature of 1300°C has been conducted and geometrical-topological characteristics of the given system has been determined. The results obtained let us forecast phase composition of barium-containing binding materials with a complex of the necessary physico-mechanical and technical properties.

Keywords: subsolidus structure, system, triangulation, phase, probability of phase coexistence.

Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»;
К.В. КУНИЦЯ, асп., НТУ «ХПІ»;
О.А. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»;
В.П. КОЛОМАЦЬКА, канд. сіл.-госп. наук,
пров. наук. співроб., Інститут рослинництва ім. В.Я. Юр'єва.

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ ОЛІЇ НАСІННЯ СОНЯШНИКУ НАСИЧЕНОГО ТИПУ

В статті досліджено склад ацилгліцеринів олії насіння соняшнику нової лінії з підвищеним вмістом насичених жирних кислот. Визначено склад ацилгліцеринів фракцій цієї олії, які одержано в результаті фракційної кристалізації.

Ключові слова: соняшникова олія, склад ацилгліцеринів, насичені жирні кислоти, фракціювання, фракції соняшникової олії.

Вступ. На сьогоднішній день жиропереробна промисловість України може орієнтуватись на відносно обмежений асортимент натуральної жирової сировини. Це рідкі рослинні олії лінолево-олеїнової групи (соняшникова та ріпакова) та тверді або напівтверді тваринні жири, які містять ті самі жирні кислоти ($C_{16} - C_{18}$), але з меншим сумарним ступенем ненасиченості (свинячий, яловичий, баранячий). В той же час попит на тверді пластичні, так звані, спеціальні жири із заданими властивостями залишається високим і вирішується за рахунок застосування як класичних способів модифікації (гідрогенізації чи переетерифікації), так і шляхом використання імпортних тропічних олій та продуктів їх фракціювання. Найбільш гострою ця проблема стала завдяки обмеженню вмісту транс-ізомерів мононенасичених жирних кислот у харчових продуктах, а відтак і обмеженню застосування гідрогенізованих олій. Тому використання вітчизняної сировини для одержання згаданих жирів без будь-якої хімічної обробки є актуальним і доцільним.

Аналіз останніх досліджень та літератури. За останні роки в Інституті рослинництва ім. В.Я. Юр'єва (м. Харків) створено нові гібриди соняшнику, олія яких за своїм складом суттєво відрізняється від класичної [1 – 3].

У теперішній час селекція соняшнику перед усім спрямована на зміну жирно-кислотного складу олії, в тому числі і на підвищення вмісту насиче-

них жирних кислот та має на меті замінити гідровані рослинні жири твердими натуральними оліями, які не містять шкідливих для здоров'я людини транс-ізомерів жирних кислот. Найбільший інтерес представляє підвищення вмісту пальмітинової кислоти, оскільки створення гібридів соняшнику з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти в олії насіння дозволить суттєво розширити сферу її використання та створити альтернативу пальмовій олії.

Традиційні сорта і гібриди соняшнику містять в олії близько 7 % пальмітинової кислоти.

Жирно-кислотний склад класичної соняшникової олії [4] у порівнянні з олією насіння соняшнику лінії X 525 В з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти наведено в таблиці.

Таблиця 1 – Жирно-кислотний склад соняшникової олії

Жирні кислоти	Соняшникова олія		Олія насіння соняшнику з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти
	Звичайне значення	Діапазон коливання	
Міристинова C _{14:0}	0,1	до 0,2	–
Пальмітинова C _{16:0}	7,0	5,6 – 7,6	12,62
Пальміт-олеїнова C _{16:1}	0,1	до 0,3	3,00
Стеаринова C _{18:0}	4,5	2,7 – 6,5	1,49
Олеїнова C _{18:1}	18,7	14,0 – 39,4	78,92
Лінолева C _{18:2}	67,5	48,3 – 74,0	2,25
Ліноленова C _{18:3}	0,1	до 0,2	0,37
Ейкозанова C _{20:0}	0,4	0,2 – 0,4	0,12
Ейкозенова C _{20:1}	0,1	0 – 0,2	0,49
Бегенова C _{22:0}	0,7	0,5 – 1,3	0,74

Однак хімічні, фізичні та біологічні властивості олій і жирів залежать не лише від виду та кількості жирних кислот, а також від розташування цих жирних кислот у молекулі триацилгліцирину. Зазвичай жири та олії складаються із різнокислотних ацилгліциринів, а не із суміші однокислотних, тому характеристики триацилгліцирину залежать від положення, яке кожна ацильна група займає в молекулі гліцирину. Аналіз структури триацилгліциринів, присутніх в жирах, застосовується для контролю процесу модифікації жирів, а також при розробці спеціальних жирів та олій [4].

Мета дослідження. Метою роботи є визначення структури триацилгліциринів олії насіння соняшнику з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти для дослідження та контролю процесу фракціювання.

Результати дослідження. Для встановлення групового складу ацилгліцеринів олії використано метод теоретичного розрахунку Карта [5]. Обчислення групового гліцеридного складу жирів за цим методом відбувається на підставі експериментально визначеного відсоткового вмісту тринасичених ацилгліцеринів (GS_3) та загальної кількості насычених і ненасичених жирних кислот згідно з формулами (1 – 3).

$$GS_2U \text{ (дінасичені-мононенасичені)} = (d+c) + \frac{c^*e}{e+f}; \quad (1)$$

$$GSU_2 \text{ (мононасичені-діненасичені)} = e - \frac{c^*e}{e+f} + \frac{c^*f}{e+f}; \quad (2)$$

$$GU_3 \text{ (триненасичені)} = f - \frac{c^*f}{e+f}, \quad (3)$$

де $c = (G'S_3 - GS_3)$, $d = G'S_2U$; $e = GSU_2$; $f = GU_3$.

Ацилгліцерини $G'S_3$, $G'S_2U$, GSU_2 , GU_3 розраховано за біномом $(a + b)^3 = 1$. В результаті розрахунку отримано наступні дані: $GS_3 = 0\%$; $G'S_2U = 7,2\%$; $GSU_2 = 34,3\%$; $GU_3 = 58,5\%$.

Оскільки метод Карта розрахунковий, то для експериментального визначення складу ацилгліцеринів та порівняння результатів використано метод рідинної хроматографії. Визначення складу ацилгліцеринів соняшникової олії проведено у ДП Укрметтестстандарт (м. Київ). Результати досліджень представлено на рис. 1.

Дані, отримані з хроматограми наведено в табл. 2.

Результати рідинної хроматографії вказують на те, що розрахунок складу ацилгліцеринів за методом Карта досить достовірний, оскільки олія насіння соняшнику з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти за методом Карта містить 7,2 % ацилгліцеринів типу $G'S_2U$, а згідно даних рідинної хроматографії ця олія містить 7,3 % ацилгліцеринів С 50 ($G'S_2U$ типу POP, тобто у положенні 1 та 3 стоїть ацильна група пальмітинової кислоти, а у положенні 2 – ацильна група олеїнової кислоти).

Особливістю олії насіння соняшнику з підвищеним вмістом насычених жирних кислот є здатність до формування твердої фракції при температурі

7 – 8 °С. Це дає можливість вилучити із олії фракції, що мають підвищену температуру плавлення і відповідний склад ацилгліцеринів, та використовувати їх як жири кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості.

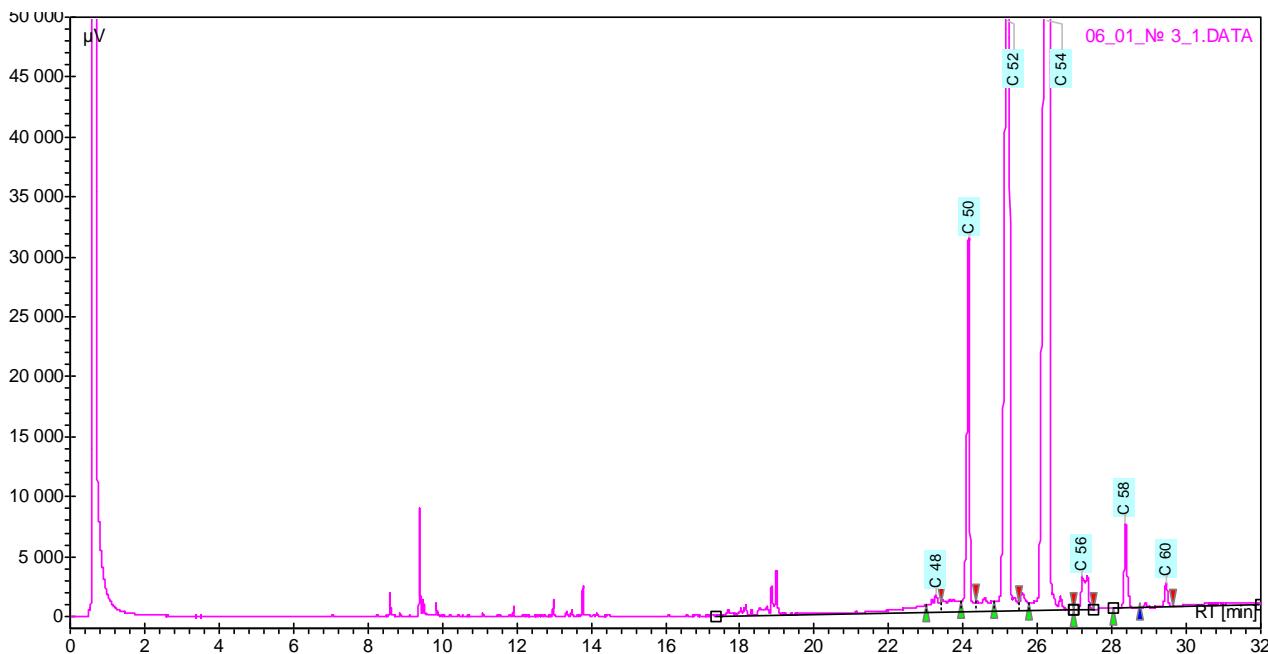


Рис. 1 – Хроматограма глицеридного складу соняшникової олії наасиченого типу

Таблиця 2 – Дані хроматографічного аналізу

Найменування	Кількість глицеридів, %		
	Соняшникова олія наасиченого типу	Тверда фракція	Рідка фракція
C 48	0,9	0,8	0,7
C 50	7,3	10,5	6,7
C 52	31,4	38,0	30,6
C 54	55,3	45,8	56,7
C 56	1,8	1,9	1,9
C 58	2,4	2,3	2,5
C 60	0,9	0,7	0,9

Для перевірки даного припущення методом фракційної кристалізації олію було розділено на тверду та рідку фракції, в яких досліджено склад ацилгліцеринів.

Хроматограми визначення складу ацилгліцеринів твердої та рідкої фракції соняшникової олії відображені на рис. 2 та 3 відповідно.

Дані, отримані з хроматограм наведено у табл. 2.

Аналіз даних, отриманих з хроматограм, підтверджує той факт, що під час охолодження соняшникової олії насыченої типу відбувається фракціювання, оскільки вміст гліцеридів С 50 у твердій фракції збільшується до 10,5 %, а у рідкій – зменшується до 6,7 % у порівнянні з початковою соняшниковою олією

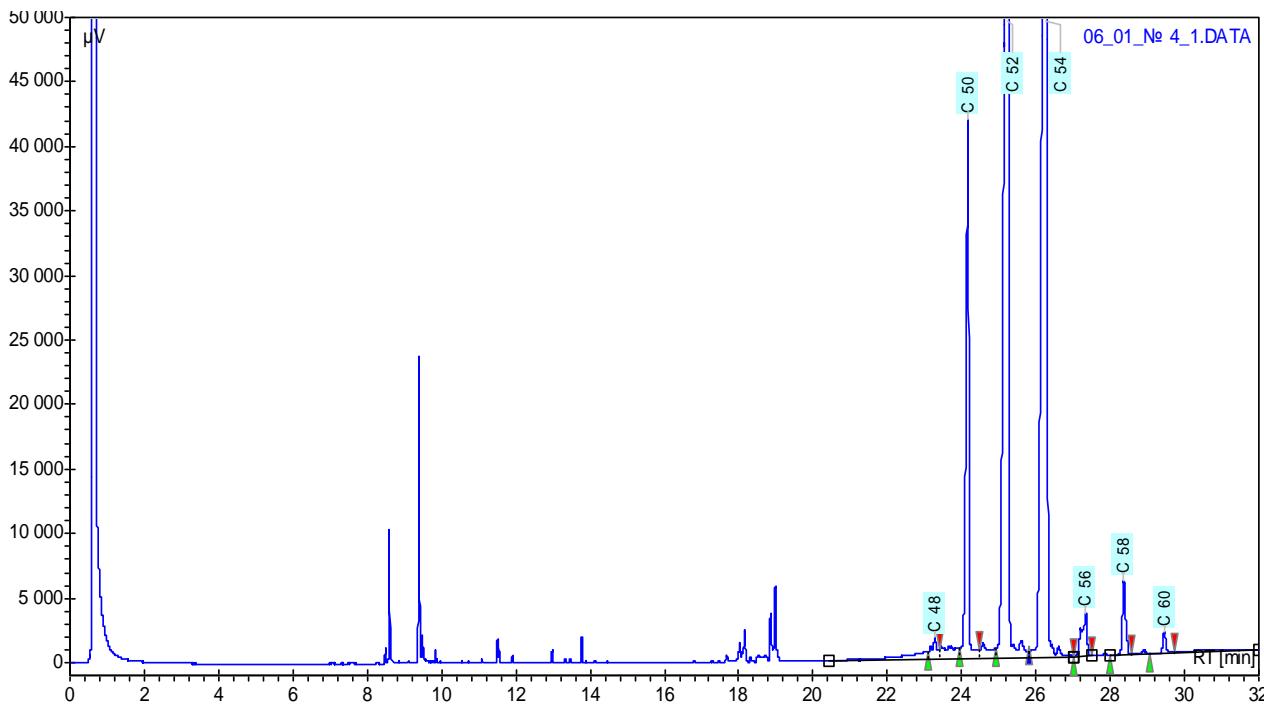


Рис. 2 – Хроматограма гліцеридного складу твердої фракції соняшникової олії

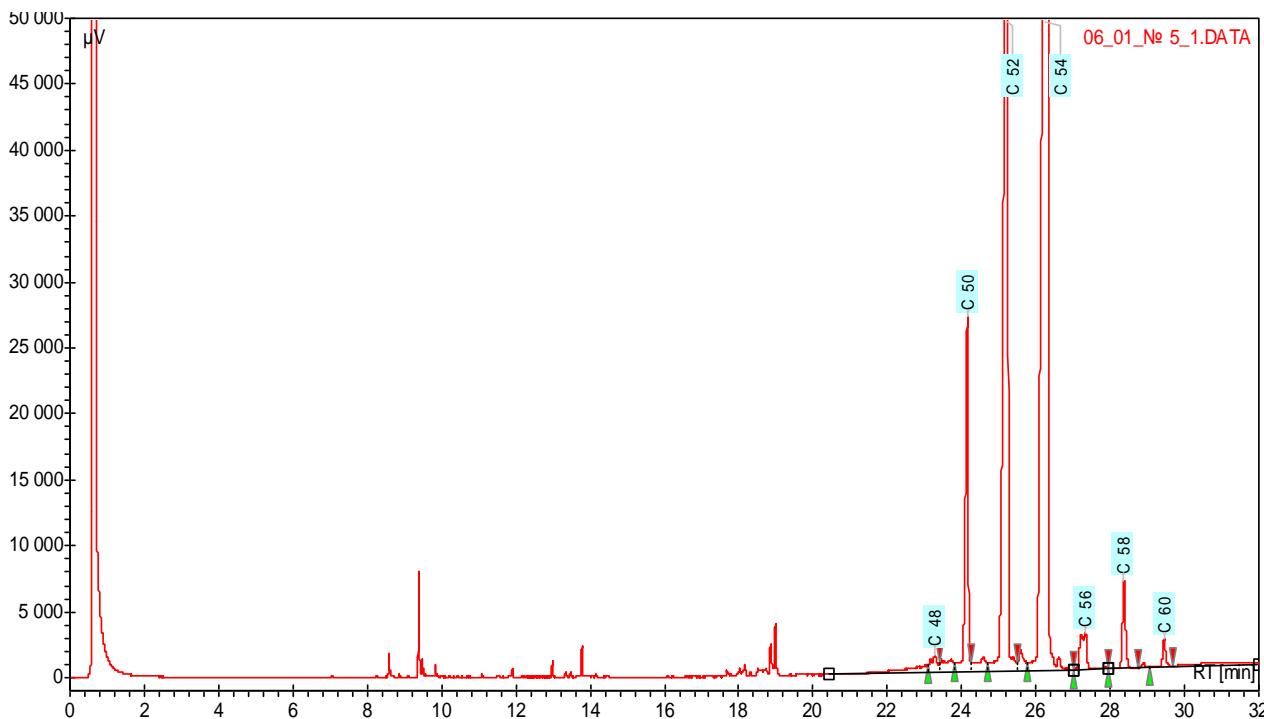


Рис. 3 – Хроматограма гліцеридного складу рідкої фракції соняшникової олії

Висновки. За результатами досліджень отримано нові дані щодо складу ацилгліцеринів олії насіння соняшнику з підвищеним вмістом пальмітинової кислоти. Отримані дані будуть використані для розробки технології комплексної переробки соняшникового насіння з підвищеним вмістом насыщених жирних кислот в олії. Доцільність такої технології відкриває шляхи до підвищення прибутковості підприємств, оскільки дозволить отримувати цінну тверду фракцію для використання у харчовій промисловості в якості спеціального жиру.

Список літератури: 1. Гладкий Ф.Ф. Дослідження складу і властивостей білкових продуктів із насіння соняшнику насыченого типу / Ф.Ф Гладкий, К.В. Куниця, О.А. Литвиненко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 26. – С. 130 – 134. 2. Куниця К.В. Дослідження фракціонування соняшникової олії насыченого типу / [К.В. Куниця, О.А. Литвиненко, Ф.Ф. Гладкий, Є.І. Шеманська] // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 78-ї наук. конф. молодих вчених, аспірантів і студентів, 2-3 квітня 2012 р. – К., 2012. – Ч. 1. – 2012. – С. 285 – 286. 3. Кириченко В.В. Селекция подсолнечника на повышение адаптивного потенциала и качества масла / В.В. Кириченко, В.П. Коломацкая // Масложировой комплекс. – 2010. – № 4. – С. 24 – 28. 4. О'Брасн Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брасн; [пер. с англ. [В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Маглы]]. – [2-е изд.]. – С-Пб.: Профессия, 2007. – 752 с. 5. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Под ред. В.П. Ржехина, А.Г. Сергеева. – Л.: ВНИИЖ, 1965. – Т. 1: кн. 2. Общие методы исследования жиров и жирсодержащих продуктов (химия и анализ). – 1965. – 453 с.

Поступила в редакцию 19.11.12

УДК 665.383

Дослідження складу ацилгліцеринів олії насіння соняшнику насыченого типу / Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, К.В. КУНИЦЯ, О.А. ЛИТВИНЕНКО, В.П. КОЛОМАЦЬКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 33 – 38. – Бібліогр.: 5 назв.

В статье исследован состав ацилглицеринов масла семян подсолнечника новой линии с повышенным содержанием насыщенных жирных кислот. Определен состав ацилглицеринов фракций этого масла, полученных в результате фракционной кристаллизации.

Ключевые слова: подсолнечное масло, состав ацилглицеринов, насыщенные жирные кислоты, фракционирование, фракции подсолнечного масла.

In the article the acylglycerols composition of sunflower seeds oil of a new line with a high content of saturated fatty acids was investigated. The acylglycerols composition of fraction of this oil, the resulting fractional crystallization, is defined.

Key words: sunflower oil, acylglycerols composition, saturated fatty acids, fractionation, fractions of sunflower oil.

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",
В.В. МОХОНЬКО, студент, НТУ "ХПИ"

ВАРИАНТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ МЕМБРАННОГО ПЛОТНОМЕРА

В статье рассмотрены варианты модернизации мембранного плотномера, проанализированы его недостатки и предложены возможности и средства их устранения. Разработана новая конструкция мембранного плотномера, в которой предполагается применять способ компенсации.

Ключевые слова: мембрана, плотномер, компенсация, чувствительность, эластичность, метрология, минимизация, модернизация, среда, супензия, шлам.

Мембранные плотномеры по сравнению с другими плотномерами, например пьезометрическими и гидростатическими, реализующими в процессе функционирования закон Паскаля, положительно отличаются тем, что исключают в процессе измерения подачу в контролируемую жидкую среду воздуха или воды. Указанное достигается за счет того, что мембрана является одновременно и чувствительным элементом, по величине прогиба которого судят о плотности контролируемой среды, и разделительным устройством, которое исключает контакт последующих элементов измерительной системы со средой, исключая агрессивное и абразивное влияние среды на их метрологические характеристики.

Недостатками мембранных плотномеров до настоящего времени считались (и продолжают считаться):

- изменение метрологических характеристик в результате старения мембранны – ее эластичности вследствие воздействия на поверхность мембранны физических свойств контролируемой среды и постоянного знакопеременного ее прогиба под действием изменяющейся плотности;

- возможность разрушения мембранны при резких изменениях давления, имеющих место при аварийных ситуациях;

наличие в плотномерах, реализующих компенсационные схемы, контакта жидкости (воды или масла) с элементами измерительной системы, что, во-первых, существенно усложняет конструкцию плотномера и, во-вторых,

© А.Н. Дубовец, И.И. Литвиненко, И.Г. Лысаченко, В.В. Мохонько, 2012

- требует решения вопроса о защите указанных элементов от воздействия жидкости, особенно воды.

Именно перечисленные недостатки привели к тому, что область использования мембранных плотномеров существенно сократилась, и они в настоящее время достаточно редко применяются для измерения плотности в промышленных условиях.

Достоинствами мембранных плотномеров, имеющих место благодаря использованию мембраны, являются:

- более высокая чувствительность к изменению плотности контролируемой жидкой среды, которая может увеличиваться до заданного предела посредством увеличения площади мембраны;

- исключение засорения чувствительного элемента (как в случае пьезометрических трубок, засоряемых твердой фазой жидких сред при измерении плотности пульп, сусpenзий, шламов).

Следует отметить, что в настоящее время имеются возможности и средства для устранения вышеперечисленных недостатков:

- создаются и широко используются эластичные материалы, эффективно функционирующие при контактах с агрессивными и абразивными жидкими средами и не теряющими эластичности - упругости в процессе эксплуатации;

- могут применяться металлические мембранны, например, из титана или мембранны из высококачественной резины с защитной пленкой, использование которых практически исключает отрицательное воздействие на мембранны агрессивных и абразивных свойств контролируемых жидкых сред;

- изменение «метрологических характеристик» мембранны, как показывает практика, предельно минимизируется в случае создания условий, при которых прогиб мембранны на много меньше действующего на нее давления, что обеспечивается использованием компенсационных схем измерения.

В процессе разработки мембранных плотномеров, исключающего известные недостатки существующих плотномеров подобных конструкций и использующего их достоинства, решались три задачи:

- 1) максимальное упрощение измерительной схемы;

- 2) обеспечение компенсационного воздействия на мембранны, позволяющего предельно минимизировать ее отклонение под действием изменения плотности от заданного измерительной схемой положения;

- 3) обеспечение компенсации давления контролируемой жидкости на

мембрану при помощи среды.

Предполагалось:

- упрощение измерительной схемы обеспечить посредством разгрузки мембранны от элементов, отслеживающих ее положение и непосредственно закрепленных на ее поверхности;

- использовать для формирования компенсирующего воздействия или устройства, выполненные по принципу преобразователей электрической аналоговой ветви с силовой компенсацией, или подобные пневматические преобразователи, так как они обеспечивают возможность определения отклонений мембранны от заданного положения, соизмеримые с порогом ее чувствительности;

- применить для компенсации усилий контролируемой среды на мембрану сухой воздух, используемый в системах пневматического контроля и регулирования.

В процессе проведения экспериментальных исследований было установлено, что существующие схемы компенсации осуществляют возвращение мембранны в заданное измерительной системой положение посредством воздействия на ее жесткий центр. Однако подобное решение не является идеальным так как, мембрана в этом случае реагирует на изменение давления контролируемой жидкости поверхностью, обладающей упругими свойствами, т.е. кольцеобразной поверхностью, которая находится за пределами жесткого центра. Кроме того, установка жесткого центра не позволяет отслеживать перемещение при изменении плотности контролируемой жидкости естественного центра мембранны, который под действием изменения плотности жидкости прогибается на большую величину. Очевидно, что подобное конструктивное решение уменьшает чувствительность мембранны к изменению плотности контролируемой среды, а для повышения чувствительности мембранны к изменению плотности контролируемой жидкости следует или вообще исключить жесткий центр, или выполнить его много меньшим по сравнению с общей площадью мембранны.

С учетом указанной информации создавалась конструкция мембранныго плотномера, в которой предполагалось применять способ компенсации, обеспечивающий одновременное воздействие на большую часть поверхности мембранны, при максимальном уменьшении площади жесткого центра и обязательном исключении в процессе создания компенсационного усилия жидкости.

Схема предлагаемого мембранныго плотномера представлена на рис. 1, на рис. 2 показано взаиморасположение трубчатого отвода пружины и мембраны с жестким центром в измерительной камере.

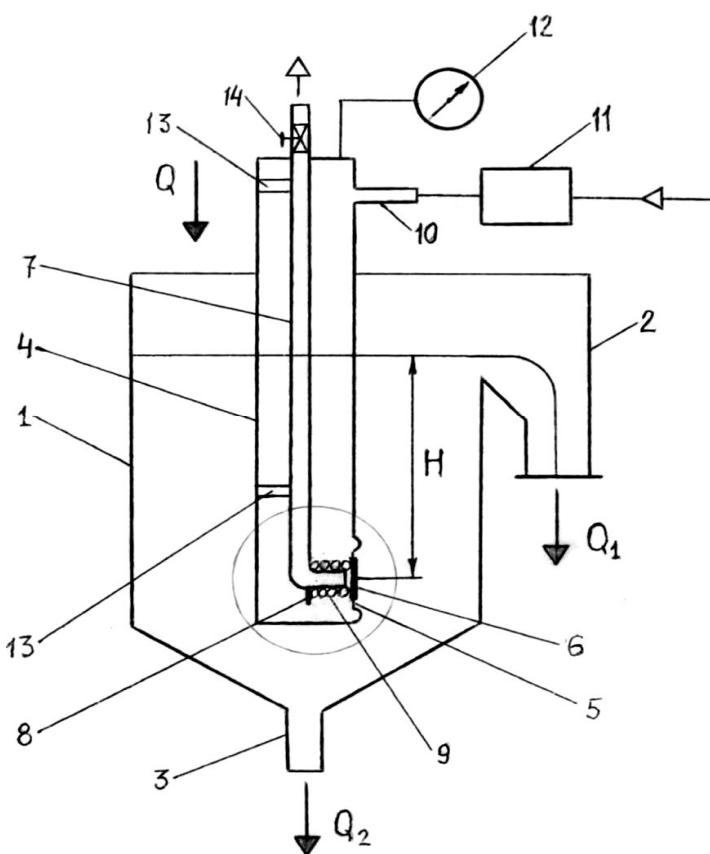


Рис. 1 – Схема мембранныго плотномера

12 со шкалой, проградуированной в единицах измерения плотности. При этом: изогнутый под углом 90° нижний конец трубчатого отвода 7 расположен соосно с центром мембранны 5 на расстоянии h от жесткого центра 6; трубчатый отвод закреплен внутри измерительной камеры в заданном положении при помощи кронштейнов 13; калиброванная пружина 9 установлена между ограничителем 8 и жестким центром 6 мембранны, а трубчатый отвод 7 снабжен регулирующим вентилем 14.

Внутреннее пространство измерительной камеры 4 после установки всех ее элементов герметизировано. Измери-

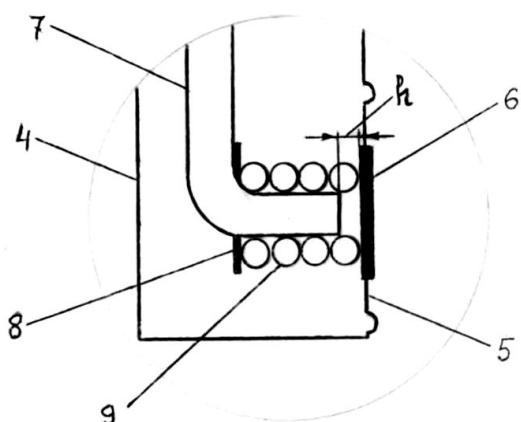


Рис. 2 – Измерительная камера

тельная камера установлена в приемной емкости 1 таким образом, чтобы при заполнении емкости жидкой средой центр мембранны 5 находился на заданной глубине H .

Работа мембранного плотномера осуществляется следующим образом.

В приемную емкость 1 подается непрерывно количество контролируемой жидкой среды Q , (15-20)% которой уходит через переливное устройство 2, (80-85)% - через разгрузочный патрубок 3. Вследствие этого, в емкости поддерживается постоянный уровень среды, при котором центр мембранны находится на глубине H .

В соответствии с законом Паскаля контролируемая жидккая среда оказывает на мембрану давление

$$\rho = HS\rho g \quad (1)$$

где H – глубина погружения центра мембранны в жидкую среду; S – площадь мембранны; ρ – плотность контролируемой жидкой среды; g – ускорение свободного падения.

Из формулы (1) следует, что

$$\rho = P/HSg = P/m \quad (2)$$

где $m = 1/HSg = const$, так как H, S, g имеют постоянные значения, что позволяет, используя для измерения давления дифференциальный манометр 12 и проградуировав его шкалу в единицах измерения плотности, осуществлять непрерывный контроль плотности контролируемой жидкой среды.

При погружении центра мембранны 5 на глубину H давление, действующее на ее поверхность, перемещает мембрану к трубчатому отводу 7, что приводит к некоторому сжатию пружины 9 и уменьшению ширины кольцевого зазора p между трубчатым отводом и жестким центром 6 мембранны.

В измерительную камеру 4 через питающий патрубок 10 подается (при помощи блока регулирования 11) заданное количество воздуха при заданном его давлении. Воздух проходит через кольцевую щель между нижним концом трубчатого отвода 7 и жестким центром 6 мембранны. Вследствие этого на мембрану с противоположных сторон действуют два давления: столба

контролируемой жидкостью среды выстой H – справа и давления воздуха в измерительной камере – слева. Их равновесие определяется равенством

$$P_B S = HS \rho g \quad (3)$$

где P_B – давление воздуха в измерительной камере.

Давление воздуха, поступающего в измерительную камеру из блока регулирования – стабилизации расхода и давления 11 выбирается больше максимального давления на мембрану столба контролируемой жидкости при максимальной ее плотности. Вследствие этого при увеличении плотности контролируемой среды мембрана 5 прогибается, сжимая жестким центром 6 пружину 9 в направлении справа налево, что приводит к уменьшению ширины кольцевой щели между трубчатым отводом 7 и жестким центром мембранны. В результате уменьшается расход воздуха через кольцевую щель и повышается давление воздуха в измерительной камере.

Указанное происходит до тех пор, пока давление в камере не повысится до предела, когда будет выполняться равенство (3). Данное равенство выполняется в случае, когда повышающееся при увеличении плотности контролируемой среды давление в измерительной камере 4, воздействуя на мембрану 5, не отодвинет ее жесткий центр 6 от конца трубчатого отвода 7, что приводит к увеличению ширины кольцевой щели на величину, при которой количество воздуха, поступающего в измерительную камеру и уходящего из нее через трубчатый отвод, не станут равными. Но каждому равновесному состоянию (3) будет соответствовать обязательно конкретное давление воздуха в измерительной камере 4, значение которого пропорционально плотности контролируемой жидкости среды.

Следует отметить, что при восстановлении равенства 3 давление внутри измерительной камеры действует в равной степени и на мембрану, и на ее жесткий центр, так как сжатый воздух свободно проходит через зазоры в витках калиброванной пружины 9. При внутреннем диаметре трубчатого отвода 8 мм диаметр жесткого центра мембранны не превышает 16 мм, что составляет при диаметре мембранны 80 мм 0,05 ее площади.

Поэтому предлагаемая конструкция мембранных плотномеров:

- 1) не нагружает жесткий центр мембранны установкой на нем отдельных элементов измерительной системы;

2) не уменьшает ее чувствительность мембранны к изменению плотности контролируемой жидкоти среды, так как площадь жесткого центра занимает незначительную часть площаади мембранны;

3) в равновесном состоянии на мембрану и ее жесткий центр оказываются с противоположных сторон равновеликие, равномерно распределенные по их площаади давления контролируемой среды и сжатого воздуха.

Давление в измерительной камере воспринимается вторичным прибором 12, шкала которого проградуирована в единицах измерения плотности ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Вторичный прибор – дифференциальный манометр 12, измеряющий плотность контролируемой среды, может быть выбран в соответствии с требуемыми функциями (показывающий, регистрирующий, сигнализирующий, регулирующий).

Представляет интерес использование отводного патрубка 7 и в качестве «сопла», и в качестве отвода из измерительной камеры сжатого воздуха.

В рассматриваемом чае количество воздуха, уходящего из камеры, можно регулировать вентилем 14, установленном на отводном патрубке.

Возможен также вариант, когда вентилем 14 будет управлять блок питания 11 измерительной системы.

По сравнению с известными предлагаемый мембранный плотномер имеет следующие достоинства:

1) простота конструкции;

2) максимальное использование площаади мембранны при компенсации давления на ее поверхность контролируемой жидкоти среды;

3) исключение отрицательного влияния на долговечность мембранны среды, используемой для создания компенсационного воздействия.

Выходы.

1. Использование противодавления на мембрану, создаваемое воздухом и отводной трубки, выполняющей одновременно и функции сопла и отвода воздуха из измерительной камеры, позволяет предельно разгрузить мембрану и осуществлять компенсацию посредством оказания давления на всю ее площаадь.

2. Замена резиновой мембранны на металлическую гофрированную (что осуществлялось в процессе эксперимента) не снижает порога чувствительности плотномера к изменению плотности контролируемой среды.

3. Дальнейшую модернизацию мембранныго плотномера рационально продолжать в направлении минимизации зависимости результатов измерения от колебаний уровня среды.

Список литературы: 1. Зубков Г.А. Автоматизация процессов обогащения цветных металлов / [Г.А. Зубков, В.Л. Забелин, К.Д. Коренясов и др.]. – М.: Недра, 1967. – 417 с. 2. Фарзане Н.Г. Технологические измерения и приборы / Н.Г. Фарзане, Л.В. Илясов, А.Ю. Азим-заде. – М.: Высшая школа, 1989. – 456 с. 3. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств / М.В. Кулаков. - М.: Машиностроение, 1983. – 424 с.

Поступила в редакцию 19.10.12

УДК 66.02

Варианты модернизации мембранныго плотномера / А.Н. ДУБОВЕЦЬ, И.І. ЛИТВІНЕНКО, І.Г. ЛЫСАЧЕНКО, В.В. МОХОНЬКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 39 – 46. – Бібліогр.: 3 назв.

У статті розглянуті варіанти модернізації мембраниого щільноміра, проаналізовано його недоліки та запропоновано можливості і засоби їх усунення. Розроблено нову конструкцію мембраниого щільноміра, в якій передбачається застосовувати спосіб компенсації.

Ключові слова: мембрана, щільномір, компенсація, чутливість, еластичність, метрологія, мінімізація, модернізація, навколошне середовище, суспензія, шлам.

The paper considers options for the modernization of the membrane densitometer, analyzed its shortcomings and propose ways and means to address them. A new design of membrane-densitometer, which is supposed to apply the method of compensation.

Keywords: membrane, densitometer, compensation, sensitivity, flexibility, metrology, minimization, modernization, environment, slurry, sludge.

Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.В. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, ст. викл., НУЦЗУ, Харків,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, докторант, НТУ «ХПІ»,
С.З. ЗЕЛЕНЦОВ, пров. інженер, НТУ «ХПІ»,
З.І. ТКАЧОВА, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ ЦЕМЕНТІВ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

У статті наведено результати оптимізації кількісного складу корозійностійкого кальційбарієвого феросилікатного цементу. Оптимізація виконувалась за допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту. За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліному, що виражають залежність границі міцності при стиску та при згині, а також коефіцієнти сульфатостійкості та масового поглинання гама – випромінювання від кількісного співвідношення фаз $Ba_2Fe_2O_5$, Ba_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$ і побудовано діаграми «склад – властивість» та проекції ліній однакового рівня для отриманих спеціальних цементів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту в матеріалі оксиду барію збільшується водоцементне відношення, міцність цементу, зростають коефіцієнти сульфатостійкості та масового поглинання гама-випромінювання.

Ключові слова: міцність при стиску, міцність при згині, коефіцієнт сульфатостійкості, коефіцієнт масового поглинання γ -випромінювання, симплекс-гратчайший метод планування експерименту, рівняння регресії, діаграма «склад – властивість», оптимальний склад.

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження чотирикомпонентної системи $CaO - BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ дозволили провести її тетраедрацію та виявити оптимальні області отримання барійвмісних цементів нового класу з високими експлуатаційними властивостями на основі композицій досліджуваної системи [1 – 3]. Вибір оптимальної області системи ґрутувався на тому, що для одержання високоміцних цементів з високою корозійною стійкістю та високими захисними властивостями від іонізуючого випромінювання в неї повинні входити гідралічно активні співіснуочі фази з високими коефіцієнтами сульфатостійкості та масового поглинання гама – випромінювання (чим більший вміст оксиду барію у сполучці, тим вищі дані коефіцієнти).

У зв'язку з необхідністю створення кальцій-барієвих феросилікатних цементів з високим ступенем корозійної стійкості, захистом від γ -випромі-

нювань та високою сульфатостійкістю було обрано переріз $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ – Ba_2SiO_4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ системи $\text{CaO} – \text{BaO} – \text{Fe}_2\text{O}_3 – \text{SiO}_2$ [4].

Сировинні суміші, які містять кальційвмісні відходи водоочищення ПАТ «Концерн Стирол» і ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот»; барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти заводу «Хімреактиви» НТК «Інститут монокристалів» НАНУ; залізовмісний шлам ПАТ «Арселор-Міттал Кривий Ріг»; кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл ПрАТ «Слов'янський крейдовапняковий завод» випалювались за температури $1100 – 1200^\circ\text{C}$ в залежності від фазового складу; ізотермічна витримка при максимальній температурі склала 3 год.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків проводились за методикою малих зразків М.І. Стрелкова [5], сульфатостійкість визначалась за методом Кінда В.В. [5], коефіцієнт масового поглинання гама – випромінювання визначався за формулою, наведеною у [6].

Для отримання безвипального матеріалу високої міцності та корозійної стійкості було проведено вибір оптимального співвідношення фаз у готовому продукті.

Оптимізація кількісного співвідношення фаз у готовому матеріалі виконувалась за допомогою симплекс – ґратчастого методу планування експерименту [7].

Для опису залежності властивостей безвипального матеріалу від кількісного співвідношення фаз використовували поліном неповного третього порядку:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3.$$

Матриця планування експерименту наведена у таблиці.

За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліному, що виражають залежність границі міцності при стиску та при згині, а також коефіцієнтів сульфатостійкості та масового поглинання гама – випромінювання від кількісного співвідношення фаз, які мають вигляд:

$$Y_{\sigma \text{ стиск}} = 37,8 \cdot x_1 + 34 \cdot x_2 + 22 \cdot x_3 + 65,6 \cdot x_1x_2 + 86,4 \cdot x_1x_3 + 96 \cdot x_2x_3 + 2,1 \cdot x_1x_2x_3$$

$$Y_{\sigma \text{ згин}} = 5,3 \cdot x_1 + 4,9 \cdot x_2 + 4,6 \cdot x_3 + 3,2 \cdot x_1x_2 + 3,4 \cdot x_1x_3 + 4,6 \cdot x_2x_3 + 16,8 \cdot x_1x_2x_3$$

$$Y_{\mu} = 276 \cdot x_1 + 291 \cdot x_2 + 188 \cdot x_3 - 2 \cdot x_1x_2 - 4 \cdot x_1x_3 - 2 \cdot x_2x_3 - 102 \cdot x_1x_2x_3$$

$$Y_{Kc} = 1,3 \cdot x_1 + 1,15 \cdot x_2 + 1,1 \cdot x_3 - 0,1 \cdot x_1 x_2 + 0,42 \cdot x_2 x_3 + 2,46 \cdot x_1 x_2 x_3$$

де x_1, x_2, x_3 – відносний вміст фаз відповідно Ba_2SiO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Таблиця – Матриця планування експерименту

Коефіцієнти полінома	Позначення та фізичний зміст факторів						
	Фази			Експериментальні дані*			
	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Y_{σ} стиск	Y_{σ} згин	Y_{μ}	Y_{Kc}
η_1	1	0	0	37,80	5,30	276,00	1,30
η_2	0	1	0	34,00	4,90	291,00	1,15
η_3	0	0	1	22,00	4,60	188,00	1,10
η_{12}	0,5	0,5	0	52,30	5,90	283,00	1,20
η_{13}	0,5	0	0,5	51,50	5,80	231,00	1,20
η_{23}	0	0,5	0,5	52,00	5,90	239,00	1,23
η_{123}	0,33	0,33	0,33	58,90	6,80	247,00	1,31
Контрольна точка	0,3	0,4	0,3	58,78	6,78	251,08	1,307

*Примітка: Y_{σ} стиск – границя міцності при стиску, МПа; Y_{σ} згин – границя міцності на згин, МПа; Y_{μ} – коефіцієнт масового поглинання γ – випромінювання, $\text{см}^2/\text{г}$; Y_{Kc} – коефіцієнт сульфатостійкості

Адекватність рівняння перевірялась за допомогою критерію Ст'юдента та постановкою додаткових контрольних експериментів. Рівняння регресії розраховувалось за допомогою створеної в Microsoft Excel програми з шагом варіювання 10 мас. %.

За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки експерименту у програмі TRIANGLE V.1.0 побудовано діаграми «склад – властивість» та проекції ліній однакового рівня для границі міцності при стиску та при згині, а також коефіцієнтів масового поглинання та сульфатостійкості отриманих спеціальних цементів (рис. 1 – 4).

За результатами розрахунків обрано оптимальний склад корозійностійких високоміцних цементів з вмістом $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 : \text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 2 : 1 : 2$, який характеризується значною гіdraulічною міцністю (границя міцності при стиску – 58,7 МП; границя міцності при згині – 6,75 МПа) та корозійною стійкістю (коефіцієнт масового поглинання γ -випромінювання – 251,09 $\text{см}^2/\text{г}$; коефіцієнт сульфатостійкості – 1,3), що можна пояснити наявністю твердих розчинів внаслідок ізовалентного ізоморфізму катіонів Ca^+ та Ba^+ .

Дослідження фізико-механічних властивостей цементу оптималь-

ного складу проводилися відповідно до ГОСТ 310.1-96-310.4-96 і ДСТУ Б В. 2.7-86-99.

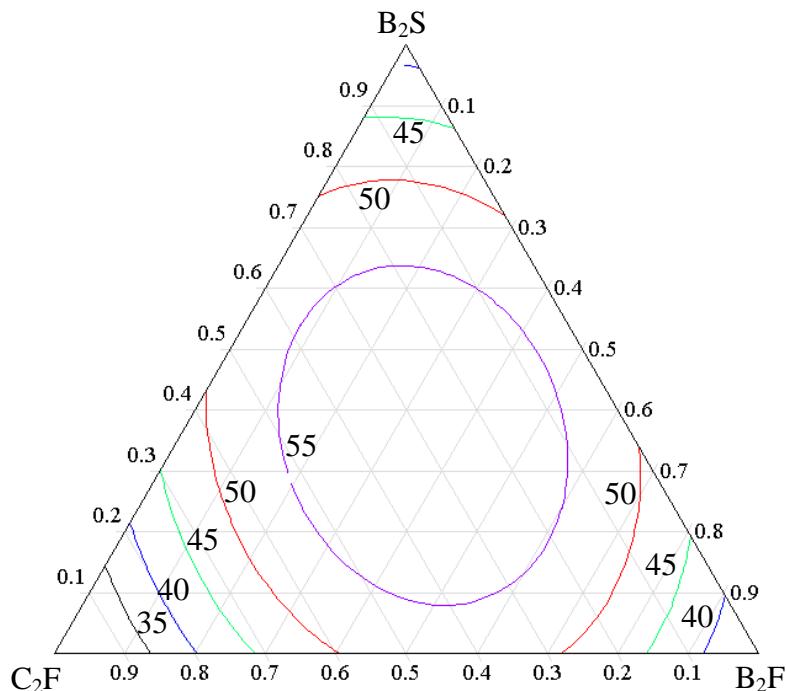


Рис. 1 – Діаграма «склад – міцність при стиску, МПа» спеціального цементу

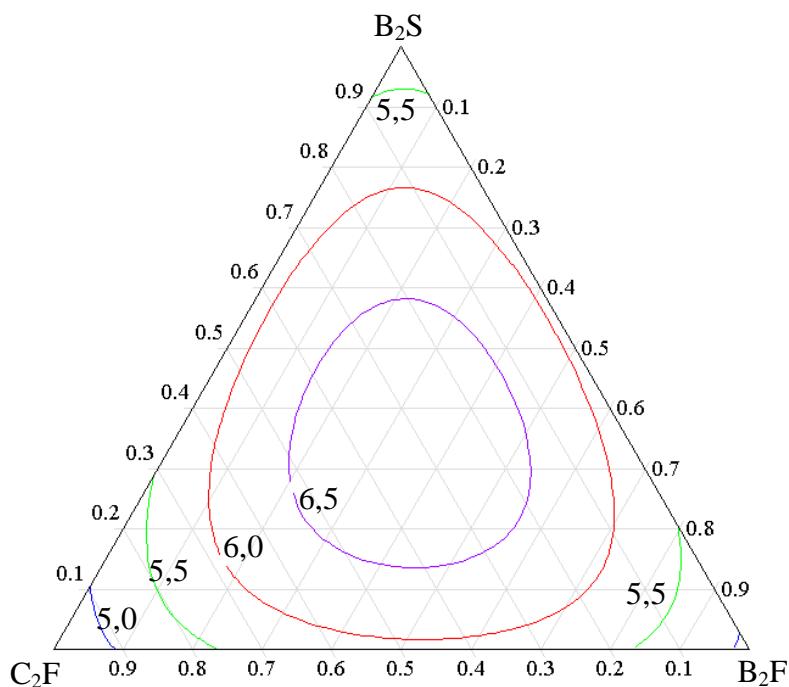


Рис. 2 – Діаграма «склад – міцність при згині, МПа» спеціального цементу

У результаті цих досліджень установлено, що отриманий матеріал характеризується рівномірною зміною об'єму при твердненні; розплив цемент-

ного тіста при $B/C = 0,5$ для нього становить – 190 – 210 мм; водоцементне відношення – 0,17 – 0,38; терміни тужавіння: початок – 0 год. 15 хв – 3 год. 55 хв, кінець – 1 год. 30 хв – 4 год. 35 хв.; границя міцності при стиску у віці 28 доби – 27,4 – 58,9 МПа; границя міцності при згині – 5,2 – 6,8 МПа; коефіцієнти масового поглинання й сульфатостійкості 213 – 287 см²/г і 1,17 – 1,31 відповідно.

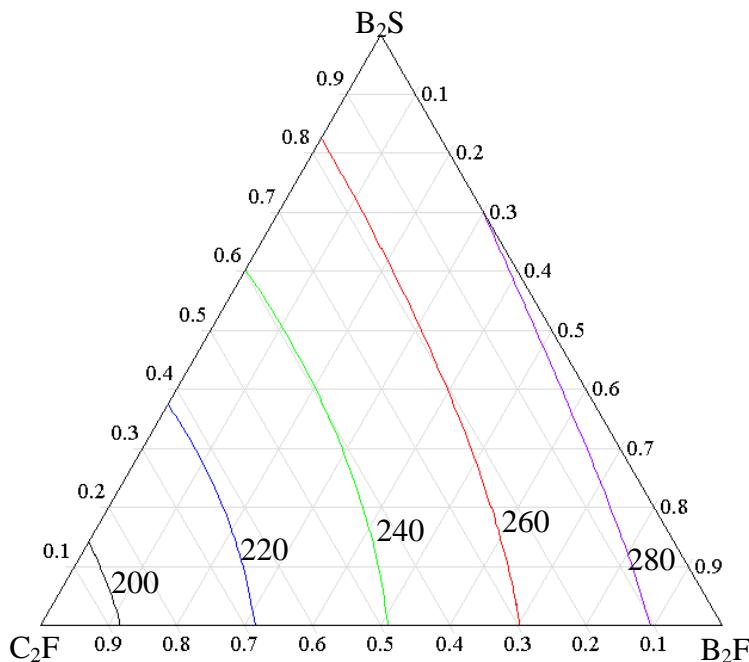


Рис. 3 – Діаграма «склад – коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання, см²/г» спеціального цементу

Встановлено, що зі збільшенням вмісту в матеріалі оксиду барію збільшується водоцементне відношення, міцність цементу, зростає коефіцієнт масового поглинання і коефіцієнт сульфатостійкості.

Таким чином, отриманий корозійностійкий цемент на основі кальційвмісних відходів водоочищення ПАТ «Концерн Стирол» і ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот»; барійвмісних відходів виробництва амінокапронової кислоти заводу «Хімреактиви» НТК «Інститут монокристалів» НАНУ; залізовмісного шламу ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»; кремнійвмісних відходів виробництва помельних тіл ПрАТ «Слов'янський крейдовапняковий завод» може бути використаний для розробки нових складів тампонажних розчинів для ізолювання «гарячих» наftovих і газових свердловин, крім того, за основними технічними характеристиками розроблений матеріал може рекомендуватись для виготовлення радіаційностійких бетонів з високим ступенем захисту від γ -випромінювань.

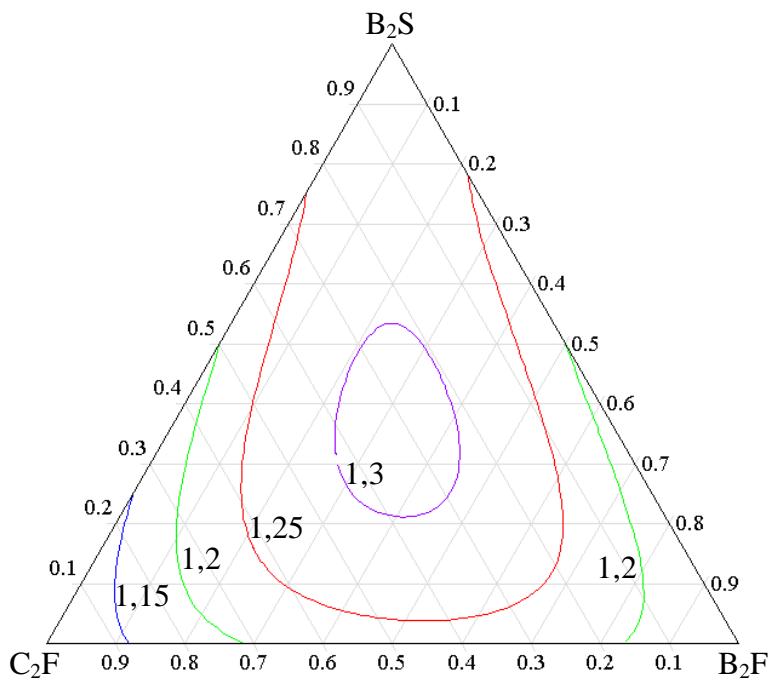


Рис. 4 – Діаграма «склад – коефіцієнт сульфатостійкості» спеціального цементу

Розроблена технологія одержання корозійностійких безвипальних матеріалів спеціального призначення на основі відходів хімічної промисловості є ресурсо- та енергозберігаючою, впровадження якої дозволить значно поліпшити екологічну обстановку в промислових регіонах України, заощадити дорогокоштовні і дефіцитні сировинні матеріали, що дозволить істотно знизити собівартість готової продукції без додаткових капітальних витрат.

Список літератури: 1. Дейнека В.В. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ / [В.В. Дейнека, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, С.М. Логвинков] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 2. – С. 15 – 18. 2. Шабанова Г.Н. Исследование субсолидусного строения системы CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ в температурном интервале 1200 – 1600 К / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 4. – С. 151 – 154. 3. Дейнека В.В. Процессы фазообразования в системе CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ // [В.В. Дейнека, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 510 – 514. 4. Дейнека В.В. Теоретичні аспекти отримання спеціальних цементів на основі сполук системи CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ / [В.В. Дейнека, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська та інш.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – Вип. 31. – С. 119 – 125. 5. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов // Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с. 6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с. 7. Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / В.В. Кафаров, С.Л. Ахназарова. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

Надійшла до редколегії 17.10.12

Оптимізація складу корозійностійких цементів, отриманих з використанням відходів хімічної промисловості / Г.М. ШАБАНОВА, В.В. ДЕЙНЕКА, А.М. КОРОГОДСЬКА, С.З. ЗЕЛЕНЦОВ, З.І. ТКАЧОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 47 – 53. – Бібліогр.: 7 назв

В статье представлены результаты оптимизации количественного состава коррозионностойкого кальцийбариевого ферросиликатного цемента. Оптимизация проводилась с помощью симплекс – решетчатого метода планирования эксперимента. По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, выражающие зависимость предела прочности при сжатии и при изгибе, а также коэффициентов сульфатостойкости и массового поглощения гамма – излучения от количественного соотношения фаз $Ba_2Fe_2O_5$, Ba_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$, а также построены диаграммы «состав – свойство» и проекции линий равного уровня для полученных специальных цементов. Установлено, что с увеличением содержания в материале оксида бария увеличивается водоцементное соотношение, прочность цемента, увеличиваются коэффициенты сульфатостойкости и массового поглощения γ -излучения.

Ключевые слова: прочность при сжатии, прочность при изгибе, коэффициент сульфатостойкости, коэффициент массового поглощения γ -излучения, симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента, уравнение регрессии, диаграмма «состав – свойство», оптимальный состав.

The results of optimization of the quantitative composition of corrosion resistant calcium-barium ferrosilicate cement are presented. Optimization is carried out by using a simplex-grid method of experimental design. According to the experimental data results the coefficients expressing the dependence of the compressive and flexural strength as well as coefficients of sulfate resistance and gamma - radiation mass absorption on the quantitative phase relationships $Ba_2Fe_2O_5$, Ba_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$ are calculated. Besides diagrams «composition – property» and the projection lines of equal level for special cements are constructed. It is determined that with increasing barium oxide content in the material the water-cement ratio, the strength of cement, the coefficients of sulfate resistant and γ -radiation mass absorption are increased.

Keywords: compressive strength, flexural strength, coefficient of sulfate resistance, coefficient of γ -radiation mass absorption, simplex-grid method of experimental design, regression equation, diagram «composition – property», optimal composition.

О.В. КОШЕЛЬНІК, канд. техн. наук, ст. наук. співр., ІПМаш НАНУ,
Харків,
М.М. ШАПРАНОВА, асп., НТУ «ХПІ»

ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ РЕГЕНЕРАТОРІВ З НЕРУХОМОЮ НАСАДКОЮ ПОЛУМ'ЯНИХ СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ

Розглянуто комплекс заходів з підвищення енергоефективності регенераторів з нерухомою насадкою з урахуванням особливостей їх експлуатації разом з полум'яними скловарними печами безперервної дії.

Ключові слова: енергозберігаючі заходи, регенератор, полум'яна скловарна піч, насадка, параметри

Постановка проблеми в загальному вигляді. Незважаючи на своє понад столітнє існування і постійне удосконалення, скловарні полум'яні печі ванного типу досі характеризуються досить невисоким коефіцієнтом корисної дії (20 – 25 %), а питома витрати теплоти на виробництво скломаси складає від 3,5 до 12 ГДж/т в залежності від виду скла, конструкції та продуктивності печі [1]. Незважаючи на те, що скловарні печі обладнуються регенеративними або рекуперативними теплообмінними апаратами для високотемпературного нагріву повітря горіння, теплові втрати з газами, що відходять, становлять 25 – 40 % від загальних енерговитрат печей (без урахування витрат енергії на виробіток скломаси, живильники й ін.).

Основна частина скла виробляється у ванних плавильних регенеративних печах безперервної дії, які характеризуються розмаїттям конструкцій і режимних параметрів. Регенеративні печі з підковоподібним напрямом руху полум'я великої продуктивності (понад 250 т/добу) визнані найбільш енергоефективними серед полум'яних скловарних печей [2, 3].

Регенератори з нерухомою вогнетривкою насадкою мають високий коефіцієнт підігріву повітря, що призводить до значного зниження витрати палива і досягненню в робочій камері плавильної печі технологічно необхідних високих температур. Тому, незважаючи на громіздкість конструкції і циклічність роботи, регенератори одержали широке поширення в скловарних, доменних та коксових печах.

Збільшення ефективності теплообмінного апарату призводить до зростання температури повітря, що нагрівається, зменшення температури продуктів горіння та збільшення кількості тепла, що повертається в технологічний процес, відповідно зменшує витрату палива в полум'яній печі.

Зважаючи на тенденцію до здорожчання енергоносіїв, а саме природного газу, який є основним джерелом енергії в полум'яних регенеративних печах, питання посилення глибини рекуперації теплоти продуктів горіння в тепло-технологічному процесі скловаріння є на сьогоднішній день актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На основі аналізу робіт [3 – 5] можна зробити висновок, що підвищенню ефективності регенераторів скловарних печей приділяється не достатньо уваги, адже при експлуатації регенеративних теплообмінних апаратів існує енергетичний потенціал, який можливо використовувати.

Невирішена частина проблеми. Максимальна теоретична ефективність регенератора при використанні висококалорійного палива, тобто у разі нагріву лише повітря горіння, становить біля 80 % [1, 3]. Це пояснюється перевищеннем маси і теплоємності димових газів над масою та теплоємністю повітря горіння. Сучасні регенератори з нерухомою вогнетривкою насадкою мають коефіцієнт корисної дії 50 – 62 % [2, 3]. Відповідно потрібен пошук методів, які б дозволили використати енергетичний резерв регенеративної системи з урахуванням експлуатаційних, технологічних умов скловарного виробництва.

Метою даної роботи є визначення на основі аналізу існуючих конструкцій регенеративних теплообмінних апаратів з нерухомою вогнетривкою насадкою найбільш перспективних шляхів щодо підвищення енергоефективності роботи системи регенерації теплоти димових газів скловарних печей.

Основна частина.

На рисунку наведено перелік заходів для підвищення ефективності роботи регенеративних теплообмінників скловарних печей. Розглянемо їх докладніше.

1. Зміна конструктивних характеристик регенератора.

Ефективність роботи насадки регенератора багато в чому залежить від її геометричних розмірів: об'єму, висоти, довжини і ширини поперечного перерізу, а також від співвідношення цих розмірів. Збільшення розмірів теплоакумулюючих насадок є першим кроком удосконалення регенераторів, який забезпечив значне підвищення температури нагрівання повітря.

Висота насадки має суттєве значення в конструкції і тепловій роботі регенераторів. Поверхня теплообміну, тривалість контакту теплоносій з теплоакумулюючою насадкою напряму залежать від висоти регенератора, завдяки чому у більш високих насадках при інших стаїх параметрах завжди досягається кращий підігрів теплоносія. З іншого боку надмірно високі насадки мають ряд недоліків. Вони створюють значний опір при проходжені теплоносій і для забезпечення необхідної тяги вимагають застосування більш високих димових труб або більшого розрідження димососа. Конструктивно збільшення насадки регенераторів у вертикальному напрямі обмежено з одного боку дзеркалом скломаси (або рівнем пальників у склепінні печі), з іншого – зростаючим рівнем капіталовкладень на побудову та експлуатацію при підземному заглибленні регенератора.

Збільшення регенератора в горизонтальній площині є недоцільним у зв'язку з тим, що веде за собою зміну перетину для проходу газів і, відповідно, відхилення швидкості газів і повітря від рекомендуемых оптимальних значень, забезпечених раніше. Також в багатьох випадках не існує можливості впровадження цього заходу унаслідок відсутності вільної прилеглої території на підприємстві.

При очевидній необхідності збільшення об'єму насадки і неможливості його нескінченного збільшення виникає питання визначення її оптимального об'єму. В роботі [3] представлена спрощена методика визначення об'єму насадки для регенераторів скловарних печей в залежності від питомого зйому скломаси, площі варильної частини печі, питомої витрати теплоти на варіння 1 кг скла, температури димових газів на виході з насадки.

Розділення регенераторів на секції. Робота вертикальних регенераторів поліпшується при розділенні їх на окремі секції відповідно розташуванню і кількості пальників в печі. Для регулювання температур і тиску в кожній секції встановлюють поворотні шибери. При руйнуванні секції регенератора відключається тільки відповідний пальник, змінюється насадка, що істотно не впливає на режим роботи печі.

Таким чином, секційні вертикальні регенератори мають деяку перевагу у порівнянні з регенераторами із загальною камeroю: дозволяють замінювати насадки без порушення роботи печі, регулювати кількість повітря і газу, що подається окремо на кожен пальник, мають більш високий коефіцієнт стрункості, відповідно, більш рівномірний розподіл теплоносій по перетину насадки, і тому дозволяють створювати більш високу температуру підігріву пові-

тря (за даними [6] на 100 – 150 °C). Бажано, щоб коефіцієнт стрункості насадки дорівнював 2,2 – 2,5 і більше [3, 4].

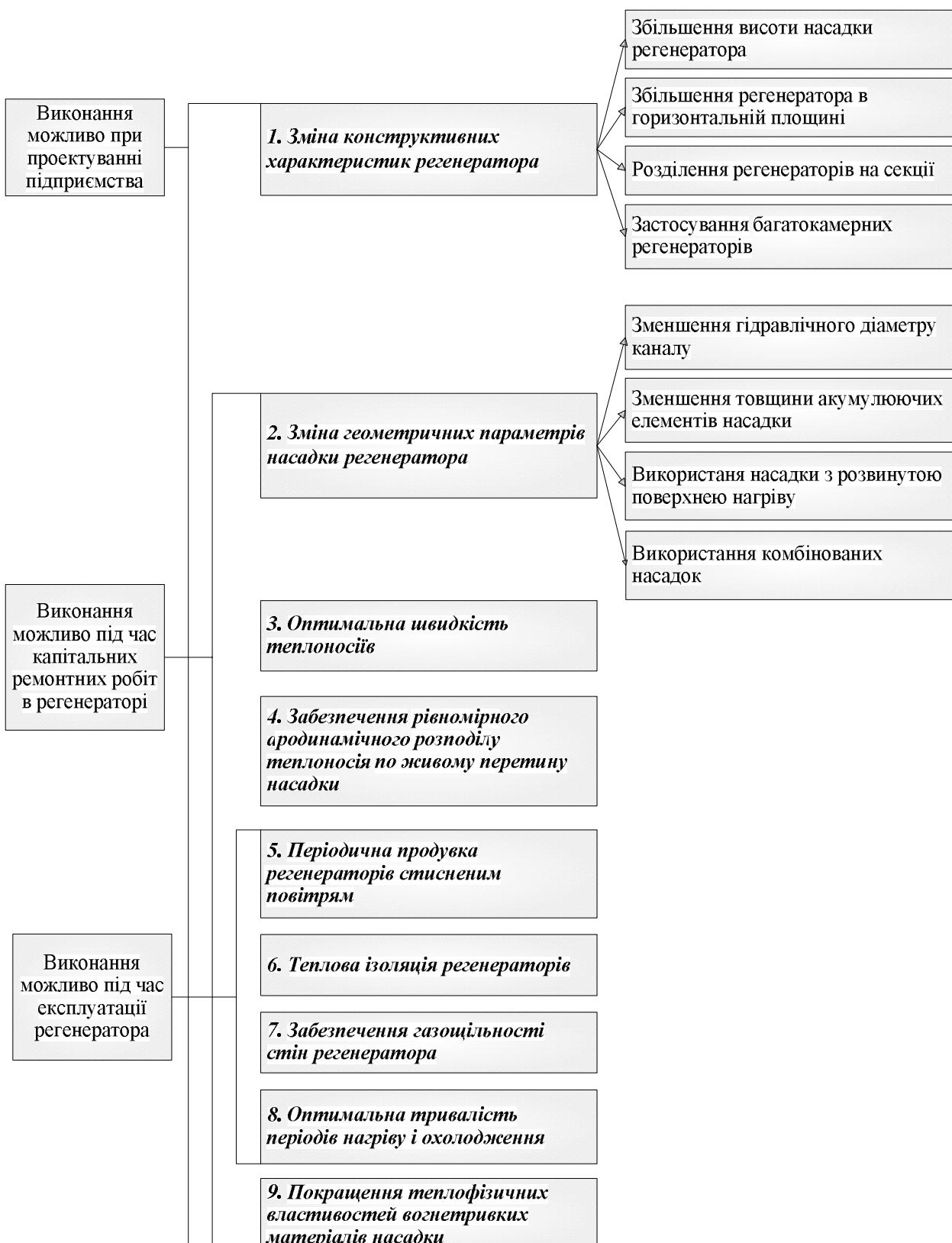


Рисунок – Заходи щодо підвищення ефективності роботи регенеративних теплообмінників скловарних печей

Застосування багатокамерних регенераторів. Значною перевагою багатокамерних регенераторів порівняно з однокамерними є збільшення об'єму насадки за однакового коефіцієнта стрункості і, відповідно, зростання температури нагріву повітря, зменшення механічного навантаження на нижні ряди вогнетривів в 2 – 4 рази, а також можливість організації руху димових газів і повітря з оптимальною швидкістю шляхом установки в гарячій та холодній камерах регенератора різноманітних насадок з відповідними геометричними характеристиками. При застосуванні в скловарній печі багатокамерних регенераторів енергоспоживання може бути знижено до 15 % в порівнянні з аналогічною піччю зі звичайними однопроходідними регенераторами [1].

Недоліком багатокамерних регенераторів є висока температура в піднасадочному пристрої гарячої камери, більша площа фундаменту і підвищений аеродинамічний опір, що в окремих випадках може викликати необхідність установки димососу. Більш детально переваги і недоліки багатокамерних регенераторів в різному виконанні з їхніми конструкційними і режимними особливостями розглянуто в роботах [3, 4].

2. Зміна геометричних параметрів насадки.

Серед параметрів теплоакумулюючої насадки можливо варіювати гідрравлічним діаметром каналу для проходу повітря і димових газів, товщиною насадкових вогнетривів, а також змінювати їх профіль у разі використання фігурних блоків.

Зменшення гідрравлічного діаметру каналу при незмінній товщині вогнетривів призводить до зростання питомої площи поверхні теплообміну, температури підігріву повітря і зниження витрати палива, але при цьому одночасно зростають маса вогнетриву в насадці, її вартість, швидкість газів і повітря, аеродинамічний опір регенераторів, температура вогнетривів у верхній частині насадки, скорочується її строк служби через осадження розплавлених часток шихти та забруднення насадки пилом. Для тривалої експлуатації регенераторів без періодичного чищення насадки рекомендується забезпечити відносну площину перетину для проходу газів у верхній частині регенератора не менше 0,7, а в середній і нижній – не менше 0,55 – 0,65 [7].

Зменшення товщини насадкової цегли веде до збільшення поверхні теплообміну, площини перетину для проходу газів і температур у верхній частині насадки, зниження витрати палива, маси вогнетривів в насадці. Однак із зменшенням товщини збільшується вартість вогнетривкових виробів, знижується будівельна міцність насадки, верхні ряди насадки можуть оплавлятися. При-

пустимо і рекомендується використовувати в насадках цеглу товщиною не менше 40 мм [7].

Також при зменшенні діаметру каналу для проходу теплоносіїв і товщини насадкового вогнетриву скорочується тривалість міжремонтної робочої кампанії регенераторів через посилену хімічну корозію (перша камера насадки по ходу течії димових газів), що пов'язано з осадженням в насадці винесеного шихтового пилу і зростанням максимальної температури поверхні вогнетриву.

Використання насадки з розвинutoю поверхнею нагріву. Серед поширених способів кладки теплоакумулюючої насадки можна виділити насадки Каупера, незміщену Сіменса, Сіменса зі зміщеними рядків та Ліхте. Найбільш ефективною з точки зору теплової ефективності є насадка Ліхте, тому що саме в такому типі насадки найбільш розвинута питома поверхня теплообміну. Така насадка дозволяє збільшити температуру нагрівання повітря в 1,6 разів у порівнянні з насадкою Каупера, на 14 % у порівнянні з насадкою Сіменса з незміщеними рядами і на 10 % у порівнянні з насадкою Сіменса зі зміщеними рядами [7]. Збільшення поверхні теплообміну в насадці Ліхте досягається за рахунок додатково відкритих торцевих вертикальних поверхонь цегли, які можуть бути викладені в рівень з сусідніми стінками або виступаючими в канал.

Конструкційною особливістю насадки Сіменса є майже повністю відкриті поздовжні сторони вогнетривких цеглин. Також вона викликає деяку турбулізацію потоку газу, що підвищує коефіцієнт тепловіддачі між газом і поверхнею теплоакумулюючої цегли, але при цьому дещо збільшується аеродинамічний опір. Насадки Сіменса з суцільними каналами та зі зміщеними мають однакову поверхню контакту теплоакумулюючих матеріалів з газами, але в останній спостерігається більш інтенсивне обтікання газами сторін цегли, що обумовлює її підвищений коефіцієнт тепlop передачі. Однак в той же час вона більшою мірою піддається засмічення. Важливу роль для насадки Сіменса має відстань між рядами насадки, в той час як висота цегли має другорядне значення. Величина коефіцієнта тепlop передачі досягає максимуму при відношенні відстаней між рядами цегли до товщини каменю від 1/3 до 1/5 і зменшується із збільшенням цього відношення [5].

Однією з позитивних відмінностей насадок Сіменса і Ліхте від Каупера є більш стабільна їх працездатність за рахунок сполучення вертикальних каналів в горизонтальному напрямку. Тому при засміченні окремої ділянки канала

лу він повністю не перекривається і все одно бере участь в процесі теплообміну. Такі насадки мають менший питомий об'єм цегли, дозволяють підвищити температуру повітря горіння, збільшити кількість переданої від димових газів до повітря теплоти. Тут більш повно використовується акумулююча здатність їх вогнетривкого матеріалу, але вони програють насадці Каупера за стійкістю.

Насадки з фасонних плавленолітих вогнетривів характеризуються водночас розвиненою поверхнею нагріву і достатньою стійкістю, більшим коефіцієнтом акумуляції, проте більш високою вартістю блоків, деякі види їх мають конструктивні елементи для турбулізації потоку газів. Серед плавленолітих формованих вогнетривів найбільш розповсюджені хрестоподібні й чашкові. Вони мають гладку поверхню, виконані з матеріалів стійких одночасно до термічного і хімічного впливу агресивних речовин в димових газах, і забезпечують істотно менше падіння ефективності регенераторів протягом робочої кампанії печі. Коефіцієнт тепlop передачі в порівнянні із звичайними насадками значно вище при незначному збільшенні втрат тяги в насадковій камері.

Використання насадки Сіменса, Ліхте за даними [1] зазвичай забезпечує ефективність регенератора на рівні 50 %, а за рахунок використання в насадках електроплавлених вогнетривів хрестоподібної форми можливо скорочення витрати палива в печах на 7 % в порівнянні з печами, оснащеними регенеративними насадками, виготовленими із звичайної вогнетривкої цегли.

Використання комбінованих насадок. Для регенеративних печей великої потужності з метою підвищення глибини рекуперації тепла, зменшення вартості і збільшення терміну служби насадки можна рекомендувати переход від однорідних до складених в два-три яруси насадок різного типорозміру. Такі насадки дозволяють забезпечити значне підвищення температури підігріву повітря (до 150 °C), економію палива (до 20 %) та подовження робочої кампанії регенератора [5, 7, 8].

3. Оптимальна швидкість теплоносіїв.

Ширина каналів регенеративного теплообмінника повинна забезпечувати максимально наблизену до рекомендованої за розрахунками оптимальну швидкість руху теплоносіїв.

При значному відхиленні від цих значень повітря, що гріється, недоотримує теплову енергію, а продукти горіння відходять з підвищеною температурою.

При конструюванні регенераторів зазвичай приймають середню швидкість руху димових газів $0,3 - 1,5$ м/с за нормальних умов. За дослідженнями [9] оптимальне співвідношення швидкостей димових газів до повітря складає 1,1, що відповідає коефіцієнту надлишку повітря 1,15.

Слід враховувати й температурне розширення газів і повітря, об'єм яких змінюється по висоті регенератора в 2 – 3 рази. Оптимальною дійсну швидкість руху димових газів в насадках регенераторів за розрахунками і аналізом роботи регенераторів різних печей [3, 4] вважають $3 \pm 0,5$ м/с. Якщо швидкість руху продуктів горіння значно вище рекомендованої, то стійкість насадки погіршується, цегла оплавляється, в наслідок чого канали заростають. В теплоенергетичному аспекті таке перевищення швидкості призводить не тільки до перевищеного аеродинамічного опору і втрати тиску, але й, незважаючи на збільшення коефіцієнту тепловіддачі, веде до скорочення кількості переданого тепла, оскільки тривалість перебування теплоносіїв в регенераторі стає недостатньою.

Оптимальна швидкість теплоносіїв повинна бути забезпечена живим перерізом, що відповідає витратам повітря і газу в печі, що можливо виконати тільки при будівництві чи капітальному ремонті регенераторів.

4. Забезпечення рівномірного ародинамічного розподілу теплоносія по живому перетину насадки.

Важливе значення для ефективності роботи і стійкості насадок, рівня нагріву повітря має розподіл руху газів і повітря за поперечним перерізом насадок: чим рівномірніше поле швидкості, тим інтенсивніше протікає процес теплообміну, повніше використовується теплота газів, що відводяться, і об'єм насадок [7]. Порядок величин можна оцінити за таким прикладом. Для скловарної печі продуктивністю 90 т/добу (висота насадки 6 м, довжина 3,7 м, ширина 2,2 м) різниця між максимальною і мінімальною температурами димових газів і повітря у верхньому перетині насадки становила за даними [3, 5] близько 100°C , в нижньому перетині для димових газів – 150°C , а для повітря – 180°C . Приблизно такий саме характер розподілу температур спостерігається для інших склоторніх печей [3].

При ремонті регенераторів можливо реалізувати заходи, спрямовані на вирівнювання за перерізом насадки розподілу потоків димових газів і повітря, шляхом виконання ступінчастими кількох верхніх рядів, профілювання каналів, що підводять гази і повітря до насадки, зі зменшенням площин перерізу по ходу їх руху над насадкою і під нею. До недоліків можна віднести мож-

ливість виконання таких заходів тільки при капітальному ремонті регенераторів.

5. Періодична продувка регенераторів стисненим повітрям.

Періодична продувка регенераторів стисненим повітрям для очищення від осілого шихтового пилу дозволяє зменшити їх аеродинамічний опір.

Це дає можливість не створювати в печі більш глибокий вакуум, що призводить до зменшення підсосів холодного повітря в робочій простір печі і відповідно знижує витрату палива.

Винос шихти і краплин скломаси зазвичай залежить від конструкції полум'яної печі, швидкості газів і висоти пальників над рівнем скломаси.

6. Теплова ізоляція регенераторів.

При накладенні достатньої теплової ізоляції на огорожувальну поверхню регенераторів економія у витраті палива складає 5 – 7 %. Температура зовнішньої поверхні ізоляції в такому випадку становить 70 – 80 °C [11].

В [10] запропонована методика розрахунку оптимальної товщини одно-та двошарової теплової ізоляції для регенераторів.

Відзначається, що при використанні двошарової ізоляції і забезпеченій герметичності стін регенератора температура на її поверхні знижується до 60 °C, тим самим зводиться до мінімуму втрати тепла через зовнішні стіни регенератора.

Внутрішній шар ізоляції може бути виконаний з гранульованої мулліто-кремнеземної вати і зв'язувальної речовини (алюмоборфосфатний концентрат), зовнішній – з азбестоперлітової суміші і зв'язувальної речовини (алюмоборфосфатного концентрату або рідкого скла). Пропонується використання керамовермікулітових блоків, які забезпечують не тільки значне зменшення теплових втрат через стіни регенератора, але й можливість повторного використання блоків.

В [3] наведені дані по величині теплових втрат, які зафіксовані на скловарних печах з поперечним рухом полум'я продуктивністю 120 і 76 т/добу тарного безбарвного скла. Загальні втрати через зовнішню поверхню для регенераторів складали 1467 і 731 кВт, що відповідає 25 % і 16 % загальних втрат через огороження печей в цілому та 10,3 % і 8 % від теплової потужності печі відповідно.

Накладення багатошарової ізоляції, наприклад, у верхній частині стін регенератора, дозволило знизити питомі втрати тепла на 6 кВт/м² і довести їх до рівня 1 кВт/м² [3].

7. Забезпечення газощільності стін регенератора.

Важливим фактором при експлуатації системи регенерації є забезпечення мінімально можливого підсмоктування повітря, тому що значний надлишок повітря негативно впливає на теплову роботу печі. При використанні природного газу збільшення коефіцієнта надлишку повітря з 1,2 до 1,4 призводить до перевитрати 10 % палива [5]. Крім того, збільшення кількості кисню в димових газах веде до додаткового викиду шкідливих речовин, особливо оксидів азоту NO_x . Для зменшення підсосів повітря необхідно застосовувати газощільну кладку склепіння і стін регенераторів, газоходів, а також їх захисну обмазку.

Для забезпечення задовільної герметичності під час кладки склепіння і стін регенератора використовують розчин на рідкому склі. Доцільно для кладки внутрішніх частин стін регенераторів і розділових стінок застосовувати спеціальні вогнетриви – так звану шпунтову динасову цеглу. Ця фасонна цегла має замкові з'єднання, розташовані уздовж стінки, які перешкоджають проходу газу. З метою забезпечення кращої газощільності на регенераторах також може бути встановлено металевий кожух.

8. Оптимальна тривалість періодів нагріву і охолодження.

Величина коефіцієнту корисної дії регенератора, як і температура повітря, що надходить для спалювання природного газу, залежать від тривалості циклу регенераторів.

Причому, оптимальна тривалість інтервалу між переключеннями знаходиться в тісному зв'язку з товщиною насадкової цегли і типом насадки. Наприклад, для насадок Сіменса і Ліхте, в яких еквівалентна товщина цегли в насадці менша, ніж у насадки Каупера, оптимальний інтервал часу між перемиканнями регенераторів повинен бути коротшим.

Оптимальна з енергетичної точки зору тривалість періодів нагріву і охолодження повинна обчислюватися в залежності від прийнятої мінімально припустимої температури повітря, еквівалентної товщини цегли і типу насадки, яка задовольняє умовам підтримання раціонального теплового режиму в скловарній печі з урахуванням втрат тепла з нагрітим повітрям при переміканні регенераторів. Автори робіт [8, 12] докладно висвітлюють результати досліджень за цим питанням.

9. Теплофізичні властивості вогнетривів насадки.

На тепловий опір насадки впливає еквівалентна товщина s_e , густина γ_v , теплоємність c_{pv} , коефіцієнт тепlopровідності λ_v вогнетриву і тривалість пе-

ріодів нагріву й охолодження. Аналітично ця залежність виражається формулою (за Міхеєвим М.О.)

$$R_p = \frac{0,8}{c_{pb} s_e \gamma_b} + \frac{0,2 s_e}{\lambda_b \tau_{\Pi}},$$

де τ_{Π} – тривалість циклу роботи регенератора. Перший доданок характеризує ємність теплопоглинання, яка при збільшенні еквівалентної товщини зростає, а тепловий опір падає. Друга складова характеризує процес проходження теплового потоку в стінці насадки, зі збільшенням еквівалентної товщини вогнетриву тепловий опір насадки зростає.

В ідеалі густина, теплоємність і коефіцієнт тепlopровідності вогнетриву повинні прямувати до нескінченості, а товщина вогнетриву наблизятися до оптимального значення

$$s_{e,\text{opt}} = 2 \sqrt{\frac{\lambda_b \tau_{\Pi}}{c_{pb} \gamma_b}} = 2 \sqrt{\alpha \tau_{\Pi}},$$

де a – коефіцієнт температуропровідності, $\text{m}^2/\text{с}$.

Розрахункові дослідження теплової роботи печі з насадками, виконаними з різних вогнетривких матеріалів, вказують на незначний вплив їхніх теплофізичних характеристик, таких як тепlopровідність, теплоємність, густина, на енергетичні показники роботи печі [7]. На коефіцієнт тепlop передачі в теплоакумулюючій насадці ступінь впливу теплофізичних властивостей вогнетривів визначається в 20 – 30 %.

Висновки.

Таким чином, на основі аналізу робіт різних авторів, були виділені 9 груп заходів, спрямованих на підвищення ефективності роботи регенеративних теплообмінників скловарних печей. Під час робочої кампанії скловарних печей серед розглянутих вище енергозберігаючих заходів в регенеративній системі підігріву повітря можливо здійснювати такі як, забезпечення достатньої газощільності, теплової ізоляції склепіння і стін регенераторів, оптима-

льної тривалості періодів нагріву і охолодження, своєчасна продувка регенераторів стисненим повітрям. При модернізації регенераторів додатково можна змінювати тип насадки, діаметр каналів для проходу газів, товщину та вид вогнетриву. При проектуванні печей можливе урахування всіх вище розглянутих аспектів, що в кінцевому підсумку впливають на енерговитрати виробництва скла.

Всі ці рекомендовані способи повинні використовуватися в комплексі, а ті з них що мають більший вклад в енергоспоживання бажано застосовувати в першу чергу. Нажаль, за принципом суперпозиції їх одночасне застосування не дає алгебраїчної суми економічних ефектів при окремому впровадженні заходів. Всі вищеперелічені заходи дозволяють підняти ефективність регенеративних теплообмінників скловарних печей до 60 – 62 %, що відповідає рівню ефективності роботи в найсучасніших печах.

Як один із способів підвищення ефективності роботи регенераторів скловарних печей при збереженні існуючих габаритів можна розглядати використання в якості насадки теплоакумулюючих елементів з фазовим переходом, які знайшли застосування на геліостанціях [13, 14], в доменному виробництві для стабілізації температури дуття [15]. Але це потребує вирішення питання вибору конструкції теплообмінників, типу теплоакумулюючого матеріалу. Застосування різноманітних матеріалів для насадки вимагає розробки надійних конструктивних рішень, спрямованих на максимальне використання позитивних якостей теплоакумулюючих елементів і виключення їхніх недоліків.

Таким чином, необхідно проведення додаткових досліджень з метою встановлення доцільності використання матеріалів зі схованою теплотою плавлення в системах регенерації теплоти за умов, характерних при експлуатації полум'яних скловарних печей.

Список літератури: 1. Справочник по найлучшим доступным техническим методам использования энергоресурсов в стекольной промышленности: Производство сортового и тарного стекла [Электронный ресурс] / РОО Эколайн. – М., 2005. – 30 с. Режим доступу: http://www.14000.ru/projects/glass/BAT_in_Energy_use.pdf. 2. Сравнение энергоэффективности стекловаренных печей [Электронный ресурс] / РОО Эколайн. – М., 2006. – Режим доступу: <http://www.14000.ru/projects/glass/Benchmarking.pdf>. 3. Козлов А.С. Технология регенеративных стекловаренных печей / А.С. Козлов. – М. : Легпромбытиздат, 1990. – 144 с. 4. Гойхман В.Ю. Печная теплотехника в производстве стекла: техн. пособие / В.Ю. Гойхман, В.Н. Руслов, В.А. Костыря. – Х. : Факт, 1997. – 288 с. – ISBN 966-7099-18-0. 5. Товажнянский Л.Л. Интегрированные энергосберегающие теплотехнологии в стекольном производстве: монография / Л.Л. Товажнянский, В.М. Кошельник, В.В. Соловей, А.В. Кошельник. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 630 с. 6. Булавин И.А. Тепловые процессы

в технологии силикатных материалов / [И.А. Булавин, И.А. Макаров, А.Я., Рапорт, В.К. Хохлов]. – М. : Страйздат, 1982. – 248 с. 7. Троянкин Ю.В. Реконструкция регенераторов промышленных печей с целью экономии топлива / Ю.В. Троянкин // Промышленная энергетика. – 2004. – № 6. – С. 22 – 25. 8. Кошельник О.В. Вибір ефективних конструктивних та експлуатаційних параметрів регенеративних теплообмінників скловарних печей ванного типу / О.В. Кошельник // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 6. – С. 17 – 23. 9. Самсонова А.А. Влияние режимных параметров на эффективность работы регенераторов стекловаренных печей / А.А. Самсонова, Г.П. Лисовская, В.Е. Маневич // Стекло и керамика. – 1986. – № 11. – С. 10 – 11. 10. Засыпкин В.И. Оптимальная толщина тепловой изоляции горелок регенераторов стекловаренных печей / [В.И. Засыпкин, О.Н. Попов, В.В. Сидоров, Г.П. Лисовская] // Стекло и керамика. – 1988. – № 4. – С. 3 – 5. 11. Волгина Ю. М. Теплотехническое оборудование стекольных заводов / Ю.М. Волгина. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Страйздат. – 1982. – 276 с. 12. Самсонова А.А. Эффективность тепловой работы регенераторов / А.А. Самсонова // Стекло и керамика. – 1987. – № 6. – С. 17 – 18. 13. Пат. 2057995 Российская Федерация, МПК⁶ F 23 L 15/02, F 24 H 7/00. Регенератор / Дициер-Верке АГ (Германия). – № 5052337/06; заявл. 13.08.1992; опубл. 10.04.1996. – № конв. заявки: Р 4126646.3. 14. Денисова А.Е. Оценка эффективности работы аккумуляторов теплоты в системах солнечного теплоснабжения / А.Е. Денисова, А.С. Мазуренко, А.И. Пономарь // Труды Одесского политехнического университета. – 2000. – Вып. 3 (12). – С. 73 – 77. 15. Грес Л.П. Высокоэффективный нагрев доменного дутья: монография / Л.П. Грес. – Днепропетровск: Пороги, 2008. – 492 с.

Надійшла до редколегії 19.11.12

УДК 666.1.001.7

Підвищення енергоефективності регенераторів з нерухомою насадкою полум'яних скловарних печей / О.В. КОШЕЛЬНИК, М.М. ШАПРАНОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 54 – 66. – Бібліогр.: 15 назв.

Рассмотрен комплекс мероприятий по повышению энергоэффективности регенераторов с неподвижной насадкой с учетом особенностей их эксплуатации совместно с пламенными стекловаренными печами непрерывного действия.

Ключевые слова: энергосберегающие мероприятия, регенератор, пламенная стекловаренная печь, насадка, параметры

Discussed complex of measures to improve the energy efficiency of regenerators with the fixed matrix taking into account peculiarities of their operation with the flaming glass melting furnaces continuous operation

Keywords: energy-saving measures, regenerator, flaming glassmelter, fixed matrix, parameters

Е.Г. ЛЕВИЦКАЯ, асп., Днепродзержинский государственный технический университет,

Н.Д. ВОЛОШИН, д-р техн. наук, проф., Днепродзержинский государственный технический университет,

С.В. ВЛАСЯН, асп., Днепродзержинский государственный технический университет,

В.С. СОЛОДОВНИК, инж., КП "ЮЖУКРГЕОЛОГИЯ",

Л.П. ДЕЙНЕГА, инж., КП "ЮЖУКРГЕОЛОГИЯ"

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД, КОТОРЫЕ ОБРАЗОВАЛИСЬ НА ПРАВОБЕРЕЖНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ г. ДНЕПРОДЗЕРЖИНСКА

Розглянута проблема забруднення навколошнього середовища внаслідок вивантаження осаду стічних вод на мулові карти. Проведений повний хімічний аналіз осадів стічних вод із мулових карт, які заповнювались в сучасних умовах виробництва і 5 – 10 років тому. Встановлені в ході досліджень концентрації були порівняні з чинними нормативами.

Ключові слова: осади стічних вод, мулові карти, хімічний аналіз, концентрації, метали.

Введение. Сточные воды промышленных предприятий (химических, металлургических, машиностроительных) могут содержать металлы, соединения фосфора, азота в высоких концентрациях. При очистке сточных вод образуются осадки, которые накапливают перечисленные вещества.

На правобережных очистных сооружениях г. Днепродзержинска песок и тяжелые механические примеси, оседающие в песковых, осадки, задерживающиеся в первичных отстойниках, а также избыточный активный ил, который оседает во вторичных отстойниках, выгружаются из песковых и отстойников и попадают на иловые карты.

Для того, чтобы определить пути утилизации осадка сточных вод, необходимо определить его химический состав. Именно поэтому целью данной работы стало определение содержания металлов, соединений фосфора, кальция, магния, калия, натрия, общего азота в осадках сточных вод правобережных очистных сооружений г. Днепродзержинска.

Методика экспериментов. Для анализа отбирали осадок, который выгружается на иловые карты в современных условиях производства, и осадок,

который был выгружен на иловые карты 5 – 10 лет назад.

Для формирования единичной пробы из иловых карт взяты несколько точечных проб на разных глубинах согласно [1]. Пробы были отобраны в стеклянную посуду и хранились в холодильнике до проведения анализа.

В ходе экспериментов были определены pH, влажность, содержание органических веществ, оксидов фосфора, калия, магния, кальция, общего азота, металлов в осадках сточных вод из иловых карт. Уровень pH в исследуемых пробах определяли по [2], влажность – по [3], содержание органических веществ – по [4].

Для анализа осадков сточных вод *на содержание металлов* был выбран метод атомно-эмиссионной спектрометрии, который определяет наличие и количество большинства металлов.

С помощью прибора СТЕ-1 фотографировались спектры исследуемых проб и стандартов. По интенсивности окраски спектров на снимке определялась разница концентраций исследуемых проб и стандартов. Методика исследования описана в [5].

Для определения оксидов фосфора, общего азота использовали фотометрический анализ [6, 7], для определения оксидов натрия, калия – пламенную фотометрию [8], магния и кальция – атомно-абсорбционный анализ [9].

Результаты и их обсуждение. pH осадков сточных вод, которые образовались в современных условиях производства, равен 7,83, pH осадков сточных вод, которые образовались 5 – 10 лет назад, равен 7,3. Влажность осадков сточных вод, которые образовались в современных условиях производства, равна 69,29 %, влажность осадков сточных вод, которые образовались 5 – 10 лет назад, равна 26,99 %. Содержание органических веществ в осадках сточных вод, которые образовались в современных условиях производства, равно 24,98 %, содержание органических веществ в осадках сточных вод, которые образовались 5 – 10 лет назад, равно 12,15 %. Таким образом, содержание органического вещества в пробах невысоко, поэтому утилизация осадков сточных вод путем анаэробного сбраживания и получения биогаза либо сжигания не решит проблему полного уничтожения этих отходов; переработка данных отходов в твердое (брикеты, пеллеты) или жидкое топливо тоже невозможно, поскольку при сжигании такого топлива зольность будет высокой, химический состав топлива не будет отвечать установленным нормативам. Результаты анализов по содержанию металлов в осадках сточных вод приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрации металлов (мг/кг) в осадках сточных вод

Металл	Концентрация металла, мг/кг		ПДК, установленные для почв, мг/кг [10]	Норматив, установленный для первой группы осадков, мг/кг [11]
	осадки, образовавшиеся в современных условиях	осадки, образовавшиеся 5 – 10 лет назад		
Ba	1000	2000	-	-
Be	1	1,5	-	-
Cr	100	150	-	500
Pb	70	200	32	250
Sn	5	5	-	-
Ga	10	10	-	-
Ni	30	70	-	200
Y	15	20	-	-
Yb	1,5	2	-	-
Zn	300	1000	-	1750
Cd	3	10	-	15
Zr	300	150	-	-
Co	7	10	-	-
Ti	500	700	-	-
Cu	50	200	-	750
V	20	50	150	-
Ge	1	1,5	-	-
Mo	2	1,5	-	-
Li	10	10	-	-
La	30	20	-	-
Sr	150	150	-	-
Mn	1000	1000	1500	-
Bi	2	20	-	-
Nb	10	10	-	-
Ag	3	2	-	-

Полученные концентрации свинца превышают нормативные величины, установленные для почв. Нормы, установленные для осадков сточных вод, не превышаются.

Концентрации загрязняющих веществ в осадках сточных вод, которые образуются в современных условиях производства, значительно ниже, чем концентрации загрязняющих веществ в осадках сточных вод, которые образовались 5 – 10 лет назад.

Осадок сточных вод, образованный в современных условиях производства, более минерализован, чем тот, который образовался 5 – 10 лет назад.

Результаты анализов по содержанию химических веществ в осадках сточных вод приведены в таблице 2.

Таблица 2
Содержание химических веществ в осадках сточных вод

Название химического вещества	Содержание химического вещества, %		Норматив, %, не меньше [11]
	осадки, образовавшиеся в современных условиях	осадки, образовавшиеся 5 – 10 лет назад	
P ₂ O ₅	2,25	1,64	1,5
CaO	7,5	3,65	-
MgO	0,75	0,8	-
K ₂ O	0,5	0,4	-
NaO	0,15	0,35	-
N _{общ.}	2,8	3,1	0,6

Для рассмотренных проб осадков сточных вод характерны превышения нормы содержания соединений азота и фосфора.

Выводы.

В ходе работы сравнены результаты химического анализа осадков сточных вод правобережных очистных сооружений г. Днепродзержинска, которые образовались в разное время.

Определено, что осадки, образовавшиеся 5 – 10 лет назад, являются более загрязненными и менее минерализованными в сравнении с осадками, образованными в современных условиях производства.

В осадках, образованных в разные годы, выявлены превышения нормы содержания соединений азота и фосфора.

Список литературы: 1. Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов-накопителей и гидroteхнических сооружений. Методические рекомендации: ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03. – [Утв. 04.09.2003]. – М.: М-во природных ресурсов РФ, 2003. – 9 с. 2. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО: ГОСТ 26483-85 – ГОСТ 26490-85. – [Действует с 1986-01-07 до 1996-01-07]. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 6 с. 3. Почвы. Методы лабораторного определения физических характеристик: ГОСТ 5180-84. – [Действует с 1985-01-07]. – М.: Госком СССР по делам стр-ва, 1984. – 19 с. 4. Почвы. Методы определения органического вещества: ГОСТ 26213-91. – [Действует с 1991-29-12]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР. – 8 с. 5. Тепляков В.Г. Полуколичественный спектральный анализ горных пород с применением способа попеременного фотографирования спектров исследуемой пробы и рабочего стандарта: проект инструкции / В.Г. Тепляков, Л.К. Магур. – Симферополь: Министерство геологии УССР. Институт минеральных ресурсов, 1977. – 29 с. 6. Фотометри-

ческое определение фосфора в горных породах и рудах в виде восстановленного фосфоромолибденового комплекса: инструкция № 197-Х / Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья. – М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья, 1982. – 20 с. 7. Почвы. Методы определения общего азота: ГОСТ 26107-84. – [Действует с 1984-02-03]. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 10 с. 8. Химико-аналитические методы: натрий и калий: инструкция № 44-Х / Министерство геологии СССР. Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья. – М.: НСАМ, 1966. – 23 с. 9. Руководство по применению атомно-абсорбционных методов в анализе минерального сырья / Министерство геологии РСФСР. Северо-западное территориальное геологическое управление. Центральная лаборатория. – Л.: Министерство геологии РСФСР. Северо-западное территориальное геологическое управление, 1976. – 117 с. 10. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: СанПіН 2.2.7.029-99. – [Чинний від 1999-01-07]. – К.: Міністерство охорони здоров'я. – 35 с. 11. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений: ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. – [Введ. 2001-10-01]. – М.: Госстандарт России, 2001. – 5 с.

Поступила в редколлегию 11.10.2012

УДК 631.41:628.313

Химический анализ осадков сточных вод, которые образовались на правобережных очистных сооружениях г. Днепродзержинска / Е.Г. ЛЕВИЦКАЯ, Н.Д. ВОЛОШИН, С.В. ВЛАСЯН, В.С. СОЛОДОВНИК, Л.П. ДЕЙНЕГА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 67 – 71. – Бібліогр.: 15 назв.

Рассмотрена проблема загрязнения окружающей среды вследствие выгрузки осадка сточных вод на иловые карты. Проведен полный химический анализ осадков сточных вод из иловых карт, которые заполнялись в современных условиях производства и 5 – 10 лет назад. Установленные в ходе исследований концентрации были сравнены с действующими нормативами.

Ключевые слова: осадки сточных вод, иловые карты, химический анализ, концентрации, металлы.

Environmental pollution in consideration of sludges unloading on the sludge banks problem was considered. Full chemical analysis of sludges from sludge banks which were loaded in modern conditions of works and 5 – 10 years ago was made. Concentrations fixed during the researching were compared with function guidelines.

Key words: sludges, sludge banks, chemical analysis, concentrations, metals.

Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, асп., ННЦ «ХФТИ»,
Е.А. СВЕТЛИЧНЫЙ, канд. техн. наук, ННЦ «ХФТИ»
Л.Н. ЛЕДОВСКАЯ, ННЦ «ХФТИ»

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Приведены результаты исследования влияния добавки на основе полиэтиленгликоля на измельчение материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, термообработанных при температуре 1200 °C. Показано, что введение этой добавки в количестве 0,5% способствует значительному ускорению помола материала (~ в 2 раза). Измельченный до преобладающего размера частиц < 5 мкм материал является перспективным для производства керамических изделий.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, керамические материалы, измельчение, добавка, кордиерит.

Введение. На сегодняшний день весьма актуальным является решение проблемы безопасного обращения с радиоактивными отходами (РАО), которые образуются в результате эксплуатации атомных электростанций. В ННЦ ХФТИ систематически проводятся исследования по созданию радиационно-стойких керамических и стеклокерамических материалов [1, 2].

Одним из рациональных материалов для использования в качестве иммобилизационных и барьерных является кордиерит ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), который может быть синтезирован как из природных материалов, так и из чистых синтетических окислов [3, 4].

Однако материалы, синтезированные такими способами, имеют ряд недостатков – узкий интервал спекания, невысокая плотность, высокая пористость, недостаточная механическая прочность. Для повышения прочностных характеристик кордиерита применяют различные добавки некоторых оксидов. В работах [5 – 7] показано, что введение добавки диоксида циркония позволяет повысить уровень термомеханических свойств кордиеритовой керамики.

Важное место в процессе получения кордиеритовой керамики с требуемыми характеристиками занимает технологический процесс измельчения ис-

© Е.Г. Ледовская, Е.А. Светличный, Л.Н. Ледовская, 2012

ходных и предварительно обожженных материалов. С повышением степени дисперсности порошков активируется процесс спекания изделий, повышается их плотность и прочность [8, 9]. Для ускорения процесса измельчения материалов в керамической технологии используют добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) в количестве 0,1 – 1,0 % от общего веса исходного материала. Одним из таких материалов, способствующих интенсификации помола, является добавка на основе полиэтиленгликоля [10].

Целью данной работы являлись исследования по интенсификации измельчения материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ при введении добавки на основе полиэтиленгликоля.

Экспериментальная часть. В качестве исходных материалов использовали химически чистые оксиды: Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , взятые в стехиометрическом соотношении, соответствующем формуле кордиерита.

В качестве цирконийсодержащей добавки использовали оксихлорид циркония (из расчета содержания в смеси 10 % ZrO_2). Из исходных оксидов готовили смесь и насыщали водным раствором оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Смешивание материалов осуществляли в течение 3 часов со скоростью 100 об/мин. в планетарной мельнице «Pulverisette 6», производства фирмы «Фрич» (Германия).

Полученную смесь подвергали термообработке в печи с карбидкремневыми нагревателями при температуре 1200 °C с выдержкой в течение 1 часа. Измельчение обожженного материала проводили в планетарной мельнице со скоростью 200 об/мин. в течение 1, 3, 6 и 10-ти часов, как с применением добавки, так и без неё.

В качестве ускорителя помола использовали поверхностно активную добавку на основе полиэтиленгликоля – «castament» FS10 (Германия). Данная добавка разработана для повышения эффективности измельчения частиц оксидных материалов и улучшения их реологических свойств. Рекомендуемое количество добавки составляет 0,5 – 1 %.

Определение размеров частиц измельченных материалов проводили на лазерном анализаторе «Analysette 22 NanoTec» с диапазоном измерений от 0,01 до 2000 мкм.

Результаты и обсуждение. На рисунках 1 – 4 приведены диаграммы распределения частиц по размерам измельченного термообработанного материала в зависимости от времени помола.

Из рис. 1 видно, что уже за первый час помола практически происходит

разрушение крупных агрегатов (> 100 мкм) у образцов с добавкой полиэтиленгликоля. При этом преобладающий размер зерен составляет от 5 до 50 мкм. Для образцов без полиэтиленгликоля количество агрегатов с размером от 10 до 200 мкм составляет около 80 %.

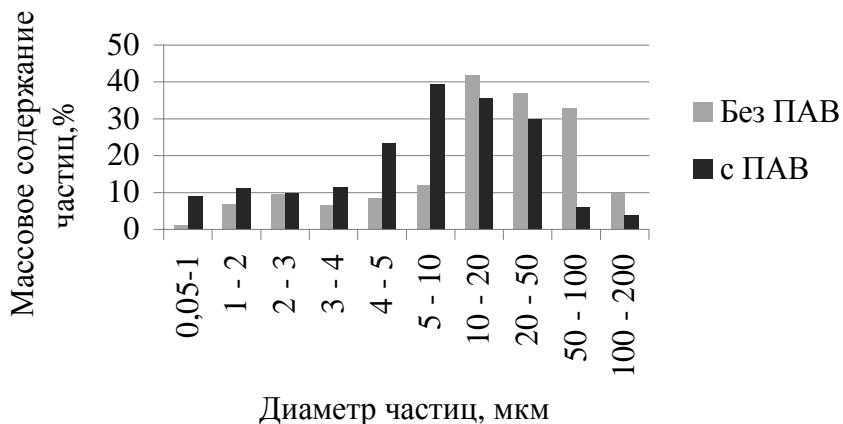


Рис. 1 – Распределение частиц по размерам в измельченном материале в течение одного часа

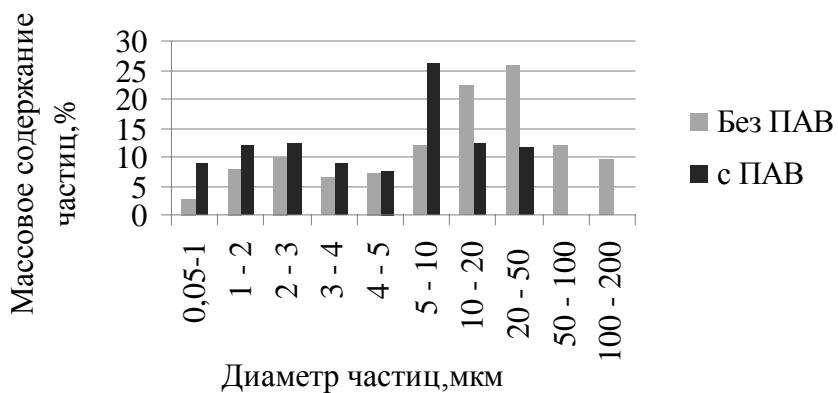


Рис. 2 – Распределение частиц по размерам в измельченном материале в течение трех часов

За 3 часа помола (рис. 2) у материала, измельченного с ПАВ, происходит разрушение агрегатов > 50 мкм, преобладающий размер зерен составляет < 10 мкм и увеличивается количество частиц с размерностью от 1 до 5 мкм.

У образцов без полиэтиленгликоля происходит измельчение до преобладающего размера частиц 10 – 50 мкм, при этом ещё присутствуют агрегаты с размером более 100 мкм (около 10 %).

У материала, измельченного с ПАВ в течение 6 часов, происходит дальнейшее разрушение частиц более 50 мкм и значительное увеличение содер-

жания частиц от 5 до 10 мкм (32 %). У материала, измельченного без ПАВ, также происходит уменьшение размера частиц, при этом их преобладающий размер составляет 10 – 20 мкм. Более мелкие фракции остаются практически без изменений.

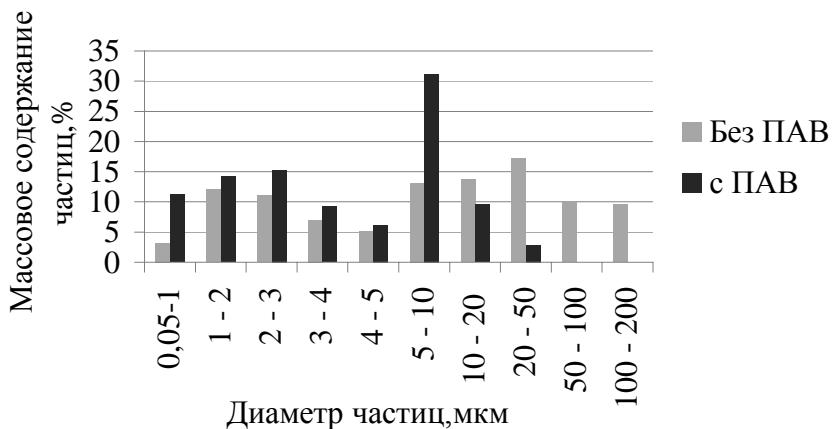


Рис. 3 – Распределение частиц по размерам в измельченном материале в течение шести часов

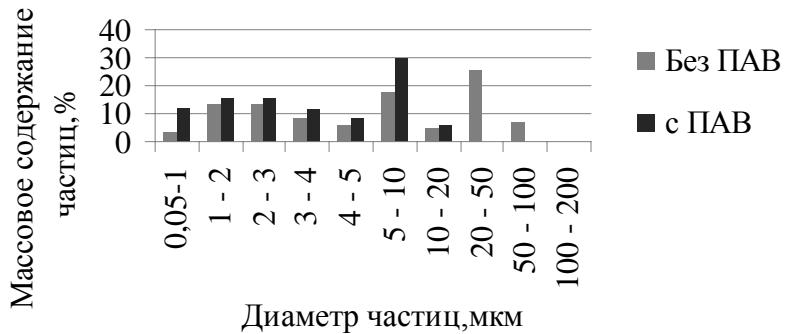


Рис. 4 – Распределение частиц по размерам в измельченном материале в течение десяти часов

С увеличением времени помола до 10 часов материал, измельченный с ПАВ, характеризуется преобладающим размером частиц < 5 мкм.

У образцов, измельченных без ПАВ, преобладающий размер частиц составляет < 10 мкм, при этом присутствуют частицы 20 – 50 мкм.

Увеличение времени помола до 12 часов существенного влияния на дальнейшее повышение дисперсности не оказывает и порошки начинают комковаться.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что введение в материал при помоле добавки поверхностью – активного вещества

в виде полиэтиленгликоля способствует существенному увеличению скорости помола.

Это обусловлено тем, что добавка полиэтиленгликоля эффективно смягчает поверхность измельчаемого материала и создает на его поверхности адсорбционные прослойки.

Молекулы такого интенсификатора, попадая в микротрещины измельчаемого материала, оказывают расклинивающее действие и тем самым способствуют повышению эффективности помола.

Выводы. Проведенные исследования показали, что введение добавки на основе полиэтиленгликоля в количестве 0,5 % при помоле материала системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ способствует значительному ускорению помола (~ в 2 раза). Измельченный материал характеризуется преобладающим размером частиц < 5 мкм, что является вполне достаточным основанием для дальнейшего производства керамики.

Список литературы: 1. Ажажса В.М. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами / [В.М. Ажажса., В.А. Белоус, С.Ю. Саенко и др.]; под ред. И.М. Неклюдова. – К.: Наукова думка, 2006. – 253 с. 2. Ажажса Ж.С. Исследование капсулирования горячим изостатическим прессованием отработавшей ТВС РБМК / [Ж.С. Ажажса, И.М. Неклюдов, С.Ю. Саенко и др.] // Атомная энергия. – 2007. – Т. 103, Вып. 6. – С. 347 – 352. 3. Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов / В.Б. Дубровский. – М.: 1977. – 257 с. 4. Шевякова Э.П. О радиационной стойкости природных силикатов различных структурных типов / Э.П. Шевякова, Е.В. Лишиц, Р.Ф. Полященко // ВАНТ. – 1989. – (Серия: ФРПР). – № 3(50). – С. 81 – 85. 5. Абдель Махмоуд Кордиеритовая керамика из порошков, полученных золь-гель методом: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Махмоуд Абдель. – М.: 2006. – 20 с. 6. Семченко Г.Д. Влияние минерализующих добавок на свойства кордиеритовой керамики / [Г.Д. Семченко, Л.Д. Зобина, Р.А. Тарнопольская и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1983. – № 9. – С. 22 – 25. 7. Анциферов В.Н. Проницаемая кордиеритовая керамика сnano- и микропористостью / [В.Н. Анциферов, И.А. Борисова, И.Р. Зиганшин и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 4. – С. 7 – 11. 8. Заика Р.Г. Интенсификация с помощью добавок поверхностно-активных веществ сухого тонкого измельчения технического глинозема для получения корундовых огнеупоров: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.350 «Технология силикатов» / Р.Г. Заика. – Х.: 1970. – 22 с. 9. Терещенко И.М. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 35 – 38. 10. Земляной К.Г. Влияние органических добавок на интенсивность помола сырья для магнезиальносиликатной керамики / К. Г. Земляной, Н. Н. Московских // Молодой ученый. – 2011. – № 6, Т. 1. – С. 79 – 82.

Поступила в редакцию 29.10.12

УДК 666.3.022

Интенсификация измельчения материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ при введении добавки на основе полиэтиленгликоля / Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, Е.А. СВЕТЛИЧНЫЙ, Л.Н. ЛЕДОВСКАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 72 – 77. – Бібліогр.: 10 назв.

Приведено результати дослідження впливу добавки на основі поліетиленгліколю на подрібнення матеріалів системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, термооброблених при температурі 1200 °C. Показано, що введення цієї добавки в кількості 0,5 % сприяє значному прискоренню помелу матеріалу (~ в 2 рази). Подрібнений до переважаючого розміру частинок < 5 мкм матеріал є перспективним для виробництва керамічних виробів.

Ключові слова: радіоактивні відходи, керамічні матеріали, подрібнення, добавка, кордієріт.

The results of polyethylene glycol-based additive influence on grinding of materials based on $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ system that were heat-treated under 1200 °C are shown. It is mentioned that adding of this additive in 0.5% amount leads to activation of material grinding (~ in double-quick time). Material that is ground to dominant size < 5 μm is the most prospective for production of ceramic products.

Keywords: radioactive wastes, ceramic materials, grinding, additive, cordierite.

УДК 669.054:669.293

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХПИ”,
И.А. ТОКАРЕВА, асп., НТУ “ХПИ”,
И.А. ДМИТРОВСКАЯ, канд. техн. наук, ас., НТУ “ХПИ”,
А.В. ЮДИНА, магистрант, НТУ “ХПИ”

РАФИНИРОВАНИЕ НИОБИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

В статье рассмотрены технологии рафинирования металлических отходов ниobia с использованием методов кислотного выщелачивания и рафинирования в ионных расплавах. Показаны преимущества электрорафинирования в солевом расплаве, позволяющего получать металлический ниобий в виде порошка.

Ключевые слова: ниобий, переработка вторичного сырья, рафинирование, ионный расплав.

В настоящее время во всем мире наблюдается увеличение спроса на высокочистый ниобий. Востребованность ниobia обусловлена его уникальными физико-химическими свойствами: высокими температурами плавления и кипения, прочностью, высочайшей радиационной и коррозионной стойкостью [1 – 3].

Мировой и отечественный опыт свидетельствует о высокой эффективности использования металлических отходов ниобия как потенциальных источников сырья. Необходимость переработки отходов ниобия, который относится к группе тугоплавких редких металлов и является весьма дорогостоящим, не вызывает сомнений, однако выбор оптимального и экономически целесообразного способа зависит от многих факторов. Не существует единого метода, который позволил бы решить проблему в целом, поэтому сочетание химических и электрохимических способов является наиболее рациональным.

Для рафинирования отходов ниобия и его сплавов, которые образуются у производителей и потребителей продукции химического, электронного и других областей машиностроения, а также отходов ниобиевых конденсаторов, содержащих 60 – 80 % ниобия, наибольшее распространение получили методы: *хлорирование, гидрометаллургические и рафинирование в ионных расплавах*.

Использование *хлорного способа* позволяет с помощью единых технологических приемов и оборудования перерабатывать разные виды сырья и получать различные по целевому назначению продукты. Однако, при хороших технологических показаниях данного метода следует отметить громоздкость оборудования для хлорных систем, а также трудности, связанные с агрессивностью и токсичностью хлора и хлоридов, необходимостью специальных коррозионностойких материалов для аппаратуры и затратами на реагенты.

Гидрометаллургический метод эффективен для рафинирования ниобий-содержащих отходов. После необходимых для каждого вида сырья подготовительных операций, наиболее целесообразно использовать кислотное выщелачивание [4]. Однако кроме ниобия в раствор переходят другие компоненты, содержащиеся во вторичном сырье. Ниобий при растворении образует комплексные кислоты. Выбор состава раствора и режима проведения процесса следует из термодинамических расчетов (таблица).

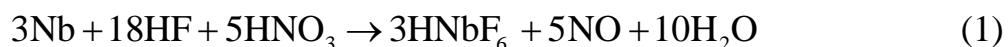
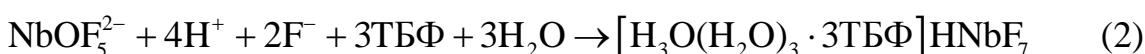


Таблица – Термодинамические характеристики процесса выщелачивания ниobia

Характеристики	Temperatura раствора, K			
	303	323	343	373
Тепловой эффект реакции ΔU , Дж/моль	-2873,61	-2879,66	-2883,72	-2887,81
Изменение энергии Гельмгольца ΔF , Дж/моль	-2506,92	-2482,77	-2458,95	-2423,79

Расчет термодинамических характеристик процесса выщелачивания ниобия в интервале температур раствора 303 – 373 К показал, что реакция (1) – экзотермическая ($\Delta U < 0$), протекает самопроизвольно в прямом направлении ($\Delta F < 0$, $K_c > 1$) и практически необратимая. Оптимальный температурный режим проведения процесса составляет 343 – 363 К.

Для селективного извлечения ниобия из раствора выщелачивания эффективным является метод экстракции [5]. Для экстракционного извлечения ниобия целесообразно использовать нейтральный экстрагент трибутилфосфат (ТБФ). Ниобий экстрагируется при концентрации $\text{HF} > 4$ моль/дм³ так как он в слабокислых растворах находится в виде оксофторидных ионов:



Коэффициент распределения ниобия от концентрации водородных ионов выражается уравнением:

$$D_{Nb} = K_{Nb} [\text{H}^+]_{\text{водн.}}^4 \cdot [\text{TBPh}]_{\text{орг.}}^3,$$

где K_{Nb} – константа равновесия реакции.

При концентрации $\text{HF} < 4$ моль/дм³ ниобий экстрагируется в малой степени. Однако с возрастанием концентрации HF коэффициент распределения быстро увеличивается в соответствии с уравнением (2). На стадии экстракции рекомендуется ниобий извлекать при высокой кислотности с целью его отделения от примесей, находящихся в растворе выщелачивания, коэффициенты распределения которых низкие. Далее следует стадия реэкстракция – избирательное извлечение ниобия водой. Из реэкстракта осаждаются чистые гидратированные оксиды ниобия при добавлении 10 – 15 % раствора аммиака. Содержание примесей в Nb_2O_5 менее 0,003 %. Металлический ниобий из Nb_2O_5 можно получить любым из известных способов.

Для получения ниобия высокой чистоты из отходов целесообразно использовать метод *рафинирования в расплавленных солях*. Электролиз с растворимым анодом позволяет совместить решение двух важных задач: переработку вторичных материалов, содержащих ниобий, с его получением в виде порошка [6 – 7]. Электрохимический процесс при рафинировании ниобиевых отходов состоит из анодного растворения исходного материала с образо-

ванием ионов ниобия низших валентностей и их разряда на катоде. При анодном растворении образуются преимущественно ионы Nb^{4+} , а с повышением плотности тока средняя валентность ионов ниобия приближается к пяти. Проведение длительного электролиза при низких плотностях тока способствует образованию в расплаве (помимо ионов Nb^{4+}) ионов Nb^{3+} . При рафинировании ниобия в качестве электролитов используют расплавленные соли: хлоридные, фторидные и хлоридно-фторидные, содержащие комплексные соединения ниобия высшей валентности [6]. Наиболее приемлемым является хлоридно-фторидный электролит на основе эквимольной смеси KCl и $NaCl$, содержащий 10 – 30 % K_2NbF_7 и 10 % NaF .

Температура электролиза составляет 700 – 800 °С, причем, чем меньше температура, тем мельче кристаллы, образующиеся на катоде. Катодная плотность тока – 0,3 – 0,55 А/см², анодная – 0,05 – 0,1 А/см². Растворение катодного металла не наблюдается и выход по току достигает 100 %.

Таким образом, унифицированной схемы передела для вторичного сырья не существует. Выбор эффективных методов рафинирования определяется составом сырья и требованием к конечному продукту. Для рафинирования ниобия наиболее предпочтительными являются химический метод и электрохимический с использованием ионных расплавов.

Список литературы: 1. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров. – М.: МИСИС, 1999. – 461 с. 2. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання: підручник / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 288 с. 3. Савицкий Е.М. Тугоплавкие металлы и их сплавы / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурхалов. – М: Металлургия, 1986. – 331 с. 4. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с. 5. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с. 6. Поляков Е.Г. Ниобий в расплавленных солях: состояние и электрохимическое поведение / Е.Г. Поляков // ЖПХ, 1998. – Т. 71, № 2. – С. 181 – 193. 7. Константинов В.И. Электрохимическое получение tantalа, ниobia и их сплавов / В.И. Константинов. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.

Поступила в редакцию 12.11.12

УДК 669.054:669.293

Рафинирование ниобия из техногенных отходов / Л.В. ЛЯШОК, И.А. ТОКАРЕВА, И.А. ДМИТРОВСКАЯ, А.В. ЮДИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 77 – 81. – Бібліогр.: 7 назв.

У статті розглянуто технології рафінування металевих відходів ніобію з використанням методів кислотного вилуговування і рафінування в іонних розплавах. Показано переваги електрорафінування в сольовому розплаві, що дозволяє отримувати металевий ніобій у вигляді порошку.

Ключові слова: ніобій, переробка вторинної сировини, рафінування, іонний розплав.

The technology of refining scrap metal niobium using the methods of acid leaching and refining in ionic melts are represented. The benefits of a salt electrolytic refining melt, allowing to obtain niobium metal in powder form, are showed.

Keywords: niobium, recycling of secondary raw materials, refining, ionic melt.

УДК 661.56

Г.І. ГРИНЬ, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПІ»;

В.А. ПОНОМАРЕВ, инж., Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»;

А.Я. ЛОБОЙКО, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПІ»;

Н.В. КОШОВЕЦ, канд. техн. наук., Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ МЕТОДОМ ОТДУВКИ

В статье рассмотрен процесс извлечения фтористого водорода методом отдувки воздухом из системы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Рассмотрена зависимость степени извлечения от ряда технологических параметров (линейной скорости потока, концентрации кислоты, плотности орошения, числа единиц переноса и т. д.)

Ключевые слова: нитратная кислота, утилизация, фтористый водород, оксиды азота, выделение.

Вступление. Некондиционные растворы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ экономически выгодно перерабатывать на действующем агрегате производства неконцентрированной нитратной кислоты. Однако при этом возникает проблема использования продукции кислоты, содержащей фтористый водород, а также в процессе разбавления раствора очень резко возрастает коррозия конструкционного материала абсорбционной колонны.

Одним из решений поставленной задачи является предварительное извлечение фтористого водорода в продуваемой воздухом колонне, что позво-

© Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, А.Я. Лобойко, Н.В. Кошовец, 2012

лит получить водный раствор нитратной и фосфорной кислот, который можно переработать в минеральные удобрения или ликвидировать термическим методом.

Состояние проблемы. Изучению физико-химических свойств системы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ посвящён целый ряд работ. Так в [1, 2] приведены данные по распределению давлений паров компонентов в широком диапазоне концентраций и температур.

В настоящий момент установлено, что при высоком содержании плавиковой кислоты в системе газовая фаза практически полностью содержит лишь пары воды и фтористого водорода [3 – 7]. Однако, отметим, что в водном растворе нитратной и фосфорной кислот растворимость фтористого водорода при температурах от 313 К до 333 К достаточно высока вследствие его способности к образованию комплексных соединений.

Повышение температуры от 333 К до 353 К, а особенно до 383 К способствует увеличению давления паров фтористого водорода от 5 до 8 раз и разрушению, образующихся при относительно низкой температуре соединений в азотофосфоркислых растворах.

В то же время давление паров нитратной кислоты и воды возрастает лишь в 4 – 5 раз.

Таким образом, из приведенных данных видно, что фтористый водород при повышенных температурах из водных растворов нитратной и фосфорной кислот легко переходит в газовую фазу.

Цель исследований. Установление зависимости степени удаления фтористого водорода из систем $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ методом отдувки от технологических и гидродинамических параметров процесса.

Материалы и результаты исследований. Исследование проводили на установке, изготовленной из фторопластика и лабораторного стекла. На рис. 1 представлена принципиальная схема установки.

Продувку растворов осуществляли при атмосферном давлении в насадочной колонне 2 диаметром 0,03 м и высотой 0,8 м. Насадкой служили фторопластовые кольца Рашига размером $(5 \times 5 \times 2) \cdot 10^{-3}$ м. Высота слоя насадки в колонне составляла от 0,25 до 0,62 м, что соответствовало от 4 до 10, эквивалентным теоретическим тарелкам (единицам переноса) с высотой 0,062 м. Число теоретических тарелок (единиц переноса) было определено на основании данных по фазовому равновесию жидкость-газ псевдобинарной системы (HF – концентрированная HNO_3 ; HF – воздух), которое было уточнено при

испытании эффективности работы колонны при различной высоте насадки на эталонной смеси [8, 9].

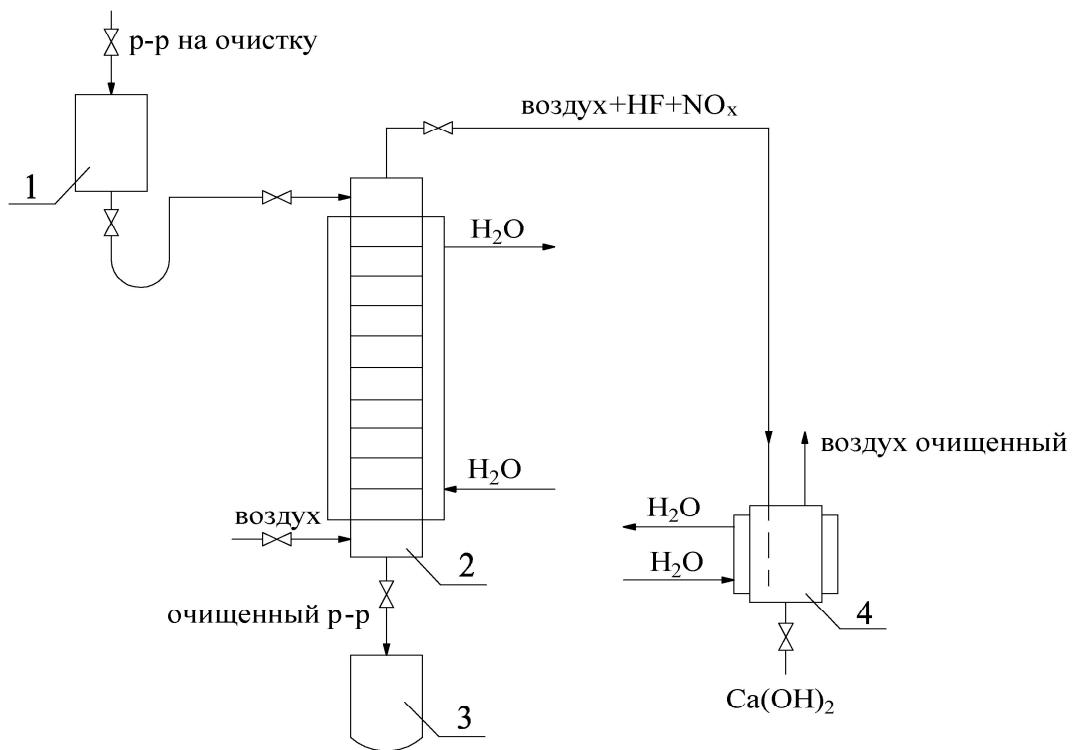


Рис. 1 – Принципиальная схема установки для изучения процесса извлечения фтористого водорода из растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$: 1 – напорная емкость; 2 – продувочная колонна; 3 – приемник; 4 – санитарная емкость.

Исследуемый раствор из напорной емкости 1 подавали в верхнюю часть продувочной колонны 2, снабжённой рубашкой, через которую циркулировала термостатирующая жидкость. В нижнюю часть продувочной колонны 2 подавали воздух. По мере движения раствора сверху вниз происходило выделение из него фтористого водорода, оксидов азота, небольших количеств нитратной кислоты и воды. Водный раствор нитратной и фосфорной кислот собирали в приемнике 3. Температура в колонне 2 составляла от 303 до 323 К. Газы из верхней части продувочной колонны 2 поступали в санитарную колонну, заполненную суспензией гидроксида кальция. В ходе эксперимента замеряли температуру в нижней и верхней частях продувочной колонны 2. По окончании процесса устанавливали количество израсходованного раствора и образовавшегося отхода.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице и на рис. 2 – 4.

Таблица – Зависимость извлечения фтористого водорода из растворов HNO_3 – N_2O_4 – H_2O – HF – H_3PO_4 при линейной скорости газов 0,3 м/с и температуре 313 К

N, число единиц переноса	Mac. HNO_3 , %	Массовое содержание HF, %						
		Плотность орошения П.О., кг/(м ² ·ч)						
		1360	2040	2720	3400	4080	4760	5440
4	90	0,10	0,13	0,18	0,23	0,29	0,36	0,44
	94	0,07	0,10	0,15	0,20	0,26	0,33	0,41
	98	0,04	0,07	0,12	0,16	0,22	0,29	0,37
6	90	отс.	0,02	0,05	0,08	0,12	0,16	0,21
	94	-	-	отс.	0,03	0,06	0,10	0,16
	98	-	-	-	отс.	0,03	0,05	0,08
8	90	-	отс.	0,03	0,06	0,09	0,13	0,18
	94	-	-	-	отс.	0,02	0,06	0,10
	98	-	-	-	-	отс.	0,03	0,07
10	90	-	-	-	отс.	0,03	0,07	0,13
	94	-	-	-	-	отс.	0,04	0,08
	98	-	-	-	-	-	отс.	0,05

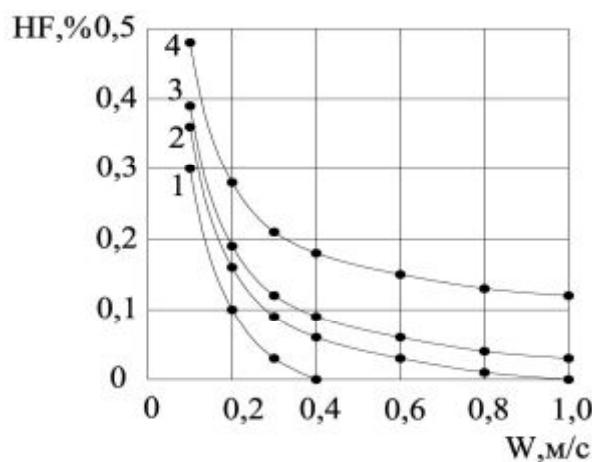


Рис. 2 – Зависимость массового содержания HF в растворе от линейной скорости газов в продувочной колонне при $T = 313$ К на 6 ед. переноса при различных плотностях орошения, кг/(м²·ч) и массовых концентрациях HNO_3 (%) соответственно: 1 – 4080, 98; 2 – 5440, 98; 3 – 4080, 90; 4 – 5440, 90

На эффективность работы продувочной колонны существенное влияние оказывает, прежде всего, линейная скорость газов. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 2 видно, что при постоянных технологических параметрах процесса продувки раствора воздухом увеличение скорости газов ведет к снижению в нем концентрации фтористого водорода, т.е. эффективность работы колонны возрастает. Так, например, при плотности орошения, равной 5440 кг/(м²·ч), на 6 единицах переноса при увеличении линей-

ной скорости газов от 0,1 до 1,0 м/с массовое содержание HF в растворе с массовой концентрацией HNO_3 , равной 90 %, понижается от 0,48 до 0,12 %.

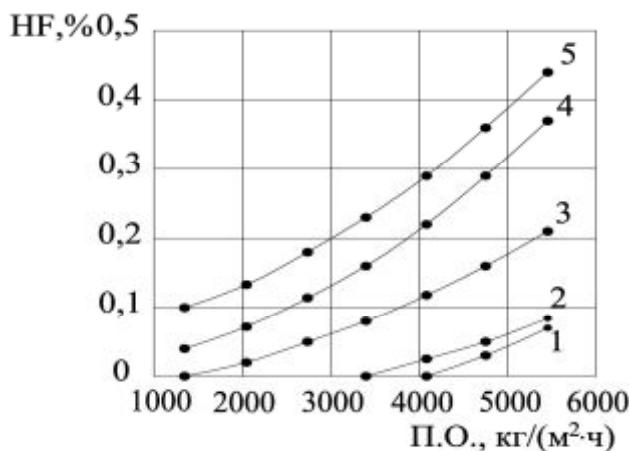


Рис. 3 – Зависимость массового содержания HF в растворе от плотности орошения продувочной колонны при $W = 0,3 \text{ м/с}$, $T = 313\text{K}$, различных числах единиц переноса и массовых концентрациях HNO_3 , %: 1-8; 98; 2-5; 98; 3-6; 90; 4-4; 98; 5-4; 90.

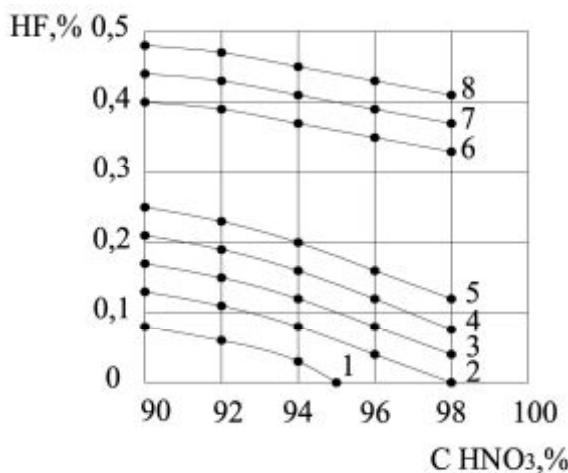


Рис. 4 – Зависимость массового содержания HF в растворе от массовой концентрации HNO_3 в продувочной колонне при $W = 0,3\text{м/с}$, плотности орошения 5440кг/(м ·ч), различных числах единиц переноса и температурах соответственно: 1-10;323; 2-10;313; 3-6;323; 4-4;313; 5-6;303; 6-4;323; 7-4;313; 8-4;303

Судя по характеру кривых можно отметить, что оптимальной линейной скоростью газов являются её значения в пределах от 0,2 до 0,4 м/с.

Заметное влияние на эффективность работы колонки оказывает также плотность орошения. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 показывают, что с понижением плотности орошения происходит уменьшение концентрации HF в продуваемом растворе. Например, с уменьшением плотности орошения от 5444 до 1360 кг/(м²·ч) при продувке раствора, содержащего

го 90 %-ю нитратную кислоту, на 4 единицах переноса массовое содержание фтористого водорода снижается от 0,44 до 0,10 %.

Существенное влияние на процесс извлечения HF оказывают концентрация нитратной кислоты в исходном растворе, температура и число единиц переноса. Из рис. 4 видно, что на 4 единицах переноса при постоянной температуре 303 К, плотности орошения 5440 кг/(м²·ч) и линейной скорости газов 0,3 м/с массовая концентрация HF в растворе для 90 %-й HNO₃ составляет 0,48 %, а для 98 %-й HNO₃ – 0,41 %.

При увеличении температуры при условиях от 303 до 323 К массовая концентрация HF понижается от 0,48 до 0,40 %. С ростом числа единиц переноса от 4 до 10 происходит снижение массового содержания HF в продуваемом растворе для 90 %-й HNO₃ от 0,48 до 0,08 %, 94 %-й HNO₃ от 0,45 до 0,03 % и 98 %-й HNO₃ от 0,41 % до полного извлечения фтористого водорода.

Из полученных экспериментальных данных видно, что наиболее приемлемыми параметрами процесса извлечении фтористого водорода являются: линейная скорость газов – от 0,2 до 0,4 м/с; плотность орошения – от 3000 до 4000 кг/(м²·ч); число единиц переноса – от 6 до 8; температура – от 313 до 323 К и массовая концентрация нитратной кислоты в исходном растворе – от 96 до 98 %.

Выводы.

Определены условия полного выделения фтористого водорода из водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H₃PO₄, методом продувки воздухом и установлено, что эффективность работы колонны зависит от линейной скорости газов, плотности орошения, числа единиц переноса, температуры, содержания воды в исходном растворе.

Результаты исследований рекомендованы для разработки экономически и экологически обоснованной технологии утилизации систем на основе концентрированной нитратной кислоты.

Список литературы: 1. Сукачев В.П. Состав паров над смесями N₂O₄ и 98 % HNO₃ при кипении под атмосферным давлением / В.П. Сукачев, В.М. Каут, С.И. Дубровская // Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП. – 1975. – Вып. 31. – С. 18 – 25. 2. Каганский И.М. Давление насыщенных паров над высококонцентрированным нитроолеумом / И.М. Каганский // Журн. Прикл. Химии. – 1961. – Т. 34, № 5. – С. 1087 – 1092. 3. Позин М.Е. Давление паров над системой HNO₃–H₃PO₄–H₂O при 40 °C и 60 °C / [М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Б.А. Дмитревский, М. Сахиев] // Технология минеральных удобрений. – 1974. – Вып. 4. – С. 118 – 122. 4. Мищенко К.П. Вопросы термо-

динамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.П. Полторацкий. – Л.: Химия, 1968. – 167 с. 5. Сахиев М. Давление паров над растворами системы HNO_3 – H_3PO_4 –HF– H_2O при 40 °C и 60 °C / [М. Сахиев, Б.А. Дмитревский, Б.А. Копылев, М.Е. Позин] // Технология минеральных удобрений. – 1974. – Вып. 4. – С. 122–126. 6. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с. 7 Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 52 с. 8. Рамм В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с. 9. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.Н. Носков. – Л.: Госхимиздат, 1961. – 574 с. 10. Пономарев В.А. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из многокомпонентных смесей на основе концентрированной HNO_3 / В.А. Пономарев, Г.И. Гринь // Научная дискуссия: вопросы технических наук: II Междунар. заоч. науч.-практ. конф., 12 сент. 2012 г.: тезисы докл. – М, 2012. – С. 73–79 11. Созонтов В.И. Технология утилизации меланжей / В.И. Созонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – 176 с. 12. Казаков В.В. Кінетика виділення фтороводню з водних розчинів азотної кислоти / В.В. Казаков, Г.І. Гринь, В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1.– С. 51–53.

Поступила в редколлегию 12.11.2012

УДК 661.56

Изучение технологических параметров процесса извлечения фтористого водорода из растворов HNO_3 – N_2O_4 – H_2O – HF – H_3PO_4 методом отдувки / Г.И. ГРИНЬ, В.А. ПОНОМАРЕВ, А.Я. ЛОБОЙКО, Н.В. КОШОВЕЦ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 81–87. – Бібліогр.: 12 назв.

У статті розглянуто процес вилучення фтористого водню методом отдувки повітрям з системи HNO_3 – N_2O_4 – H_2O –HF– H_3PO_4 . Розглянута залежність ступеня вилучення від ряду технологічних параметрів (лінійній швидкості потоку, концентрації кислоти, густини зрошування, числа одиниць перенесення і т. д.)

Ключові слова: нітратна кислота, утилізація, фтористий водень, оксиди азоту, виділення

In the article the process of extraction a fтороводорода method is considered by otduvki air from the system of HNO_3 – N_2O_4 – H_2O –HF– H_3PO_4 . Dependence of degree of extraction from the row of technological parameters is considered (to the linear flowrate, concentration of acid, closeness of irrigation, number of units of transfer and t. of d.)

Keywords: hydrogen nitrate, utilization, hydrogen fluoride, nitrogen oxides, excrete

А.И. ПОСТОРОНКО, канд. техн. наук, доц., УИПА, Славянск,
О.П. ЛЕДЕНЁВА, ст. препод., УИПА, Славянск

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИИ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

В статье рассматривается влияние широкого ассортимента солей четвертичных аммониевых оснований на устойчивость суспензии карбонатного шлама производства гидроксида натрия известковым способом. Ряд солей рекомендовано для промышленного внедрения в производство.

Ключевые слова: гидроксид натрия, известковый способ, каустификация, карбонатный шлам, устойчивость, органические добавки.

В производстве гидроксида натрия известковым способом наиболее сложным процессом является разделение суспензии карбоната кальция в отделении каустификации.

Скорость осаждения углекислого кальция в концентрированном растворе гидроксида натрия изменяется в широких пределах в зависимости от множества факторов: химического состава и физической структуры сырья, температуры обжига мела для приготовления известкового молока, условий гашения извести [1].

Увеличение скорости разделения суспензий возможно за счёт укрупнения частиц осаждаемого карбоната кальция путём использования модификаторов его кристаллизации, однако в сильно концентрированных растворах щёлочи не всегда они дают положительный эффект.

В химической промышленности для разделения различных производственных суспензий используют коагулянты и флокулянты, но успех их использования в каком-либо процессе не гарантирует их универсальности. Адсорбционная флокулирующая способность вводимого флокулянта зависит от заряда дисперсной фазы, который, в свою очередь зависит от способа ведения процесса, дисперсной среды и т.д. [2].

Ранее [3, 4] было изучено влияние полиэтиленоксидов и некоторых солей четвертичных аммониевых оснований на устойчивость и скорость седиментации суспензии карбонатного шлама в зависимости от различных факторов. Исследования показали, что скорость разделения суспензии недостаточно высокая, поэтому поиск более эффективных флокулянтов для реше-

© А.И. Посторонко, О.П. Леденёва, 2012

ния исследуемой проблемы является актуальной задачей.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований влияния более широкого ассортимента солей четвертичных аммониевых оснований на устойчивость суспензии карбонатного шлама производства гидроксида натрия известковым способом.

В таблице приведен перечень солей, которые использовались при исследовании в лабораторных условиях.

Таблица – Наименование солей четвертичных аммониевых оснований

№ п/п	Наименование	Молекулярная масса	Сокращённые названия
1	Диметилдиаллиламмоний хлорид	161,5	ДМДАХ
2	Диэтилдиаллиламмоний хлорид	189,5	ДЭМПАХ
3	Диметилаллилбензиламмоний хлорид	211,5	ДМАБАХ
4	Диэтилаллилбензиламмоний хлорид	239,5	ДЭАБАХ
5	Диметилметилаллилбензиламмоний хлорид	225,5	ДММБАХ
6	Диэтилметилаллилбензиламмоний хлорид	253,5	ДЭМБАХ
7	Диметилбензилфениламмоний хлорид	247,8	ДБФАХ
8	Диметилэтилцетиламмоний хлорид	336,0	ДМЕЦАХ
9	Гексадецилдиметилбензиламмоний хлорид	396,1	ГДДБАХ
10	Оксидецилметилбензиламмоний хлорид	313,9	ОДМБАХ
11	Октацецилметилбензиламмоний хлорид	424,8	ОДДМАХ

Эксперимент проводили по следующей методике: в каустифицированную суспензию при температуре 98 °С вводили добавки определённой концентрации.

Полученную смесь перемешивали в течении 10 минут, а затем отбирали пробу и переносили в мерный цилиндр объёмом на 250 мм для наблюдения скорости разделения суспензии.

Контрольный опыт добавку не содержал. Полученные результаты исследований представлены на рис. 1 и рис. 2. Исследования показали, что большое значение для процессов разделения каустифицированной суспензии имеет концентрация дисперсной фазы $C_{д.ф.}$.

В исследованиях $C_{д.ф.}$ составляла 20, 30 и 40 г/100 мл раствора.

Предварительными опытами установлено, что наиболее эффективными добавками являются ОДДМАХ, ГДДБАХ, ТДДБАХ (рис. 2).

При их использовании в качестве флокулянта высокая скорость разделения суспензии наблюдалась при концентрации добавки 0,02 масс. %.

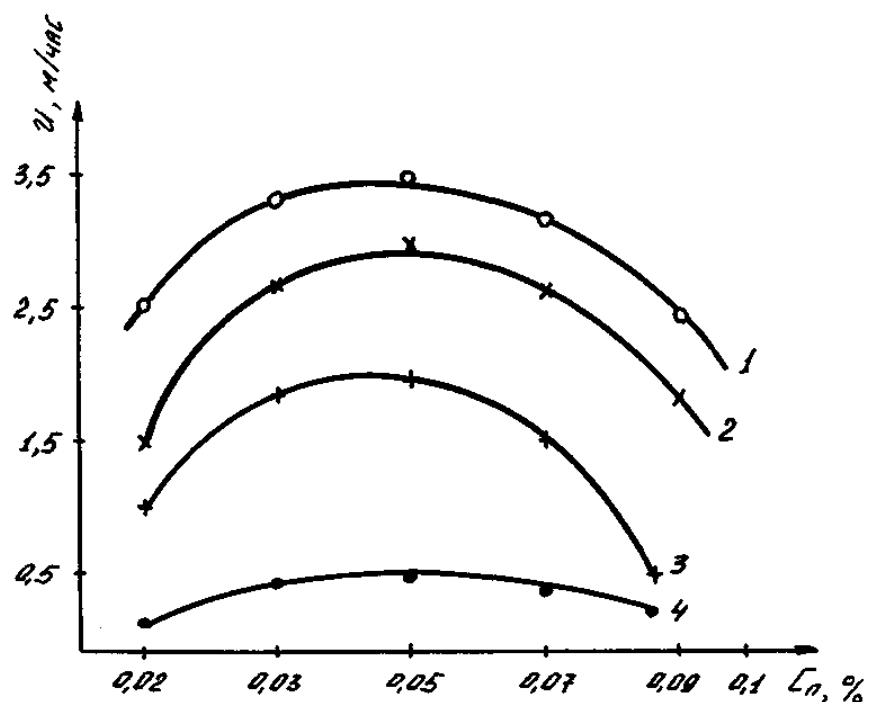


Рис. 1 – Влияние концентрации дисперсной фазы на скорость седиментации суспензий в присутствии ОДДБАХ: C_n – концентрация добавки, %; $C_{д.ф.}$ (г/100 мл): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40.

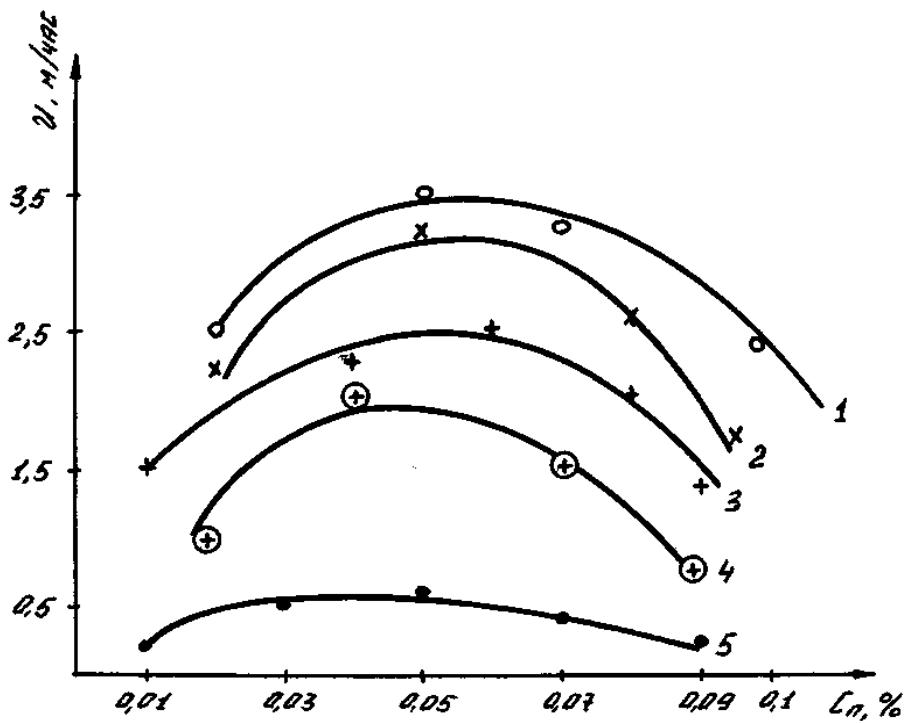


Рис. 2 – Влияние различных солей четвертичных аммониевых оснований на скорость разделения суспензии: C_n – концентрация добавки, %; соли: 1 – ОДДМАХ; 2 – ГДДБАХ; 3 – ТДДБАХ; 4 – ДМЭЦАХ; 5 – без добавки.

Чем ниже концентрация дисперсной фазы, тем быстрее скорость разделения суспензии.

Установлено, что в пределах концентрации добавки 0,02 – 0,08 масс. % эффективность их применения высокая.

Повышение концентрации добавки больше 0,08 масс. % экономически не целесообразно. Длительное перемешивание суспензии после внесения добавки приводит к разрушению флокул и повышению устойчивости суспензии.

Большое влияние на устойчивость суспензии карбонатного шлама каустификации оказывает продолжительность контактирования твёрдой фазы суспензии с добавкой солей четвертичных аммониевых оснований.

Увеличение времени взаимодействия суспензии с добавками повышает устойчивость суспензии, так как образовавшиеся вначале процесса флокулы разрушаются и система становится значительно устойчивее. Перемешивание суспензии с добавкой до 10 минут позволяет получить систему менее стабильную, что приводит к быстрому разделению карбонатной суспензии.

Существенную роль на устойчивость суспензии оказывает способ ввода добавки. Если добавку вводить в содовый раствор перед каустификацией или в два приёма после каустификации система становится менее устойчивой и увеличивается скорость разделения суспензии.

Оказывает большое влияние и концентрация гидроксида натрия. Чем выше концентрация NaOH, тем более устойчивая система разделения CaCO₃.

Поэтому целесообразно добавку солей использовать при концентрации 100 – 120 г/л NaOH, что соответствует производственным концентрациям.

Таким образом, экспериментальным путём установлена возможность интенсификации процесса разделения суспензии карбонатного шлама в присутствии добавок при производстве NaOH известковым способом, которые можно рекомендовать для внедрения в производство.

Список литературы: 1. Зеликин М.Б. Производство каустической соды химическими способами / М.Б. Зеликин. – М.: Госхимиздат, 1961. – 231 с. 2. Габриелова Л.И. Синтетические высокомолекулярные флокулянты как осветители суспензий и ускорители фильтрации / Л.И. Габриелова. – М.: Цинтиувстлет, 1962. – 39 с. 3. Семенцева И.М. Изучение устойчивости суспензий карбонатного шлама в присутствии добавок полиэтиленоксидов / [И.М. Семенцева, А.А. Баран, А.И. Посторонко, О.Д. Куриленко] // Украинский химический журнал. – 1973. – № 8. – С. 785 – 789. 4. Посторонко А.И. Изучение устойчивости суспензии карбонатного шлама в присутствии добавок некоторых солей четвертичных аммониевых оснований / А.И. Посторонко, В.С. Ривный // Журнал прикладной химии. – 1977. – № 1. – С. 164 – 166.

Исследование устойчивости суспензии карбонатного шлама в производстве гидроксида натрия / А.И. ПОСТОРОНКО, О.П. ЛЕДЕНЁВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 88 – 92. – Бібліогр.: 4 назв.

В статті розглядається вплив широкого асортименту солей четвертинних амонієвих основ на стійкість суспензії карбонатного шламу виробництва гідроксиду натрію вапняним способом. Ряд солей рекомендовано для промислового впровадження у виробництво.

Ключові слова: гідроксид натрію, вапняний спосіб, каустифікація, карбонатний шлам, стійкість, органічні добавки.

In the article the influence of wide assortment of salts of the quaternary ammonium basing is examined on the stability of suspension of the carbonate production of sodium hydroxide sludge with lime way. Some salt is recommended for industrial application in industry.

Keywords: hydroxide sodium, lime way, caustification, carbonate waste, steadiness, organic additions.

Т.А. РОИК, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПИ»,
Д.Б. ГЛУШКОВА, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков,
В.П. ТАРАБАНОВА, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ДЕТАЛЕЙ

Предложен оптимальный химический состав стали, которая обеспечивает высокую твердость и износостойкость деталей скребкового конвейера.

Ключевые слова: износ абразивный, твердость, износостойкость, легирование, микролегирование

Потребность в неуклонном росте добычи угля, облегчении условий работы в шахтах и повышении техники безопасности предъявляют высокие требования к горношахтному оборудованию и, в частности, к скребковому конвейеру, являющемуся одним из основных подъемно-транспортных элементов механизированного комплекса.

Анализ опыта эксплуатации этого оборудования показал, что причиной выхода из строя является изнашивание сопряженных узлов, коррозия, уста-

лость, которые вызваны воздействием абразивных масс угля и горной породы, а также высокими динамическими нагрузками.

Анализ условий работы наиболее изнашиваемых деталей скребковых конвейеров показывает, что условия трения и процессы износа можно разделить на три группы:

- абразивный (чисто механический);
- термомеханический;
- коррозионно-механический [1].

Такое разделение взаимодействия трущихся поверхностей не отражает полностью явлений, происходящих при износе деталей скребковых конвейеров.

При исследовании поверхности изношенных решетаков и других деталей скребкового конвейера можно сделать вывод, что решетаки и, в особенности, днища в процессе эксплуатации подвергаются в большей степени абразивному износу. С этой точки зрения трущиеся материалы должны быть по возможности более твердыми.

При взаимодействии решетчатого става с угольной массой имеет место абразивный износ с многократной пластической деформацией поверхности, в результате чего наблюдается усталостное разрушение.

В решетаках изнашиваются главным образом днища, боковины, места контакта с ними тягового органа. С наибольшей интенсивностью износ протекает на участкахстыковки решетаков. На рис. 1 представлен поверхностный рабочий цикл после эксплуатации.



Рис. 1 – Характер повреждений рабочих поверхностей днища после эксплуатации

Одним из факторов, уменьшающих интенсивность изнашивания, является увеличение твердости поверхностных слоев звеньев цепей до величин,

превышающих твердость элементов, входящих в образовавшуюся прослойку горной породы [2].

Анализируя данные о применяемых материалах для изготовления деталей скребковых конвейеров и возможностях повышения их долговечности, можно отметить, что до настоящего времени не было оптимального решения этого вопроса.

Исходя из условий работы деталей скребкового конвейера, при выборе материала для их изготовления надо учитывать влияние химического состава на твердость и износостойкость последних.

При абразивном износе основным элементом, определяющим износостойкость, является углерод.

Введение же в сталь легирующих элементов (хрома, кремния, вольфрама) в небольших количествах (1...2 %) незначительно повышает износостойкость при содержании углерода 0,6...0,7 %. Это связано с тем, что углерод в таком количестве обеспечивает высокую твердость и без дополнительного легирования.

Однако, учитывая необходимость применения сварки при изготовлении решетаков, содержание углерода в стали не должно превышать 0,3...0,35 %, а легирование должно осуществляться комплексно элементами, повышающими прочность и износостойкость, но не оказывающими отрицательного влияния на свариваемость.

Избыточное легирование может быть не только бесполезным, но и даже вредным, поскольку увеличивает общую хрупкость стали и снижает способность стали к деформации изнашиваемых микрообъемов. А в условиях абразивного изнашивания поверхностные слои деталей претерпевают интенсивную пластическую деформацию, что вызывает нарушение сплошности и поверхность трения приходит в состояние предразрушения.

Поэтому для таких деталей важным является не только их твердость, но и высокий запас пластичности, что задерживает образование микроскопических трещин.

Особо стоит остановиться на влиянии бора. Введение бора в сталь позволяет получить после термической обработки высокую твердость на большой глубине в сравнительно массивных изделиях, какими являются боковины решетаков угольного скребкового конвейера.

Увеличение прокаливаемости сталей, содержащих бор, приводит к снижению критической скорости закалки. Положительное влияние бора на

прочностные характеристики сказывается при малых концентрациях бора.

Как показывает опыт отечественного и зарубежного производства для деталей шахтного оборудования, чаще всего используются следующие износостойкие стали: 45Г2, 15ХСНД, 35, 30Г, A335/A335 M grade P22 (ASTM, США), 25ХГСР.

В данной работе материалом исследования были стали 30Г, 25ХГСР и A335/A335M.

Исходя из реальных условий работы деталей сопряжения «днище-звено тяговой цепи» шахтного скребкового конвейера, сравнительные испытания сталей на стойкость проводили по схеме «колодка-диск» на лабораторном стенде СМЦ-2.

Исследовалась износостойкость сталей 30Г, 25ХГСР и A335/A335M в паре трения со сталью 35ХГСА.

Исследуемые стали имели разную структуру после одинаковой скорости охлаждения из аустенитного состояния: сталь 30Г – феррито-перлитную, сталь A335/A335M – сорбита-троститную, сталь 25ХГСР – троститную, что обусловило их различие в твердости.

На рис. 2 приведены гистограммы твердости указанных сталей.

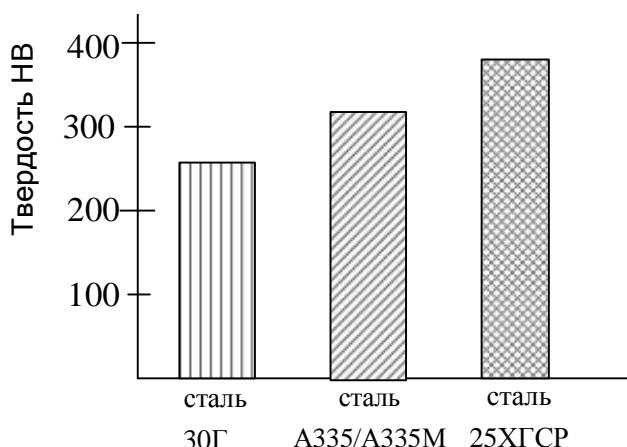


Рис. 2 – Гистограммы твердости исследуемых сталей

По каждому варианту сопряженных материалов испытывали четыре пары трения «колодка-диск».

Так как износостойкость материалов сопряжения оценивалась по потере массы (ΔP , г) образцов, то их взвешивание производили до начала испытания и через каждые 6 часов испытания, что позволило наблюдать динамику процесса изнашивания.

Усредненные результаты (четырехкратные испытания) величины потери

массы опытных колодок свидетельствуют, что максимальную износостойкость обнаруживает сталь 25ХГСР, химический состав которой приведен в таблице.

Таблица – Химический состав стали 25ХГСР

Содержание элементов, %					
C	Si	Mn	Cr	B	Fe
0,25	0,60	0,95	0,50	0,001	остальное

За 36 часов испытаний в паре с контртелом из стали 35ХГСА при одинаковом нагрузочно-скоростном режиме износ колодки из стали 25ХГСР составил 0,2439 г. Сталь А335/A335 M, а в особенности сталь 30Г, обладают в идентичных условиях значительно более низкой износостойкостью, и абсолютная потеря массы изготовленных из них колодок составляет, соответственно, 0,4086 и 0,7022 г. На рис. 3 приведены гистограммы износа указанных сталей за 36 часов испытаний.

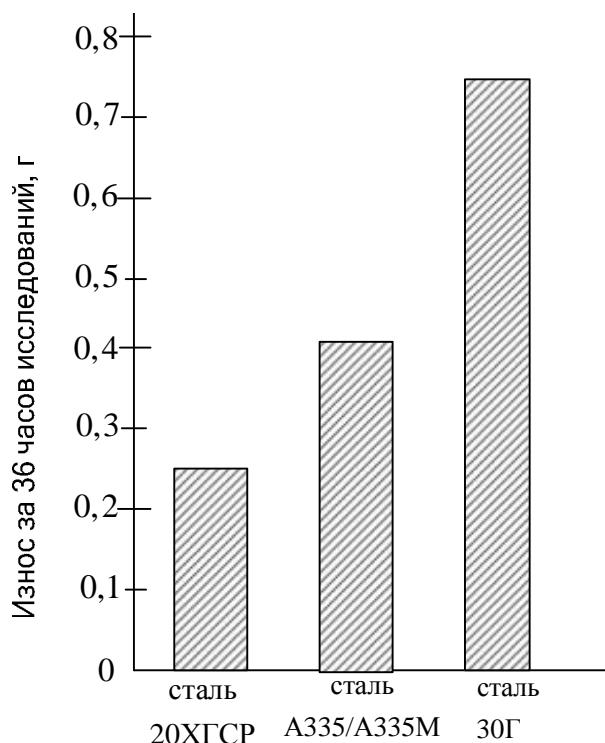


Рис. 3 – Гистограммы износа сталей после 36 часов испытаний

Такая разница в величинах в величинах износа сравниваемых сталей связана с химическим составом стали 25ХГСР, а именно с оптимальным содержанием углерода и легирующих элементов и, прежде всего, с наличием бора.

Высокая эффективность микролегирования бором связана с тем, что бор коагулирует субмикроскопические частицы нитрида алюминия, которые могут быть причиной зарождения трещин, а также способствуют образованию достаточно твердой структуры.

Выводы

1. Проведенные сравнительные испытания на износостойкость сталей 30Г, А335/A335 М, 25ХГСР показали, что наименьший износ имеет сталь 25ХГСР.

2. Износ стали 25ХГСР за 36 часов испытаний в 3 раза меньше, чем стали 30Г и в 17 раз меньше, чем стали А335/A335 М.

3. После одинаковой скорости охлаждения из аустенитного состояния сталь 25ХГСР имеет твердость в 1,8 раза больше, чем сталь 30Г и в 1,3 больше, чем сталь А335/A335М.

4. Высокая твердость и износостойкость стали 25ХГСР по сравнению со сталью 30Г и А335/A335 М связана с химическим составом стали, а именно с наличием хрома, марганца, кремния. Особую роль в повышении износостойкости твердости играет бор.

Список литературы: 1. Тененбаум М.М. Основные виды разрушения деталей угольных машин / М.М. Тененбаум. – М.: Углетехиздат. – 1990. – 90 с. 2. Файнлейб А.М. Влияние твердости деталей на абразивную износостойкость сопряжения / А.М. Файнлейб // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1997. – № 4. – С. – 64 – 65.

Поступила в редакцию 10.11.12

УДК 669.17

Влияние химического состава на твердость и износостойкость деталей / Т.А. РОЙК, Д.Б. ГЛУШКОВА, В.П. ТАРАБАНОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 92 – 97. – Бібліогр.: 2 назв.

Запропоновано оптимальний хімічний склад сталі, що забезпечує високу твердість і зносостійкість деталей скребкового конвеєра.

Ключові слова: знос абразивний, твердість, зносостійкість, легування, мікролегування.

It is proposed the optimum chemical composition of steel, which secures high hardness and wear resistance of details of scraper conveyer.

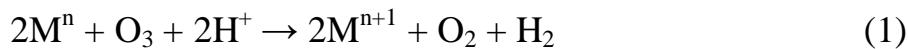
Key words: a wear an abrasive, hardness, wearproof, alloying, mikrolegirovanie.

Н.Ф. ТЮПАЛО, д-р хим. наук, проф., ТИ ВНУ им. В. Даля,
И.Н. ШАПОВАЛОВА, канд. техн. наук, ТИ ВНУ им. В. Даля,
В.В. БОНДАРЬ, инж., ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

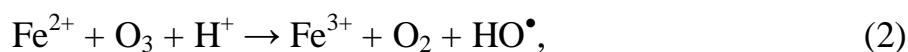
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ОЗОНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

В статье на примере стехиометрический исследований окисления ионов феррума (II) озоном рассмотрен механизм реакций озона с металлами переменной валентности. Показано, что окисление происходит за двухэлектронным механизмом, который включает нуклеофильное замещение лигандов на озон со следующим переходом двух электронов от иона металла к озону.

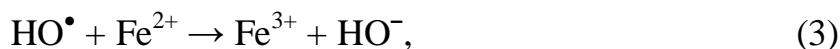
В реакциях одноэлектронного окисления металлов переменной валентности (МПВ) озон расходуется по стехиометрическому уравнению:



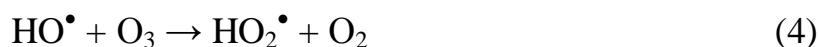
Стехиометрия соблюдается при окислении озоном Fe^{2+} , Ce^{3+} , Co^{2+} и других металлов M^n . Однако, как показано в [1, 2], при сопоставимых концентрациях Fe^{2+} и озона в растворе стехиометрия озона не соответствует уравнению (1) и повышается с увеличением в растворе соотношения концентрации озона и металла (рис. 1). Этот эффект хорошо объясняется в рамках одноэлектронного механизма окисления, учитывающего образование HO^\bullet -радикалов:



которые в этой системе могут расходоваться не только по реакции с Fe^{2+} :



но и вызывать цепной распад озона:



© Н.Ф. Тюпalo, И.Н. Шаповалова, В.В. Бондарь, 2012

На рис. 1 приведены взятые нами из [1, 2] зависимости стехиометрического коэффициента озона в реакции с Fe^{2+} от концентрации реагирующих компонентов в 0,1N серной кислоте, которые в области концентраций $[\text{Fe}^{2+}]_0 < 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л хорошо отвечают приведенному механизму (реакции 2 – 5).

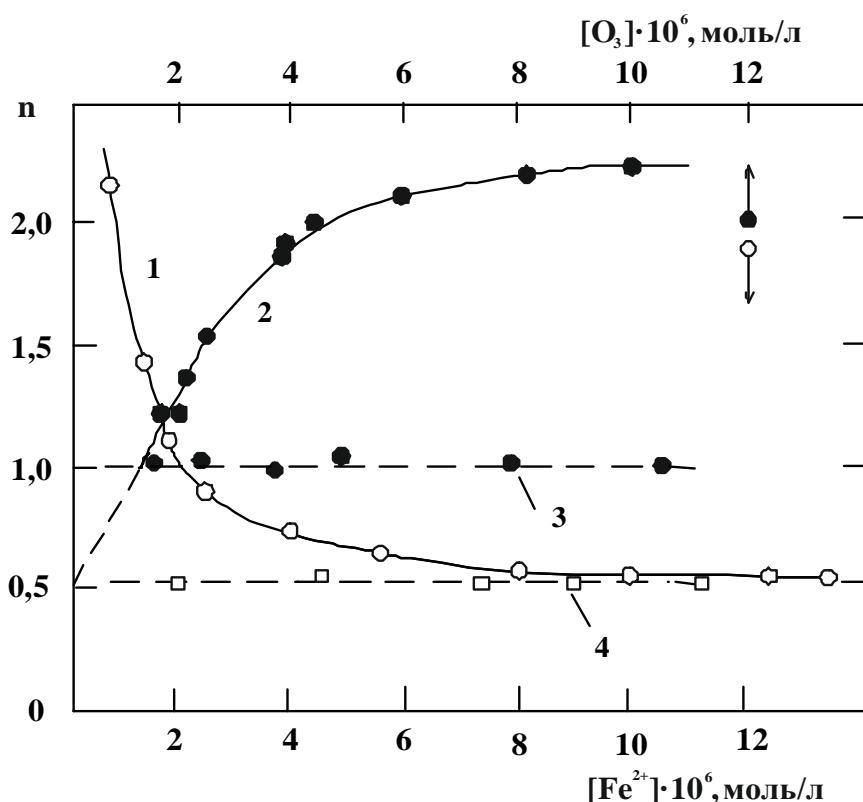


Рис. 1 – Зависимость стехиометрического коэффициента озона n от концентрации Fe^{2+} (1) и озона (2). $T = 298 \text{ K}$; $V_{\text{ж}} = 0,3 \text{ л}$; скорость газового потока $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, $[\text{БИА}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в серии 1 и 3 – $[\text{O}_3]_0 = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в серии 2 и 3 – $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в серии 3 – в присутствии бензимидазола (ловушек HO^{\bullet}); в серии 4 – $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Вместе с тем, какая бы ни была начальная концентрация $[\text{Fe}^{2+}]_0$ в конце окисления за счет его расходования всегда должны создаваться условия, когда концентрации озона и железа в растворе становятся сопоставимыми, что должно приводить к увеличению стехиометрии по озону. Однако, в данных других авторов [3, 4 – 8] и при окислении других металлов увеличение стехиометрии озона не отмечалось.

Эти данные позволяют предположить, что окисление МПВ не всегда должно сопровождаться образованием HO^{\bullet} -радикалов или, если они и образуются, то не оказывают влияния на макрокинетические результаты.

Этот эффект может быть связан с тем, что в водных и воднокислотных растворах металлы находятся в виде ди- и полиядерных гидроксокомплексов или с мостиковыми, например, сульфатными (в сернокислотных растворах) лигандами. В связи с этим стехиометрическое изучение реакций озона с ионами МПВ по-прежнему является актуальным.

Учитывая склонность ионов Fe^{2+} в водных растворах образовывать ди- и полиядерные гидроксокомплексы, в настоящей работе нами изучено влияние pH среды на стехиометрию реакции озона с Fe^{2+} .

Экспериментальная часть. Исследование проводили в реакторе с турбинной мешалкой на лабораторной установке, описанной в [9]. В реактор загружали 100 мл фосфатного буферного раствора, точную навеску сульфата железа (II) и при 25 °C подавали озONO-воздушную смесь. За реакцией следили спектрофотометрически по изменению концентрации озона на выходе из реактора [10].

Результаты и обсуждения. В опытах pH изменяется от 0 до 12, концентрации озона и Fe^{2+} в растворе были сопоставимыми (рис. 2), причем в выбранной области концентраций Fe^{2+} осаждение гидроксидов железа за время проведения опыта не наблюдалось.

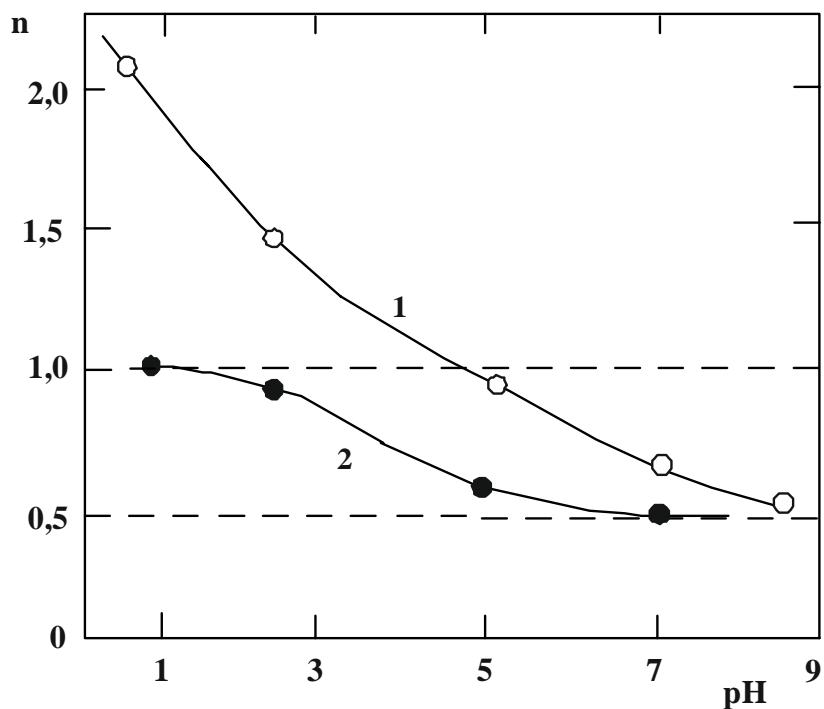


Рис. 2 – Влияние pH среды на стехиометрический коэффициент озона в реакции с Fe^{2+} . $T = 298 \text{ K}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$; $[\text{O}_3] = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$; 1 – при различных pH; 2 – то же, но в присутствии ингибитора – циклогексанола ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$).

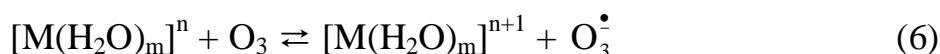
Опыты проводились без и с ловушками HO^\bullet -радикалов (бензимидазол или циклогексанол).

Результаты приведены на рис. 2, из которого видно, что с повышением pH среды без и с ингибитором стехиометрический коэффициент приближается к теоретическому и становится равным 0,5 в присутствии ингибитора при pH7, а без ингибитора – при pH9.

Эти данные свидетельствуют о том, что реакция озона с ионами МПВ в ассоциированном состоянии может протекать без образования гидроксильных радикалов.

Однако, неясным представляется механизм начальных актов реакции озона с ионами металлов.

Никитина с сотрудниками [11] считали, что окисление протекает с внешнесферным переносом электрона от иона металла к озону через координационную сферу, т.е.:

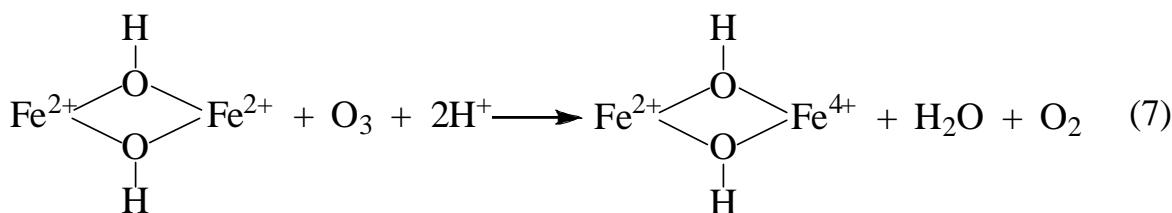


Однако, для многих металлов этот механизм маловероятен вследствие термодинамических ограничений, т.к. потенциал одноэлектронного восстановления озона (1,2 В [12]) ниже чем потенциал перехода, например, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (1,58 В [13]).

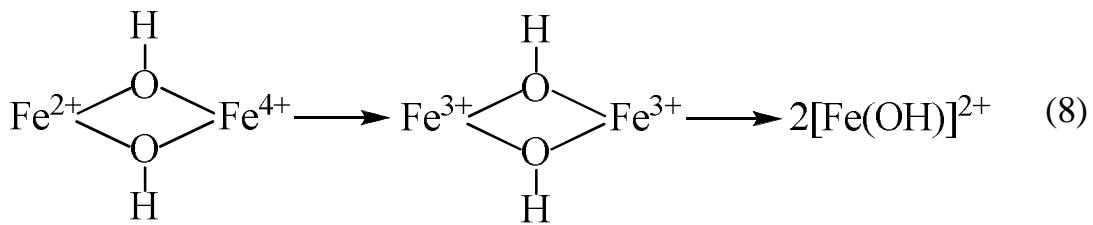
По нашему мнению более предпочтительным является механизм, включающий стадию двухэлектронного окисления.

Эта идея впервые была высказана Хэмилтоном и сотрудниками [14], которые предположили, что образование детектированного ими димерного комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$ может быть обусловлено двухэлектронным окислением одного из атомов железа до Fe^{4+} :

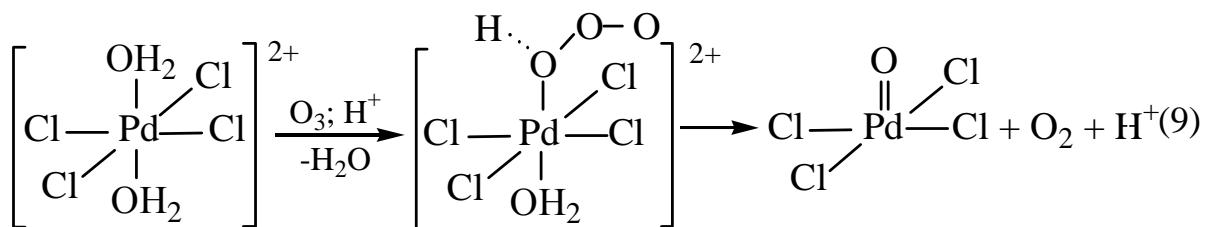
Из схемы вытекает, что вследствие именно двухэлектронного окисления образование HO^\bullet -радикалов в этой системе не наблюдается:



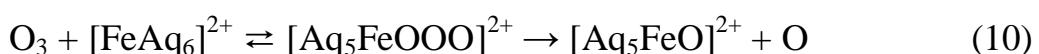
с последующим внутрикомплексным диспропорционированием:



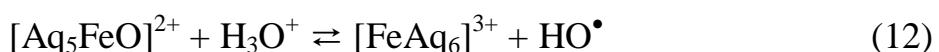
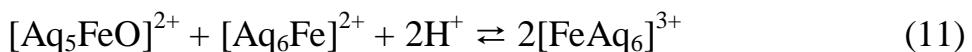
Достаточно строгие экспериментальные аргументы в пользу двухэлектронного механизма были описаны также Замащиковым и сотрудниками при озонировании хлоридных комплексов палладия (II) в системе Pd^{2+} – HCl – HClO_4 [15]. Здесь, предполагается, что первой стадией окисления является вхождение озона в координационную сферу металла, т.е. замещение аквалиганда на озон с последующим распадом комплекса озон-палладий и перестройкой координационной оболочки:



Мы считаем, что одним из непротиворечивых объяснений данных Хэмилтона [14], Замащикова [15] и Тюпalo [16, 17] является схема механизма, которая включает на первом этапе нуклеофильное замещение аква- (или других) лигандов на озон с образованием комплекса озон-металл с последующим внутрисферным переносом двух электронов и образованием комплексов, в которых степень окисления металла на две единицы больше (например, в случае озонирования $[\text{PdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – $[\text{Cl}_4\text{PdO}]$ или $[\text{FeAq}_6]^{2+}$ – ферил-иона $[\text{Aq}_5\text{FeO}]^{2+}$):



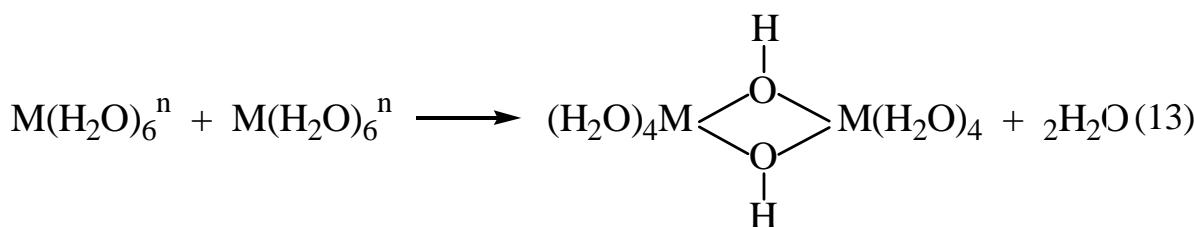
Учитывая, что ОВП одноэлектронного восстановления ферил-иона по данным Коппенола составляет 2В [12], он может быстро восстанавливаться по реакции Fe^{2+} , или генерировать свободные радикалы:



HO^\bullet -радикалы далее, в зависимости от соотношения $[\text{O}_3]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$, могут окислять Fe^{2+} или вызывать цепной распад озона, как это показано выше.

С кинетической точки зрения реакция (11) должна включать предварительную стадию ассоциации (димеризации) комплексов $[\text{FeAq}_6]^{2+}$ и $[\text{Aq}_5\text{FeO}]^{2+}$, что в области низких концентраций Fe^{2+} в растворе маловероятно. Поэтому в этой области концентраций преобладающей реакцией может быть реакция (12), инициирующая, как показано выше, цепной распад озона.

Полученные данные позволяют предположить, что аквакомплексы всех МПВ при концентрациях более $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ образуют, как минимум, биядерные (димерные) комплексы (13), которые кроме аквалигандов могут включать также гидроксомостики по типу (13):



а с повышением кислотности среды, например, комплексы с сульфатными мостиковыми лигандами (14) следующего строения:



Возможность образования в растворах комплексов такого типа показана нами ранее методами квантовой химии [18].

Выводы.

На основании литературных данных и результатов исследования влияния pH среды на стехиометрию озона в его реакции с комплексами Fe^{2+} предложен двухэлектронный механизм окисления МПВ озоном, включающий нуклеофильное замещение лигандов на озон с последующим переходом двух электронов от иона металла к озону.

Список литературы: 1. Тюпalo Н.Ф. Исследование окисления железа (II) озоном / Н.Ф. Тюпalo // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 256, № 4. – С. 894 – 896. 2. Тюпalo Н.Ф. Исследование реакций озона с ионами железа (II) в водных растворах / Н.Ф. Тюпalo, Ю.А. Днепровский // Журн. неорг. хим. – 1981. – Т. 26. – № 3. – С. 664 – 667. 3. Griffith W.P. Ozonolysis in coordination chemistry and catalysis: recent advances / W.P. Griffith // Coord. Chem. Rev. – 2001. – Р. 259 – 281. 4. Ксенофонтова М.М. Окисление лигнинов озоном в присутствии ионов переходных металлов и перекиси водорода: дис.

... кандидата хим. наук: 02.00.15 / *Марина Михайловна Ксенофонтова*. – М., 2003. – 123 с. **5.** *Бенько Е.М.* Кинетика окисления ионов железа (II) озоном в водных растворах / *Е.М. Бенько, М.Н. Бокова, А.Н. Митрофанова* // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 8. – С. 1531 – 1533. **6.** *Бенько Е.М.* Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в присутствии ионов Fe (III) / *Е.М. Бенько, А.В. Муковня, В.В. Лунин* // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 5. – С. 815 – 819. **7.** *Митрофанова А.Н.* Озонирование модельных соединений лигнина в водных растворах, катализируемое ионами Mn (II) / *А.Н. Митрофанова, А.Г. Худошин, В.В. Лунин* // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1263 – 1268. **8.** *Ksenofontova M.M.* Ligninsulfonate ozonation in the presence of transition metal ions / *M.M. Ksenofontova, A.N. Mitrofanova, N.A. Mamleeva* // Ozone: Science & Engineering. – 2010. – Vol. 25, № 6. – P. 505 – 512. **9.** *Тюпalo Н.Ф.* Реакции гетаренов с озоном (синтезы в ряду азинов и азолов, влияние растворителей и катализ). дис. ... доктора хим. наук: 02.00.15 / Николай Федорович Тюпalo. – М., 1987. – 360 с. **10.** *Тюпalo Н.Ф.* Определение марганца и хрома различной валентности при каталитическом окислении хрома (III) озоном / [Н.Ф. Тюпalo, В.А. Якоби, В.Н. Бернашевский, В.С. Денищенко] // Заводская лабор. – 1977. – Т.43, № 4. – С. 424 – 426. **11.** *Никитина Г.П.* Кинетика окисления четырехвалентного рутения озоном в растворах серной кислоты / *Г.П. Никитина, Ю.Е. Иванов, В.П. Егорова* // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 4. – С. 873 – 878. **12.** *Koppenol W.H.* The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO^{2+}) / *W.H. Koppenol, J.F. Lieberman* // J. Phys. Chem. – 1984. – Vol. 88, № 1. – P. 99 – 101. **13.** *Артеменко А.И.* Справочное руководство по химии / *А.И. Артеменко, В.А. Малеванный*. – М.: Высшая школа, 1990. – 303 с. **14.** *Conocchioli T.J.* The formation of iron (IV) in the oxidation of iron (II) / *T.J. Conocchioli, E.J. Hamilton, N. Sutin* // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87, № 4. – P. 926 – 927. **15.** *Замащиков В.В.* Кинетика и механизм окисления озоном хлоридных комплексов палладия (II) в водных растворах / *В.В. Замащиков, О.Н. Прядко* // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 371 – 376. **16.** *Тюпalo Н.Ф.* О механизме реакций озона с соединениями металлов переменной валентности / *Н.Ф. Тюпalo, О.И. Колбасина* // Вісник Східноукр. держ. ун-ту. – 1999. – № 4 (20). – С. 31 – 36. **17.** *Захаров И.И.* Неэмпирические расчеты взаимодействия аквакомплекса Fe^{2+} с молекулярным озоном / *И.И. Захаров, О.И. Колбасина, Т.Н. Семенюк* // Журн. структ. химии. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 32 – 39. **18.** *Бондар В.В.* Квантово-хімічне трактування можливості утворення біядерного аквакомплексу у водних розчинах сульфатної кислоти / *В.В. Бондар, О.І. Захарова, Ю.Б. Висоцький* // Укр. хім. журнал. – 2009. – Т. 75, № 10. – С. 90 – 94.

Поступила в редколлегию 18.06.12

УДК 546.214:546.302

О механизме реакций озона с ионами металлов переменной валентности / Н.Ф. ТЮПАЛО, И.Н. ШАПОВАЛОВА, В.В. БОНДАРЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 105. – Біблиогр.: 18 назв.

У статті на прикладі стехіометричний дослідженій окислення іонів феруму (II) озоном розглянуто механізм реакцій озона з металами змінної валентності. Показано, що окислення перебігає за двохелектронним механізмом, який включає нуклеофільне заміщення лігандів на озон з наступним переходом двох електронів від іона метала до озону.

The mechanism of ozone reactions with transition metals was investigated in this paper on the example of stoichiometric investigations of the ions iron (II) oxidation by ozone. It was shown that the oxidation pro-

ceeds by two-electron mechanism that involves nucleophilic substitution of ligands for ozone and moving two electrons from the metal ion to ozone.

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, вед. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,

А.Е. ВАСЮКОВ, д-р хим. наук, проф., НУГОУ, Харьков,

Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник., УкрНИИЭП,
Харьков,

В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник., УкрНИИЭП,
Харьков,

А.М. КАСИМОВ, д-р техн. наук, зав. лабораторией, УкрНИИЭП,
Харьков,

А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, ст. науч. сотрудник., УкрНИИЭП, Харьков,

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ "ХПИ"

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА

Исследован "теплостойкий наполнитель «Премикс»" (ТНП), ввезенный из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, задекларированной как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Изучен состав водной вытяжки ТНП, поступление которой может нарушить нормативы качества воды поверхностных водных объектов рыбохозяйственного и коммунально-бытового водопользования. Попадание ТНП в грунт создает риск отдаленных во времени локальных превышений ПДК химических веществ. Пылевая фракция ТНП содержит асбестоформы и может оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных пунктов. ТНП классифицируется европейским кодом EWC 16-03-03*.

Ключевые слова : ввоз отходов, промышленные отходы, экологическое воздействие.

Общая задача исследования и ее актуальность. В данной работе рассматривается экологическая часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача исследования указана в [1].

Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы. Соответствующая информация приведена в [1 – 5]. Там же описан объект и предыдущие части исследований, в которых изучались: физические, дисперсные, морфометрические, химические характеристики ТНП как сыпучей смеси твердых веществ; включения специфических веществ (абразивов и др.); наличие некоторых технологических признаков (следов механической обработки на частицах, связанных композиций разнородных частиц и др.); кластеризация проб по содержанию черных и цветных металлов и технологическая пригодность ТНП для изготовления тормозных колодок легковых автомобилей. Сделан вывод о принадлежности значительной части массы ТНП к отходам производства изделий из фенопластов, отходам процессов шлифования и вторичному сырью.

Цель и задачи исследования. К основным целям данной работы относятся: изучение свойств ТНП, как возможного источника вредного влияния на объекты окружающей природной среды; оценка потенциальной экологической опасности ТНП в местах его временного хранения. Для этого решаются следующие задачи: изучение состава и свойств водной вытяжки проб ТНП; определение экологически опасных включений в ТНП и его принадлежности к опасным отходам; категоризация ТНП как отходов.

Объект и предмет исследования. Предположительно достоверные (и подлежащие верификации в данном комплексе исследований) источники происхождения ТНП и его производственного назначения приведены в [1 – 2]. Пробы ТНП отбирались в местах временного хранения. Территориальная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1]. Объектами данной части общего комплекса исследований являются пробы ТНП, предметами исследования: характеристики состава и свойств водной вытяжки проб ТНП, показатели наличия в ней специфических опасных веществ; установленные в соответствующих документах характеристики опасности отходов и классификационные признаки.

Особое значение имеет получение ответа на вопрос «создает или может создать вещество отходов опасность для окружающей среды». Ответ на первую часть вопроса связан с актуальной (фактически созданной) опасностью и требует проведения специальных продолжительных и трудоемких мониторинговых наблюдений. Как видно из [6], определение актуальной опасности не принадлежит кругу задач материаловедческой и подобных экспертиз ис-

точников экологического воздействия. Поэтому содержанием данной работы является изучение потенциальной экологической опасности.

Общий состав и свойства водной вытяжки ТНП. Помимо засорения главные виды возможного негативного влияния ТНП на окружающую природную среду (загрязнения водных объектов и земли) определяются свойствами водной вытяжки. Водные вытяжки проб ТНП готовились на основании [7]. При этом установлено, что водно-вещественная смесь (сuspension) обладает выраженными стратификационными свойствами: плотный верхний слой образуется всплывающими несмачивающимися частицами, четко отделенными от осадка. Толщина всплывающего и осаждаемого слоев для различных проб значительно варьирует. Приготовление вытяжек продемонстрировало значительное водопоглощение ТНП: после заливания 20 г вещества 100 см³ дистиллированной воды и перемешивания в течение 20 мин с дальнейшей фильтрацией смеси через фильтр типа «белая лента» получалось 60 – 70 см³ жидкой фазы. Остальные 30 – 40 см³ оставались в составе вещества на фильтре. Визуально это вещество увеличивалось в объеме, набухало.

Результаты исследования растворенного вещества (РВ) вытяжки приведены в табл. 1.

Таблица 1 – РВ в водных вытяжках проб ТНП и потери при прокаливании

Номер пробы	Содержание сухого остатка (С)		Содержание прокаленного остатка и потери				
	для 105 °C		для 400 °C (П ₁)		для 800 °C (П ₂)		П ₂ – П ₁
	мг/дм ³	% массы	мг/дм ³	% потерь	мг/дм ³	% потерь	%
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1	476	0,238	248	48	58	88	40
1.2	1380	0,69	866	37	220	84	47
1.3	2860	1,43	856	70	284	90	20
1.4	300	0,15	189	37	67	88	51
1.5	1955	0,978	502	74	206	89	15
1.6	636	0,318	545	14	49	92	78
1.7	566	0,283	442	22	389	31	9
1.8	516	0,258	456	12	375	27	15
2.1	1570	0,785	1118	29	959	39	10
2.2	572	0,286	308	46	278	51	5
2.3	578	0,289	444	23	330	43	20
2.4	610	0,305	458	25	316	48	23
2.5	566	0,283	470	17	366	35	18

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
2.6	660	0,33	406	38	294	55	17
2.7	1080	0,54	770	28	572	47	19
2.8	660	0,33	588	11	266	60	49
3.1	800	0,4	654	18	474	41	23
3.2	854	0,427	644	25	356	52	27
3.3	892	0,446	646	28	432	52	24
3.4	526	0,263	481	8	464	12	4
3.5	1058	0,529	588	44	376	64	20
3.6	7302	3,651	792	89	510	93	4
4.1	484	0,242	320	34	180	63	29
4.2	520	0,26	280	46	177	66	20
4.3	508	0,254	380	25	234	54	29
4.4	652	0,326	460	29	380	42	13
4.5	684	0,342	520	24	457	34	10
4.6	788	0,394	540	21	345	66	45
5.1	11374	5,687	742	93	328	97	4
5.2	1862	0,931	806	54	360	81	27
5.3	1483	0,742	312	79	126	92	13
6.1	326	0,163	100	69	10	93	24
6.2	664	0,332	301	55	21	93	38
6.3	321	0,161	85	74	5	98	24
7.1	327	0,164	114	65	51	84	19
7.2	765	0,383	386	50	277	64	14
7.3	210	0,105	42	80	24	89	9
7.4	741	0,371	455	39	345	54	13
7.5	688	0,344	322	53	244	63	10
7.6	296	0,148	84	72	19	94	22

Основные статистические характеристики содержатся в табл. 2.

На рис. 1 приведены эмпирические распределения значений процентных показателей из столбцов 3, 5, 7, 8 табл. 1, а на рис. 2 – графические оценки нормальности соответствующих распределений.

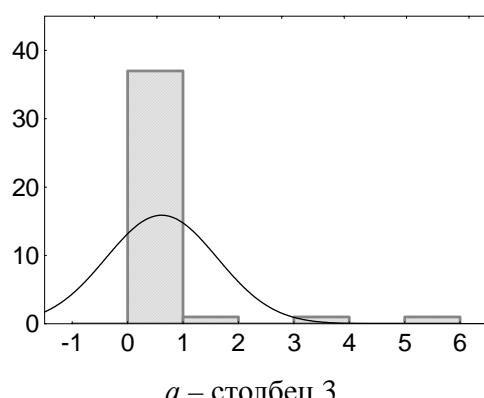
Из приведенных данных следует, что в водный раствор переходит небольшое количество, в среднем около 0,6 % массы ТНП. Можно также утверждать, что значительную часть в растворе (в среднем 65 % массы сухого остатка) составляют органические вещества (ОВ).

Статистические распределения показателей проб, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о следующем. По величине С большинство проб имеют узкий диапазон значений (до 1 % массы), а для небольшого количества проб

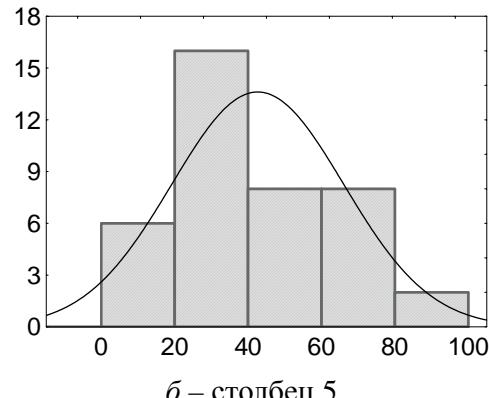
наблюдаются существенные увеличения растворимости и содержания сухого остатка.

Таблица 2 – Статистические характеристики РВ в водных вытяжках проб ТНП

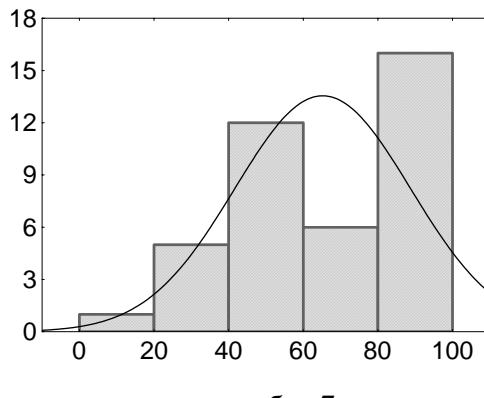
Описательные статистики	Сухой остаток	Прокаленный остаток и потери при прокаливании		
	105 °C, % массы	400 °C (Π_1), % потерь	800 °C (Π_2), % потерь	$\Pi_2 - \Pi_1$, %
Минимальное	0,10500	8,00000	12,00000	4,00000
Среднее	0,614	42,625	65,200	22,525
Максимальное	5,68700	93,00000	98,00000	78,00000
Доверит. значен. (- 95,0 %)	0,293	35,128	57,667	17,639
Доверит. значен. (+ 95,0 %)	0,935	50,122	72,733	27,411
Триммиров.среднее 5,0 %	0,416	41,778	65,944	21,222
Варианса (дисперсия)	1,009	549,522	554,779	233,384
Станд. отклонение (СО)	1,005	23,442	23,554	15,277
Довер. значен. СО (- 95,0 %)	0,823	19,203	19,294	12,514
Довер. значен. СО (+ 95,0 %)	1,290	30,100	30,244	19,616
Коэффициент вариации	163,640	54,996	36,125	67,822
Стандартная ошибка	0,159	3,706	3,724	2,415



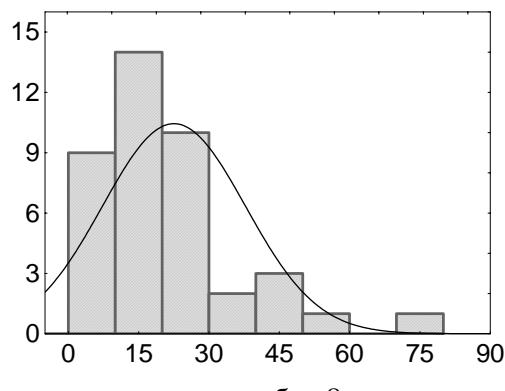
a – столбец 3



б – столбец 5



в – столбец 7



г – столбец 8

Рис. 1 – Распределения количества проб ТНП в зависимости от значений величин из табл. 1: а – % массы плотного осадка; б – % потерь; в – % потерь; г – разность % потерь.

Содержание легко удаляемых ОВ (Π_1) изменяется в широком диапазоне значений (до 100 % массы), а преимущественная частота встречаемости в пробах находится в интервале значений 20 – 40 %.

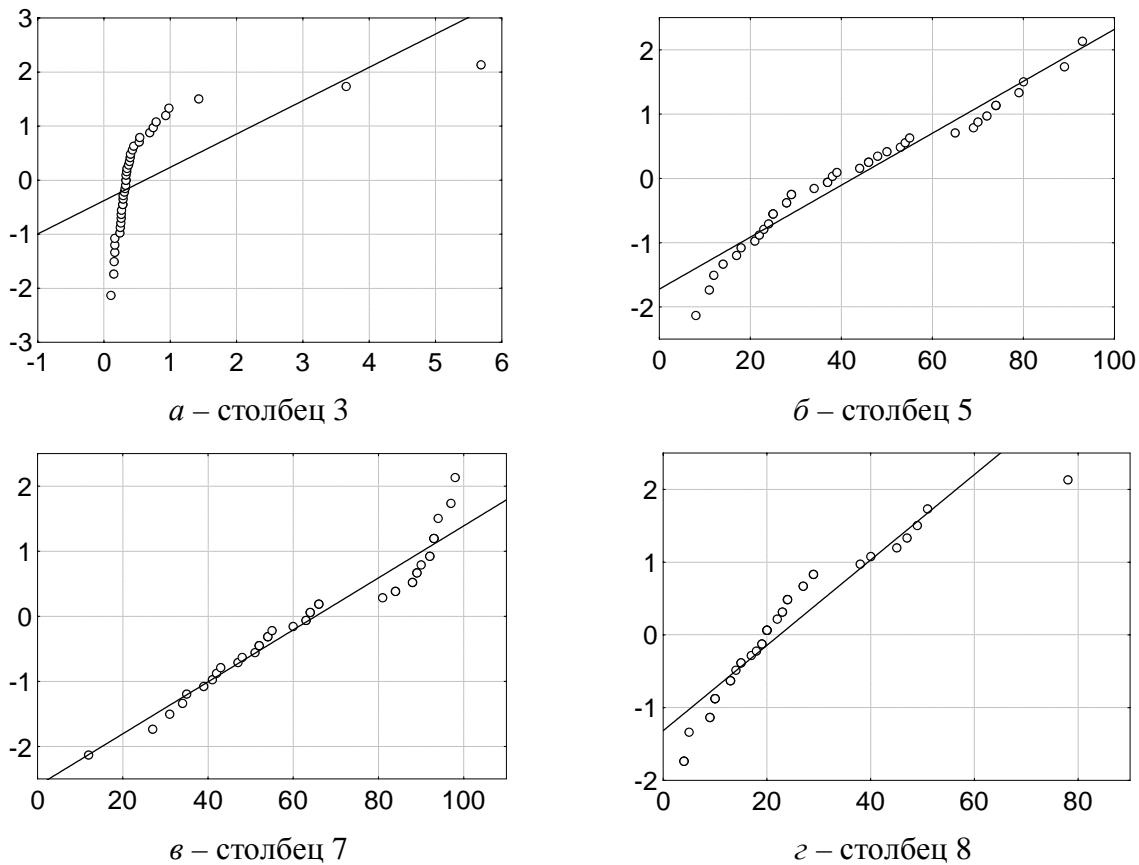


Рис. 2 – Оценка нормальности распределений количества проб ТНП в зависимости от значений величин из табл. 1: a – % массы плотного осадка; b – % потерь; c – % потерь; g – разность % потерь: ось абсцисс – величина, прямая – соответствует нормальному распределению, кружки – пробам.

Содержание трудно удаляемых ОВ (Π_2) также изменяется в широком диапазоне (до 100 % массы), однако большие значения масс наблюдаются в большем количестве проб. Распределение разности масс трудно и легко удаляемых ОВ ($\Pi_2 - \Pi_1$) сконцентрировано в диапазоне малых масс (до 30 %), а большие разности (до 75 % массы) представлены малым количеством проб. Результаты сравнения эмпирических распределений $P_S(w)$, где $S = C, \Pi_1, \Pi_2, \Pi_2 - \Pi_1$, с ожидаемыми нормальными распределениями приведены на рис. 2.

На основании статистического теста (Шапиро – Уилкс, значимость W -статистики $p > 0,99$) гипотеза о нормальности $P_S(w)$ должна быть отвергнута, т.к. имеет место: для $P_C(w)$ $W = 0,42791$, $p = 0,00000$; для $P_{\Pi_1}(w)$ $W = 0,93985$, $p = 0,03417$; для $P_{\Pi_2}(w)$ $W = 0,92814$, $p = 0,01401$; для $P_{\Pi_2-\Pi_1}(w)$ $W = 0,86789$, $p = 0,00025$. Из полученных результатов следует: пробы ТНП

достаточно разнородны по характеристикам РВ в водной вытяжке; $P_S(w)$ не регулируются вероятностным механизмом нормального распределения.

Такие особенности растворимости вещества и его водной вытяжки объясняются различными технологическими источниками происхождения ТНП.

Специфические вещества в водной вытяжке ТНП. Экологическое значение имеют результаты о том, что в состав водной вытяжки ТНП переходит незначительная часть (в среднем до 1 %) массы вещества проб, которое должно быть отнесено к малорастворимым. В водной вытяжке присутствует значительное количество легко (в среднем около 43 % масс.) и трудно (в среднем около 22 % масс.) удаляемых ОВ.

На основании их содержания можно сделать вывод о том, что растворимые органические компоненты в пробах ТНП принадлежат различным источникам.

РВ в водной вытяжке изучались более подробно. Жидкая фаза водной вытяжки ТНП после её приготовления приобретала разноцветное окрашивание: от желтого до малинового. Цветность и основные гидрохимические показатели водной вытяжки проб приводятся в табл. 3, а их статистические характеристики – в табл. 4.

Из этих данных видно, что вытяжка имеет высокую цветность (в среднем 289 град.), щелочную реакцию (в среднем 9,40 ед. pH), содержит значительное количество азотных соединений (в среднем 11,5 мг/дм³ по N) и ОВ (среднее значение ХПК 174 мг/дм³), из которых около 10 % легко окисляемых (среднее значение БПК₅ 19,5 мг/дм³).

Эти результаты корреспондируют с данными из табл. 1 и уточняют их. В частности, подтверждаются результаты о содержании ОВ.

Другие гидрохимические показатели водной вытяжки ТНП приводятся в табл. 5. На основании полученных данных вытяжка должна быть классифицирована как вода смешанного типа, с умеренным содержанием хлоридов и сульфатов.

Результаты определений водорастворимых нефтепродуктов в водной вытяжке ТНП приведены в табл. 6. По этому показателю вытяжка близка к промышленным сточным водам.

Результаты определений водорастворимых нефтепродуктов в водной вытяжке ТНП приведены в табл. 6.

По этому показателю вытяжка близка к промышленным сточным водам. Наличие в составе ТНП фенопластов подтверждается определениями сво-

Таблица 3 – Гидрохимические характеристики ВВ проб ТНП

Номер пробы	Цветность, град.	pH, ед.	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$, мг/дм ³	NO_2^- , мг/дм ³	NO_3^- , мг/дм ³	БПК_5 , мг/дм ³	ХПК , мг/дм ³
1.1	190	9,46	20	0,10	3,0	28	128
1.2	128	9,48	17	0,03	1,9	–	–
1.3	2730	12,28	16	0,73	45	–	–
1.4	169	9,04	30	0,08	24	–	–
1.5	267	9,31	27	0,14	0,5	–	–
1.6	115	9,32	14	0,03	0,5	–	–
1.7	107	8,53	11	0,27	1,6	–	–
1.8	85	9,44	18	0,04	–	–	–
2.1	630	9,37	15	0,03	–	–	–
2.2	463	9,23	20	0,10	–	–	–
2.3	169	9,10	24	0,15	–	–	–
2.4	74	9,03	20	9,11	–	–	–
2.5	255	8,84	15	0,09	–	–	–
2.6	320	9,60	12	0,09	–	–	–
2.7	199	9,15	10	0,18	–	–	–
2.8	380	9,33	8,0	0,10	–	–	–
3.1	170	9,23	10	0,20	–	–	–
3.2	253	9,45	17	0,08	–	–	–
3.3	211	9,92	0,8	0,03	–	–	–
3.4	213	9,45	14	0,05	–	–	–
3.5	126	9,92	27	0,17	–	–	–
3.6	305	9,44	13	0,10	–	–	–
4.1	156	10,98	12	0,10	21	22	408
4.2	116	9,40	6,0	0,08	0,5	16	220
4.3	245	9,43	3,8	0,04	–	–	–
4.4	501	9,04	8,1	0,08	–	–	–
4.5	234	9,55	10	0,05	–	–	–
4.6	180	9,54	15	0,14	–	–	–
5.1	230	8,98	18	0,20	–	–	–
5.2	105	9,40	21	0,20	–	–	–
5.3	308	9,60	16	0,03	–	–	–
6.1	231	9,03	13	0,03	1,9	12	50
6.2	126	9,38	14	0,08	1,6	18	130
6.3	245	9,64	24	0,27	35	21	110
7.1	106	9,08	27	0,20	–	–	–
7.2	406	9,70	7,2	0,05	–	–	–
7.3	183	9,45	5,4	0,08	–	–	–
7.4	266	9,84	6,0	0,08	–	–	–
7.5	145	9,64	12	0,10	–	–	–
7.6	209	9,89	10	0,12	–	–	–

Таблица 4 – Статистические характеристики гидрохимических показателей ВВ проб ТНП

Описательные статистики	Цветн., град.	pH, ед.	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$, мг/дм ³	NO_2 , мг/дм ³	NO_3 , мг/дм ³	БПК_5 , мг/дм ³	ХПК , мг/дм ³
Минимальное	74,0	8,530	0,800	0,030	0,5	12	50
Среднее	288,8	9,487	14,683	0,346	11,375	19,5	174,3
Максимальное	2730	12,280	30,000	9,110	45	28	408
Доверит. знач. (- 95,0 %)	156,6	9,296	12,482	-0,110	–	–	–
Доверит. знач. (+ 95,0 %)	420,9	9,678	16,883	0,802	–	–	–
Триммиров. средн. 5,0 %	223,1	9,413	14,603	0,109	–	–	–
Варианса (дисперсия)	170743	0,357	47,350	2,034	–	–	–
Станд. отклонение (СО)	413,2	0,597	6,881	1,426	–	–	–
Доверит. значен. СО (- 95,0 %)	338,5	0,489	5,637	1,168	–	–	–
Доверит. значен. СО (+ 95,0 %)	530,6	0,767	8,836	1,831	–	–	–
Коэф. вариации	143,1	6,298	46,866	412,48	–	–	–
Стандартная ошибка	65,3	0,094	1,088	0,225	–	–	–

Таблица 5 – Содержание главных ионов в ВВ некоторых проб ТНП

Номер пробы	Щелочн., ммоль/дм ³	HCO_3 , мг/дм ³	Cl , мг/дм ³	SO_4^{2-} , мг/дм ³	Ca^{2+} , мг/дм ³	Mg^{2+} , мг/дм ³	Жестк., ммоль/дм ³
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1	2,1	128	23	54	16	75	7,0
1.2	1,8	110	44	56	20	92	8,6
1.3	2,0	122	33	43	802	2	40,1
1.4	–	–	–	–	42	81	8,7
1.5	–	–	–	–	58	38	6,0
1.6	–	–	–	–	22	132	12,0
1.7	–	–	–	–	43	66	7,5
1.8	–	–	–	–	20	69	6,6
2.2	4,4	268	39	34	21	90	8,5
2.6	3,2	195	33	76	46	16	3,6
3.1	3,5	214	18	91	–	–	–
3.2	3,3	201	8	81	–	–	–
3.3	5,2	317	15	42	–	–	–
3.6	2,3	140	23	87	22	78	7,4
4.1	4,1	250	14	45	–	–	–
4.2	2,8	171	21	37	–	–	–
4.3	2,0	122	45	36	–	–	–
4.4	2,3	140	25	65	–	–	–
4.5	0,9	55	44	34	34	66	7,2

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7	8
5.3	1,6	98	14	78	28	72	7,4
6.1	3,0	183	41	61	44	58	7,0
7.2	2,8	171	36	43	56	24	4,8
Миним.	0,9	55	8	34	16	2	3,6
Средн.	2,782	169,706	28,000	56,647	84,933	63,933	9,493
Максим.	5,2	317	45	91	802	132	40,1

бодного фенола в водной вытяжке, табл. 7, а наличии в составе ТНП фторопластов – результатами определения флюоридов (фторидов) в водной вытяжке (табл. 8).

Полученные в [3] данные о высоком содержании металлов в пробах ТНП требуют проверки фактических возможностей перехода металлов в водную вытяжку и оценки возможных интервалов их концентраций. Результаты, приведенные в табл. 9, убедительно свидетельствую о возможности указанного перехода и образования довольно высоких концентраций некоторых тяжелых металлов в водной вытяжке ТНП в лабораторных условиях.

Таблица 6 – Растворенные нефтепродукты в ВВ ТНП

Номер пробы	Концентрация, мг/дм ³	На массу вещества, мг/кг
1.1	6,6	33
1.4	380	1900
1.5	1970	9850
2.1	158	790
2.3	1220	6100
3.1	440	2200
4.1	68	340
5.1	56	280
6.1	24	120
7.1	28	140
7.2	152	760
7.5	140	700
Мин.	6,6	33
Средн.	386,883	1934,417
Макс.	1970	9850

Таблица 7 – Свободный фенол в ВВ ТНП, мг/дм³

Номер пробы	Холодной (22 °C)	Горячей (100 °C)
4.1	2,4	3,4
4.2	2,2	3,2

Полученные в [3] данные о высоком содержании металлов в пробах ТНП требуют проверки фактических возможностей перехода металлов в водную вытяжку и оценки возможных интервалов их концентраций. Результаты, приведенные в табл. 9, убедительно свидетельствую о возможности указанного перехода и образования довольно высоких концентраций некоторых тяжелых металлов в водной вытяжке ТНП в лабораторных условиях.

Таблица 8 – Фториды в ВВ ТНП

Номер пробы	Концентрация, мг/дм ³	На массу вещества, мг/кг
1.1	33,0	165
2.1	26,8	134
3.1	53,6	268
4.1	34,6	173
5.1	2,9	14,5
6.1	15,1	75,5
6.3	12,1	60,5
7.1	2,5	12,5
7.2	57,0	285
Средн.	26,4	132,0

Таблица 9 – Содержание тяжелых металлов в ВВ ТНП

Номер пробы	Концентрация ионов металлов, мг/дм ³				
	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Fe _{общ}
1	2	3	4	5	6
1.1	0,56	0,012	< 0,05	0,21	2,8
1.3	0,52	1,1	0,12	0,84	–
1.5	0,44	0,018	< 0,05	0,035	3,0
2.1	1,5	0,10	0,08	1,8	–
2.2	0,047	0,034	< 0,05	0,10	–
2.7	1,34	0,05	< 0,05	0,25	–
3.1	0,76	0,15	0,07	0,16	5,0
4.5	0,70	< 0,01	< 0,05	0,88	2,3
5.2	0,35	0,05	< 0,05	0,65	–
7.2	0,88	0,23	< 0,05	0,35	–
7.3	0,56	0,33	< 0,05	0,95	–
Средн.	0,70	0,19	< 0,05	0,56	3,3
Макс.	1,5	1,1	0,12	1,8	5,0

Возможное влияние ТНП на объекты окружающей природной среды. Оценка фактического воздействия ТНП на окружающую среду не явля-

лась целью данной работы. Влияние ТНП на природные объекты определяется, в частности, возможными путями распространения как самого вещества ТНП, так и его производных. Воздействие на: *водные объекты* через смывание и вымывание под действием атмосферных вод, затопление и подтопление мест хранения; *земли* в результате потерь при ненадлежащем хранении и обращении, впитывании с атмосферной и грунтовой водой; *атмосферный воздух* в пределах населенных пунктов от переноса под влиянием ветрового воздействия на рассыпанный материал, раскрытые мешки и контейнеры, пыление при погрузочно-разгрузочных работах.

Оценка опасности ТНП для водных объектов рыбохозяйственного водопользования является критически важной с экологических позиций, т.к. территория Береговского района Закарпатской области (район временного хранения ТНП) обладает развитой осушительно-увлажнительной системой и периодически подвергается вредному действию вод. Поступая в водные объекты, водная вытяжка (ВВ) ТНП может негативно влиять на рыбохозяйственную состоянию, оценка приведена в табл. 10. Наибольший потенциал такого негативного воздействия имеют щелочные свойства вытяжки ТНП, содержание легко окисляемых ОВ, азота аммония и амиака, нефтепродуктов, фенола, фторидов, ионов тяжелых металлов (кроме свинца и кадмия).

Следует иметь в виду, что вероятные поступления вытяжки ТНП в водные объекты будут иметь неорганизованный характер и происходить со значительным разбавлением. Наибольшую опасность могут представлять отдельные скопления вытяжки и их залповые поступления в водные объекты.

Эту опасность можно устраниить путем обеспечения кратностей разбавления, приведенных в столбце 7 табл. 10.

Гарантировано обеспечить высокие кратности невозможно, поэтому для предотвращения и уменьшения указанного риска необходимы специальные меры, направленные на экологически безопасное хранение ТНП, недопущение его контакта с атмосферными осадками, с водой при подтоплениях и затоплениях, предотвращение прямого поступления вещества ТНП в водные объекты.

Следует иметь в виду, что вероятные поступления вытяжки ТНП в водные объекты будут иметь неорганизованный характер и происходить со значительным разбавлением. Наибольшую опасность могут представлять отдельные скопления вытяжки и их залповые поступления в водные объекты. Эту опасность можно устраниить путем обеспечения кратностей разбавления,

приведенных в столбце 7 табл. 10. Гарантированно обеспечить высокие кратности невозможno, поэтому для предотвращения и уменьшения указанного риска необходимы специальные меры, направленные на экологически безопасное хранение ТНП, недопущение его контакта с атмосферными осадками, с водой при подтоплениях и затоплениях, предотвращение прямого поступления вещества ТНП в водные объекты.

Таблица 10 – Потенциальное вредное воздействие ВВ ТНП на рыбохозяйственное состояние поверхностных водных объектов

№	Показатель	Доп. уровень либо ПДК _{р/х} , мг/дм ³	Фактические концентрации, г/дм ³			СКР	СНВ
			мин.	средн.	макс.		
1	pH, ед.	6,5 – 8,5	8,530	9,487	12,280	1,12	3
2	HCO ₃	–	55	169,71	317	–	–
3	Cl	300	8	28,000	45	0	0
4	SO ₄ ²⁻	100	34	56,647	91	0	0
5	Ca ²⁺	180	16	84,933	802	4,5	1
6	Mg ²⁺	40	2	63,933	132	1,6	2
7	БПК ₅	БПК _{полн. 3}	12	19,5	28	6,5	3
8	ХПК	–	50	174,3	408	–	–
9	NH ₄ ⁺ + NH ₃	0,5	0,800	14,683	30,000	29,4	3
10	NO ₂	0,08	0,030	0,346	9,110	4,33	2
11	NO ₃	40	0,5	11,375	45	1,13	1
12	Нефтепрод.	0,05	6,6	386,88	1970	7738	3
13	Фенол	0,001	–	3,3	–	3300	3
14	Фториды	< 0,75	2,5	26,4	57,0	35,2	3
15	Cu ⁺²	+ 0,001	0,047	0,70	1,5	700	3
16	Pb ⁺²	0,1	< 0,01	0,19	1,1	1,9	2
17	Cd ⁺²	0,005	< 0,05	< 0,05	0,12	24	1 – 3
18	Zn ⁺²	0,01	0,035	0,56	1,8	5,6	3
19	Fe _{общ}	0,1	2,3	3,3	5,0	33	3

Обозначения: СКР – средняя кратность разбавления определяется для величины средней фактической концентрации; СНВ – степень неблагоприятного воздействия определяется шкалой: «–» определение не выполняется; **0** – значение в столбце 3 ≥ «макс.» в столбце 6; **1** – значение в столбце 3 ≥ «средн.» в столбце 5 и < «макс.» в столбце 6; **2** – значение в столбце 3 ≥ «мин.» в столбце 4 и < «средн.» в столбце 5; **3** – значение в столбце 3 < «мин.» в столбце 4.

Места временного хранения ТНП расположены вблизи либо в пределах населенных пунктов, что требует оценки опасности для водных объектов в пунктах хозяйствственно-питьевого и коммунально-бытового водопользования. Поступая в водные объекты, ВВ ТНП может приводить к нарушению санитарных норм охраны поверхностных вод. Результаты оценки приведены в

табл. 11. Как и в рыбохозяйственном случае использования в случае выполнение установленных требований и ПДК под влиянием ВВ может нарушаться. Наибольшую степень негативного воздействия можно ожидать от щелочных свойств вытяжки ТНП, легко и трудно окисляемых ОВ, азота аммония и амиака, нефтепродуктов, фенола, фторидов, ионов кадмия и железа.

Таблица 11 – Потенциальное вредное воздействие ВВ ТНП на состояние водных объектов коммунально-бытового водопользования

№	Показатель	Доп. уровень либо ПДК _{к-б.} , мг/дм ³	Фактические концентрации, мг/дм ³			СКР	СНВ
			мин.	средн.	макс.		
1	pH, ед.	6,5 – 8,5	8,530	9,487	12,280	1,12	3
2	HCO ₃ ⁻	–	55	169,71	317	–	–
3	Cl ⁻	350	8	28,000	45	0	0
4	SO ₄ ²⁻	500	34	56,647	91	0	0
5	Ca ²⁺	–	16	84,933	802	–	–
6	Mg ²⁺	–	2	63,933	132	–	–
7	БПК ₅	БПК _{полн.} 6	12	19,5	28	3,3	3
8	ХПК	30	50	174,3	408	5,8	3
9	NH ₄ ⁺ + NH ₃	2,0 по N	0,800	14,683	30,000	7,3	2
10	NO ₂ ⁻	3,3	0,030	0,346	9,110	2,8	1
11	NO ₃ ⁻	45	0,5	11,375	45	0	0
12	Нефтепрод.	0,3	6,6	386,88	1970	1290	3
13	Фенол	0,1	–	3,3	–	33	3
14	Фтор	1,5	2,5	26,4	57,0	17,6	3
15	Cu ⁺²	1,0	0,047	0,70	1,5	1,5	1
16	Pb ⁺²	0,03	< 0,01	0,19	1,1	6,3	2
17	Cd ⁺²	0,001	< 0,05	< 0,05	0,12	5	1 – 3
18	Zn ⁺²	1,0	0,035	0,56	1,8	1,8	1
19	Fe _{общ}	0,3	2,3	3,3	5,0	11	3

Обозначения: определяются как в табл. 10.

Из полученных данных следует, что ТНП может представлять опасность для качества воды в поверхностных водных объектах коммунально-бытового водопользования. Как и в случае рыбохозяйственного использования опасность можно устраниить путем обеспечения кратностей разбавления ВВ ТНП, приведенных в столбце 7 табл. 11. Указанные кратности легко достигаются для всех показателей кроме растворенных нефтепродуктов, которые в данном случае представляют наибольшую потенциальную опасность для поверхностных водных объектов.

Негативное воздействие ТНП на землю путем её загрязнения в местах временного хранения невозможно оценить в рамках краткосрочных экспертных исследований источника загрязнения. Трудности связаны с формами нахождения веществ в ТНП и процессами их перехода в землю. Можно допустить, что рассыпание ТНП на поверхности земли либо его смешивание с землей (засорение), а также воздействие атмосферных и грунтовых вод, будет способствовать переходу многих, особенно водорастворимых, веществ из ТНП в землю. Очень грубо возможность загрязнения прогнозируется путем сравнения гигиенических нормативов допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве [8] с фактическими концентрациями соответствующих веществ в сыпучей смеси и ВВ. Соответствующее рассмотрение свидетельствует о значительных превышениях установленных ПДК фактическим содержанием в ТНП некоторых металлов, нефтепродуктов и фтора. Продолжительный контакт мелкодисперсного вещества ТНП с почвой в длительной перспективе может вызывать образование локальных загрязнений (пятен) по валовым показателям. Необходимо принять во внимание, что указанные компоненты связаны в матрицах веществ ТНП. Это означает, что процесс перехода в почву требует значительного времени. Значительные концентрации некоторых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe) и веществ (фтор) в ВВ свидетельствует о возможности их перехода в растворимую и подвижную формы в почве. Следовательно, опасность ТНП при продолжительном контакте с почвой определяется риском отдаленных во времени локальных нарушений нормативов допустимых концентраций химических веществ.

Влияние ТНП на атмосферный воздух населенных пунктов определяется вещественным составом сухой смеси (в частности, наличием опасных веществ), гранулометрическими характеристиками компонентов, расположением и размерами открытых мест (площадок) временного хранения относительно границ населенных пунктов (см. [1]). Риск возникает при переносе ТНП атмосферным воздухом из некоторых площадок, описанных в [1]. Вредное воздействие оказывает пылевая фракция ТНП (диспергированные частицы размером менее 850 мкм). Степень такого воздействия либо его опасность определяется нормативами, установленными в [9].

О присутствии опасных твердых веществах в составе ТНП необходимо указать следующее. Производителем и поставщиком неоднократно декларировалось и специально подчеркивалось отсутствие асбеста в составе ТНП. Однако в документации природоохранных органов страны-производителя

(Венгрия) указывалось о наличии асбеста, включенного в матрицу полимеров измельченных тормозных накладок, которые входят в состав ТНП вместе с отходами шлифования. Содержание асбеста в продукции, изготавляемой из ТНП, регулируется законодательством об обеспечении санитарного и эпидемиологического благополучия населения и специальными требованиями получателей ТНП. В частности, документ [10] требует отсутствие асбеста в цеплевой продукции, использующей ТНП как вторичное сырье. При микроскопических исследованиях вещества проб, прокаленного и обработанного кислотами, в препаратах среди абразивов наблюдались волокнистые включения. Дальнейшие поиски асбеста основывались на методике [11].

После выполнения качественных (идентификационных) этапов методики почти во всех пробах были выявлены асбестоподобные (либо асбестоформы по принятой классификации): волокнистые структуры с соответствующими размерами и оптическими свойствами, имеющие криволинейную, волнистую форму и обычно указывающие на хризотиласбест.

В [9] установлены нормативы ПДК для концентрации следующих веществ, соответствующих составу ТНП: пыль асbestовая (с содержанием хризотиласбеста до 10 %) по асбесту; пыль неорганическая, содержащая двуокись кремния. Кроме того, в рассматриваемом случае может также нормироваться общая запыленность, которая создается местами хранения ТНП в воздушной среде окружающей жилой застройки. Оценка соблюдения указанных нормативов требует специального расчетного прогнозирования приземных концентраций загрязняющих веществ в районе каждой из 10 площадок временного хранения [1]. Без таких расчетов невозможно утверждать о превышении установленных нормативов ПДК для атмосферного воздуха. В данной работе можно лишь констатировать вероятность возникновения таких превышений при совпадении определенных неблагоприятных обстоятельств: открытая поверхность сыпучего вещества, сухая погода, сильный продолжительный ветер и его направление на жилье и др.

Экологическая опасность ТНП. Основными экологическими характеристиками отходов являются их категория (в соответствии с классификатором) и класс опасности. Из полученных результатов следует, что ТНП обладает следующим обобщенным составом, в % мас.: искусственные материалы (абразивы) 12 – 24, отходы металлических материалов 17, ОВ не более 26, остальное – минералы. Т.е. большинство составляют неорганические вещества, которые имеют эколого-производственный статус отходов. Некоторые из

этих веществ, в частности, асбестоподобные, определяются как опасные. Исходя из этого, исследованное вещество может быть отнесено к неорганическим отходам с европейским кодом EWC 16-03-03* (неорганические отходы, содержащие опасные вещества) [12]. Основные особенности этой категории отходов: остаточный характер относительно основного содержания классификатора, построенного по генетическим принципам; неопределенность производственного (технологического) происхождения отходов; неорганическая природа наибольшей массы включений; наличие опасных веществ.

В рамках данных исследований класс опасности по [13, 14] не должен и не может определяться. Причинами этого являются несоответствие субъекта классификации требованиям Закона Украины «Об отходах», невозможность выполнения требований нормативных документов к субъекту и объектам классификации.

В частности, отсутствуют: полная и достоверная информация венгерского производителя о технологических источниках образования ТНП и его вещественном составе; разработанная и внедренная технология утилизации, обезвреживания либо обработки; полные определения (качественные и количественные) вещественного состава ТНП; и др.

На том же основании следует признать, что сделанное ранее в условиях чрезмерной настороженности и высокого общественного давления определение ТНП как отходов первого класса опасности – «чрезвычайно опасные» – не имеет легитимного обоснования. В конце 2010 г. появилась информация [15] о принадлежности ТНП к третьему классу опасности, на основании которой проводились работы по вывозу ТНП на территорию Польши для утилизации на предприятии SAP Industries – Veolia Environment Services / Hazardous waste Management (Dabrowa Gornicza).

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Основные виды воздействия ТНП на окружающую природную среду определяются его растворимостью в воде. ТНП обладает высоким влагопоглощением (30 – 40 %) и малой растворимостью: в ВВ переходит в среднем 0,6 % массы. ОВ составляют значительную часть сухого остатка ВВ (в среднем 65 % массы). ВВ содержит значительное количество легко (в среднем 43 % мас.) и трудно (в среднем 22 % мас.) удаляемых ОВ. Пробы ТНП разнородны по количественным показателям РВ в ВВ, которые не регулируются вероятностным механизмом normalного распределения, что объясняется различными техноло-

гическими источниками растворимых органических компонентов. ВВ имеет высокую цветность (в среднем 289 град.), щелочную реакцию (в среднем 9,40 ед. pH), содержит значительное количество азотных соединений (в среднем 11,5 мг/дм³ по N) и органических веществ (среднее значение ХПК 174 мг/дм³), из которых около 10 % легко окисляемых (среднее значение БПК₅ 19,5 мг/дм³). По водорастворимым нефтепродуктам ВВ близка к промышленным сточным водам (средняя концентрация 387 мг/дм³). Содержание в ВВ свободного фенола (2,2 – 3,4 мг/дм³) и фторидов (среднее 26,4 мг/дм³) подтверждает наличие в ТНП фено- и фторопластов. Из ТНП в состав ВВ переходит значительное количество металлов: средние концентрации Cu⁺² = 0,70, Pb⁺² = 0,19, Zn⁺² = 0,56, Fe_{общ} = 3,3 мг/дм³.

ТНП, находящийся в местах организованного хранения, представляет малую экологическую опасность. ВВ ТНП при определенных режимах её поступления в поверхностные водные объекты может оказывать опасное воздействие на их рыбохозяйственное состояние и представлять опасность для качества воды в местах коммунально-бытового водопользования. Продолжительный контакт мелкодисперсного вещества ТНП с почвой в длительной перспективе может вызывать образование локальных загрязнений (пятен) по валовым показателям. Высокие концентрации некоторых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe) и веществ (фтор) в ВВ свидетельствует о возможности их перехода в растворимую и подвижную формы в почве. Опасность ТНП при продолжительном контакте с почвой определяется риском отдаленных во времени локальных нарушений нормативов ПДК химических веществ. Пылевая фракция ТНП и наличие в нем асбестоподобных (либо асбестоформ) хризотилового типа может оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных пунктов и создает риск нарушения нормативов ПДК при неблагоприятных обстоятельствах.

Исследованный ТНП может быть отнесен к неорганическим отходам с европейским кодом EWC 16-03-03* (неорганические отходы, содержащие опасные вещества). В рамках экспертных материаловедческих исследований ТНП класс опасности по гигиеническим требованиям не должен и не может определяться.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку общей методики экспертизы принадлежности класса сыпучих многокомпонентных смесей типа ТНП к отходам и оценки их экологической опасности.

Список литературы: 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – № 46. – С. 88 – 99. 2. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – химический состав и свойства / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 22. – С. 154 – 168. 3. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – содержание металлов / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 52. – С. 102 – 116. 4. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – специфические включения и признаки / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 27. – С. 23 – 38. 5. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – распределение металлов, принадлежность ко вторичному сырью / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 32. – С. 34 – 49. 6. Шефталь В.О. Вредные вещества в пластмассах: справочник / В.О. Шефталь. – М.: Химия, 1991. – 544 с. 7. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки: ГОСТ 26423-85. – [Дейст. от 1986-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с. 8. Перечень предельнодопустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно – допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве: СанПиН 6229-91 – [Дейст. от 1991-19-11]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 6 с. 9. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами): ДСП-201-97 (Із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 30 від 23.02.2000). – [Чинний від 1997-09-07]. – К.: Держспоживстандарт України, 1997. – 10 с. 10. Єдині технічні приписи щодо офіційного затвердження легкових автомобілів стосовно гальмування: ЕЭК ООН № 13-H-00: 1998, IDT): ДСТУ UN/ECE R 13-H-00:2002. – К. : Держспоживстандарт України, 2002. – 54 с. 11. Polarized Light Microscopy of Asbestos – Method number ID-191, 21 October 1992 / Branch of Physical Measurement and Analysis, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah. – U.S. Department of Labor. Occupational Safety & Health Administration. 200 Constitution Avenue, NW Washington, DC 20210. 12. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List. – Johnstown Castle Estate, Ireland: The Environmental Protection Agency, 2002. – 45 р. 13. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: ДСанПіН 2.2.7.029-99. – [Чинний від 1999-01-07]. – К.: Держспоживстандарт України, 1997. – 28 с. 14. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества Классификация и общие требования безопасности: ГОСТ 12.1.007-76. – [введ. 1977-01-01] – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 4 с. 15. Правительственный портал. Архив новостей. Новости министерств и ведомств. Минприроды: Закарпатская область очищена от смеси "Премикс" / Пресс-служба Минприроды. – Режим доступа : www.kmu.gov.ua/control/ru/publish/article?art_id...cat_id.

Поступила в редакцию 22.10.12

УДК 504.064.4; 658.567

Теплостойкий наполнитель « Премикс» – экологическое воздействие и свойства / В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А.ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М. КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 105 – 124. – Бібліогр.: 15 назв.

Досліджено "теплостійкий наповнювач «Премікс»" (ТНП), ввезений з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, задекларованою як ISSN 2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2012. № 63 (969)

мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Вивчено склад водної витяжки ТНП, надходження якої може порушити нормативи якості води поверхневих водних об'єктів рибогосподарського та комунально-побутового водокористування. Попадання ТНП у ґрунт створює ризик віддалених у часі локальних перевищень ГДК хімічних речовин. Пилова фракція ТНП містить азбестоформи та може чинити шкідливий вплив на атмосферне повітря населених місць. ТНП як відходи класифікується за європейським кодом EWC 16-03-03*.

Ключові слова: ввезення відходів, промислові відходи, екологічний вплив.

Investigated the «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which was imported from Hungary during 1995 – 2005. TFP is dry mixture of small solid particles and it was declared in custom's documents as mineral substances for brake blocks manufacturing. Analysed the composition and properties of the aqueous extract of TFP, which as result of mixing into water flow may cause violations of the water quality standards for surface water fisheries and domestic water use. Mixing of TFP with the soil creates the risk for appearance of distant in time and of local exceedances of MACs of chemicals. TFP's dust fraction includes asbestos forms and may have harmful effects on the air of populated areas. TFP as industrial wastes is classified by European code EWC 16-03-03*.

Key words : wastes import, industrial wastes, environmental impact.

УДК 666.635

B.B. ЦОВМА, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»

ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

У статті досліджена можливість використання відходів флотації вугілля як основного сировинного компоненту мас при виготовленні будівельної кераміки. Встановлена можливість отримання кераміки архітектурно-фасадного призначення за ресурсозаощаджуючою технологією. Розглянуті додаткові способи мінімізації залишкового паливного компоненту відходів вуглезбагачення та мас на їх основі. Показана доцільність використання напівсухого способу пресування мас, що містять 80 % термічно оброблених відходів.

Ключові слова: відходи флотаційного збагачення вугілля, мінімізація паливного компоненту, термічна підготовка, напівсухе пресування, основний сировинний компонент, фасадна кераміка

Постановка проблеми. Питання ресурсозбереження для промисловості будівельних матеріалів є дуже актуальним, оскільки собівартість готової продукції напряму залежить від об'єму використання та вартості сировинних матеріалів. Особливого значення це питання набуває за умови дефіциту якісної керамічної сировини.

© В.В. Цовма, 2012

Водночас на величезних територіях плодоносних земель в промислові навантажених регіонах країни продовжують накопичуватись різні техногенні матеріали, які погіршують екологічний стан водного і повітряного басейнів країни та змінюють геологічний профіль земної поверхні. Згідно з діючими законами України, які визначають порядок поводження з відходами і охорону довкілля підприємства, що накопичують відходи, мають впроваджувати заходи по їх утилізації і зменшенню шкоди екології регіонів. Найбільш доцільним шляхом вирішення даної задачі є використання техногенних відходів в матеріалоємних виробництвах, зокрема у виробництві будівельної кераміки. Для забезпечення сировинних потреб виробництва рядової та архітектурно-фасадної кераміки одними з найбільш прийнятних вторинних матеріальних ресурсів є відходи паливно-енергетичного комплексу, зокрема відходи флотаційного збагачення вугілля.

Такі відходи становлять інтерес для керамічної промисловості, оскільки мають прийнятний для керамічної сировини хіміко-мінеральний склад, за яким вони наближаються до легкоплавких напівкислих каолініто-гідросялюстистих глин. Основні типи порід у відходах вуглезбагачення представлені аргілітами або вуглистими аргілітами, алевролітами, піщаниками та карбонатами. За показниками технологічних властивостей вуглевідходи відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-9-94 [1] і можуть використовуватися у виробництві як основний матеріал (вміст в шихті більше 60 %), мінеральна добавка (вміст в шихті від 40 до 60 %) або паливна добавка (вміст в шихті менше 40 %).

Основною перепоною для широкого використання відходів флотації в технології будівельної кераміки є високий вміст в них паливного залишку у вигляді вугілля, кількість якого може сягати 40 %. Це є причиною появи ряду дефектів випалених виробів та їх невисокої якості – особливо, коли відходи використовуються в масах як основний чи мінеральний компонент («чорна серцевина», тріщини, низькі міцність та морозостійкість). Все це вимагає застосування певних технологічних прийомів, які допомагають зменшити чи видалити залишковий паливний компонент на різних етапах виробництва, та покращити властивості готової продукції.

Аналіз опублікованих матеріалів. Основним і ставшим вже традиційним для технології рядової цегли шляхом зменшення вмісту вуглецевого компоненту у тонких відходах вуглезбагачення є впровадження спеціальних (подовжених чи багатоступеневих) режимів випалу продукції [2]. Відомий

також спосіб змішування відходів збагачення вугілля різного за марками, а отже і за вмістом паливного залишку [3]. Це надає змогу усереднювати склад відходів, зменшувати кількість вуглецю у масі і переробляти відходи різних збагачувальних фабрик. Проте випал все одно слід вести за спеціальним режимом.

Ефективним способом мінімізації вуглецю у відходах вуглезбагачення є їх попередня термічна обробка, яка дозволяє знизити до заданого рівня кількість залишкового палива [4]. Техногенний матеріал стає однорідним, зневодненим і готовим до використання, а випал напівфабрикатів після означеної підготовки сировини проводиться за звичайним режимом. Okрім скорочення тривалого циклу термообробки, перевагою такого способу підготовки відходів флотації є те, що він відкриває перспективи їх використання у керамічних масах як основної сировини.

Постановка задачі дослідження. До високовуглецевих відходів флотації вугілля найбільш доцільно застосовувати попередню термічну обробку при температурах 500 – 550 °C [5]. Тривалість процесу залежить від особливостей теплового агрегату і необхідної кількості «корисного» вуглецю, який можна залишити у матеріалі (при випалі напівфабрикатів він виконує функцію паливної добавки). При такій попередній підготовці має відбуватися термічна активація мінеральної частини відходів, за рахунок перебігання реакцій розкладу глинистих мінералів, що при подальшому випалі напівфабрикатів, мабуть, буде сприяти збільшенню швидкості їх спікання. Водночас глиниста речовина відходів втрачає свої пластичні властивості і тому їх використання при пластичному способі формування може бути ускладненим чи навіть неможливим.

У зв'язку з викладеним вище задачею даної роботи було встановлення кількості глинистого компоненту шихт, що містять термооброблені вуглевідходи, необхідної для отримання матеріалів з властивостями стінової і фасадної кераміки, визначення найбільш прийнятного способу формування зразків при використанні вуглевідходів як мінеральної добавки мас чи основного компоненту. Додатково було поставлено задачу експериментальної перевірки гіпотези про термоактивацію мінеральної частини вуглевідходів під час їх підготовки та можливість використання за рахунок цього прискорених режимів випалу.

Основна частина. Для проведення досліджень були взяті тонкі відходи флотаційного збагачення вугілля ТОВ «Моспінське вуглезбагачувальне під-

приємство». Відходи представляють собою високовуглецеву глинисто-ілисту масу ($C^d = 23,6$ мас. %) з допустимим вмістом з'єднань сірки (у перерахунку на $\text{SO}_3 = 0,5$ мас. % [2]). Згідно з результатами гамма-спектрометричного аналізу за вмістом радіонуклідів відходи відносяться до першого класу і можуть використовуватись у будівництві без обмежень. Мінеральна основа вуглевідходів – гідрослюдисто-каолінітова з високим вмістом кварцу (26 мас. %). Для складання шихт використовувалась середньопластична легкоплавка глина Артемівського родовища гідро слюдисто-каолінітового типу з високим вмістом кварцу (~ 22 мас. %) та карбонатів (~ 13 мас. %). Хімічний склад використаних сировинних матеріалів наведений в таблиці.

Таблиця – Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	В.п.п.
Вуглевідходи	43,5	15,3	5,5	0,7	1,9	0,7	2,2	0,5	29,7
Глина	63,5	17,2	7,6	3,1	2,4	1,3	0,8	-	4,1

Відходи вуглезбагачення після проходження крізь сито № 05 підлягали попередній термообробці в лабораторній щілинній печі при температурі 500 °C протягом 20 хв. Висота засипки матеріалу становила 7 – 8 мм. Залишковий вміст вуглецю склав $C^d = 7 – 8$ мас. %. В подальшому складалися суміші підготовлених відходів і глини у співвідношеннях: 80 : 20, 60 : 40 і 40 : 60 відповідно.

Зразки у формі кубів зі стороною 2,5 см отримували напівсухим пресуванням (тиск двобічного пресування 15 МПа) і пластичним формуванням. Випал напівфабрикатів здійснювали у лабораторній електричній муфельній печі за двома режимами. Першу частину зразків випалювали за звичайним лабораторним режимом із швидкістю підйому температури 2 °C/хв і витримкою при максимальній температурі протягом 1 години. Для перевірки гіпотези про активацію глинистої складової попередньо термооброблених вуглевідходів, внаслідок чого з'являється можливість їх прискореного спікання, швидкість підйому температури випалу інших зразків була більшою і складала 3,5 °C/хв. Максимальна температура випалу (1030 °C) визначалася за характеристиками спікання обох сировинних компонентів і відповідала максимальному можливому ступеню їх спікання без ознак перепалу. Швидкість охолодження керамічних матеріалів за обома режимами складала 1 °C/хв.

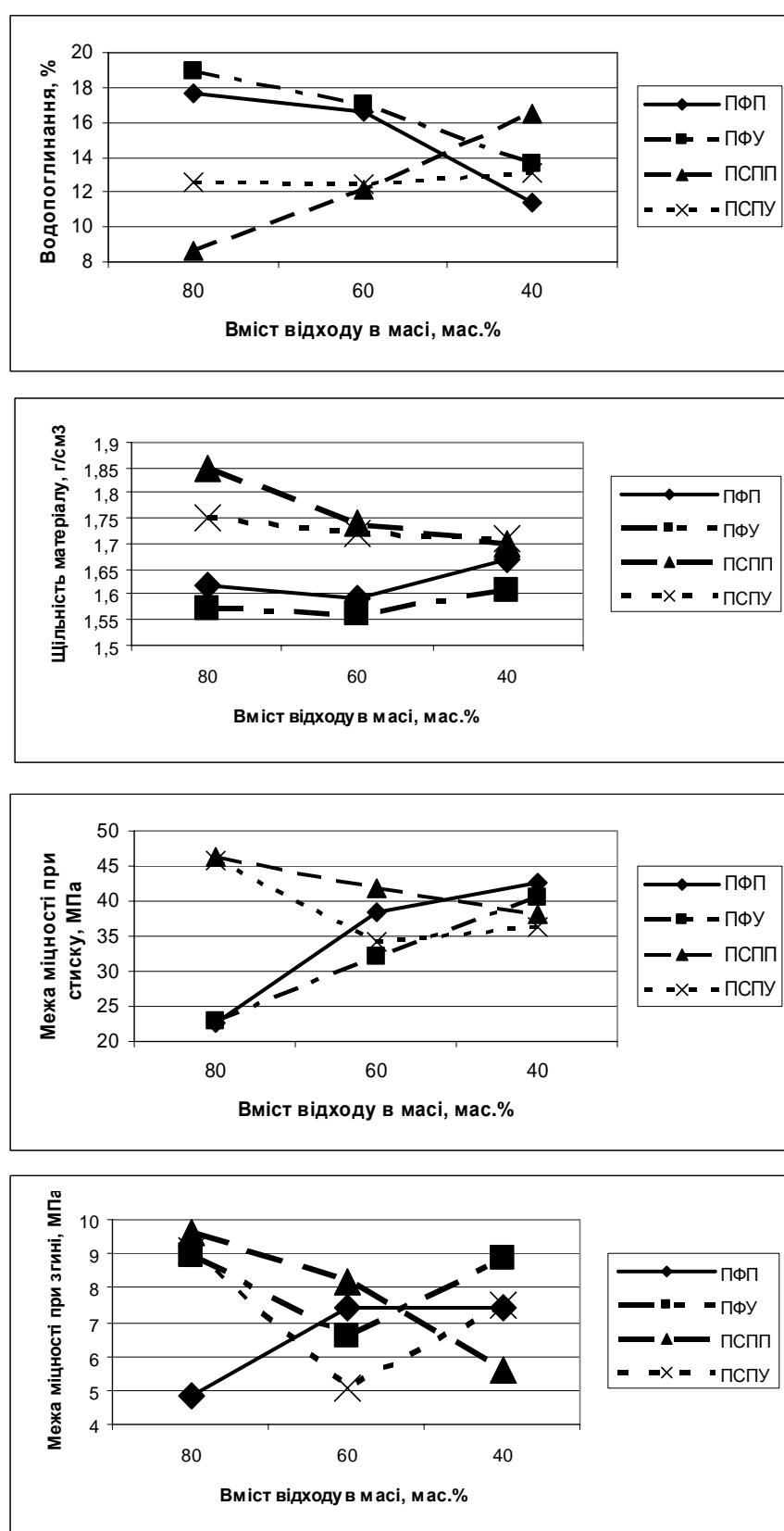
Для отриманих керамічних зразків були встановлені їх фізико-технічні характеристики, які завжди розглядаються для будівельної кераміки: водо-

поглинання, межа міцності при стиску, межа міцності при згині та щільність. Результати дослідження властивостей матеріалів, отриманих із шихт з різним співвідношенням відходів і глини, різними способами формування та випалених за двома режимами, у графічному вигляді наведені на рисунку.

Як можна побачити з наведеного рисунку, значення водопоглинання, необхідні для лицьової цегли (14 %) досягаються при використанні відходів у шихтах у кількості більше 50 % для напівсухого способу пресування і менше 50 % – для пластичного формування. Водопоглинання матеріалів, що отримані з шихт з високим вмістом відходів вуглезбагачення (60 – 80 %), необхідне для фасадних плиток (12 %), може бути забезпечене тільки з використанням напівсухого способу пресування. Цей спосіб формування приводить до отримання і більш щільної структури матеріалів, що наочно видно із наведених кривих зміни щільності зразків. Найнижчу щільність (в середньому 1,65 г/см³) мають зразки, які формувалися пластичним способом при всіх дослідних співвідношеннях сировинних матеріалів.

Залежності, наведені для межі міцності при стиску зразків, узгоджуються із залежностями по водопоглинанню і показують, що оптимальна з точки зору цих властивостей структура матеріалів утворюється при вмісті відходів у шихті в кількості 60 – 80 % і використанні напівсухого пресування. Найкраща міцність при згині спостерігається для матеріалів з найбільшим вмістом відходів (80 %), отриманих також способом напівсухого пресування.

Аналіз властивостей зразків, отриманих за двома різними режимами випалу (звичайних та прискорений), показав, що в цілому властивості таких матеріалів мало чим відрізняються. Особливо гарно це видно на щільності та межі міцності при стиску. Для останньої властивості спостерігається майже повне співпадання значень для матеріалів з максимальним вмістом відходів. Це приводить до висновку, що при використанні термооброблених відходів у складах мас до напівфабрикатів можна застосувати і менш тривалі за часом режими випалу для отримання матеріалів майже з таким же рівнем властивостей. Це стає можливим, вірогідно, завдяки попередній термопідготовці відходів, під час якої відбувається не тільки видалення надлишкового вуглецю, але й розклад та аморфізація глинистих мінералів – ендотермічні процеси, які потребують теплової енергії на їх протікання. Енергія, яка сповіщається на півфабрикату під час його випалу, вже не витрачається на розклад глинистих мінералів золи відходів (тільки на мінерали глинистої добавки), а забезпечує власне процес спікання.



ПФП – пластичне формування, звичайний випал; ПFY – пластичне формування, прискорений випал; PSPP – напівсуше пресування, звичайний випал; PCPU – напівсуше пресування, прискорений випал

Рисунок – Властивості випалених матеріалів

За рахунок цього стає можливим скорочення циклу термічної обробки. Деяке погіршення властивостей зразків, отриманих за прискореним випалом, цілком можливо пов'язане із надлишковим вмістом залишкового вуглецю у термооброблених відходах. Тому для отримання матеріалів в таких умовах залишковий вміст вуглецю у відходах має бути меншим.

Висновки.

Отримані результати свідчать про можливість використання високовуглецевих відходів флотації вугілля в технології фасадної кераміки при їх вмісті в масах як основного сировинного компоненту чи мінеральної добавки за умови попередньої термічної обробки відходів.

Найбільш доцільним способом формування виробів на основі термооброблених відходів є напівсухе пресування, яке забезпечує необхідні для фасадної кераміки властивості при використанні відходів у масах у максимальних кількостях. Використання пластичного формування дозволяє залучити термооброблені відходи у маси для фасадної кераміки тільки як мінеральну добавку.

Термічна підготовка відходів флотації дозволяє прискорити випал напівфабрикатів при використанні відходів у масах навіть у максимальних кількостях. Для проведення прискорених режимів випалу матеріалів на основі термооброблених вуглевідходів вміст в них залишкового вуглецю має бути меншим ніж 7 %.

Список літератури: 1. Сировина глиниста органо-мінеральна з відходів вуглевидобутку та вуглезагачення для керамічних виробів. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-9-94. – [Чинний від 1994-04-01]. – К.: Міністерство України у справах будівництва і архітектури, 1994. – 7 с. – (Державний стандарт України). 2. Виговская А.П. Температурный режим обжига стеновых керамических изделий из отходов флотации углей: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 „Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов” / А.П. Виговская. – К., 1986. – 17 с. 3. Пат. 23024 Україна, МПК (2006) C04B 33/02. Спосіб підготовки відходів гравітаційного вуглезагачення для використання у виробництві стінової кераміки / Войтенко Б.І., Рубчевський В.М., Чернишов Ю.О., Шміговський М.Я., Хлопков Л.П., Чернишов Б.Ю.; заявник і патентовласник ВАТ „Запорожжококс”. – № 94107288; заявл. 18.10.94; опубл. 30.06.98, Бюл. № 3. 4. Карпачева А.А. Стеновые керамические изделия на основе отходов углеобогащения и железосодержащих добавок. автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.23.05 „Строительные материалы и изделия” / А.А. Карпачева. – Томск, 2009. – 21 с. 5. Щукіна Л.П. Особливості використання органо-мінеральної сировини Донецької області в технології фасадної кераміки / [Л.П. Щукіна, В.В. Цовма, Г.В. Лісачук та інш.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С 179 – 182.

УДК 666.635

Застосування високовуглецевих відходів збагачення вугілля у виробництві будівельної кераміки / В.В. ЦОВМА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 124 – 131. – Бібліогр.: 5 назв.

В статье исследована возможность использования отходов флотации углей как основного сырьевого компонента масс при производстве строительной керамики. Установлена возможность получения керамики архитектурно-фасадного назначения по ресурсосберегающей технологии. Рассмотрены дополнительные способы минимизации остаточного топливного компонента отходов углеобогащения и масс на их основе. Показана целесообразность использования полусухого способа прессования масс, которые содержат 80 % термически обработанных отходов.

Ключевые слова: отходы флотационного обогащения углей, минимизация топливного компонента, термическая подготовка, полусухое прессование, основной сырьевой компонент, фасадная керамика

The possibility of coal floatation fine wastes use as a basic raw material for production of building ceramics is investigated in the article. The possibility to obtain architectural facade ceramics by resource saving technology has been set. Additional methods of remaining fuel component minimization for the coal enrichment wastes and masses on their basis have been considered. The expediency of applying the half-dry pressing method of the masses that contain 80 % of thermally treated wastes has been shown.

Key words: coal floatation fine wastes, remaining fuel component, thermally treatment, half-dry pressing, a basic raw material, facade ceramics

УДК 621.357: 620.197: 66.092.89

О.С. ШЕПЕЛЕНКО, мол. наук. співроб., НТУ“ХПІ”,
М.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ“ХПІ”,
О.І. ЗЕЛЕНСЬКИЙ, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., ДП “УХІН”,
В.М. ШМАЛЬКО, канд. техн. наук, заст. дир., ДП “УХІН”,
К.В. ЯКУБА, студ., НТУ“ХПІ”

КОМПОЗИТНІ НІКЕЛЕВІ ПОКРИТТЯ, АРМОВАНІ ОДЕРЖАНИМИ З ДЕШЕВОЇ СИРОВИНІ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Методом ультразвукового диспергування виділено вуглецеві наноструктури (ВНС) з твердих продуктів коксування вугілля. Визначено час, за який повнота екстрагування ВНС є максимальною. Досліджено кінетику осадження композиційних електрохімічних покріттів (КЕП) нікель – ВНС. Показано зростання протикорозійних властивостей отриманих КЕП порівняно з індивідуальними нікелевими покріттями без погіршення зовнішнього вигляду осадів.

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, композитні покріття, корозійна стійкість.

© О.С. Шепеленко, М.Д. Сахненко, О.І. Зеленський, В.М. Шмалько, К.В. Якуба, 2012

ISSN 2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2012. № 63 (969)

Привабливим методом підвищення фізико-механічних властивостей матеріалів, зокрема і гальванічних покриттів, є їхня модифікація мікро- та нанорозмірними частинками нітридів, карбідів, оксидів, алмазу і навіть фторопласти, яка дозволяє надавати бажані властивості поверхні матеріалів [1, 2]. З моменту відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) неодноразово підтверджено високий рівень їх фізико-механічних властивостей, тому привабливим виглядає використання вуглецевих нанорозмірних структур (ВНС), як наповнювачів, при створенні новітніх композиційних матеріалів. Відомо [2, 3], що армуванням металевої матриці ВНТ можна суттєво покращити протикорозійні властивості покриття. Водночас проблемою ВНТ-вмісних композитних матеріалів є недостатня адгезія металу і армуючого компонента через низьку змочуваність ВНС, тому перспективним способом отримання армованих металевих покриттів є електролітичне осадження. Відсутність стадії кристалізації розплаву при використанні методу електроосадження дозволяє отримувати високоякісні композити з високою адгезією [4] та підвищеною корозійною стійкістю [5]. Однак через високу собівартість ВНТ, зумовлену складністю та витратністю способів отримання і розділення вказаної алотропної модифікації вуглецю, їх застосування у сучасний техніці обмежено. Авторами [6] встановлено утворення ВНС з парогазових продуктів коксування вугілля в об'ємі коксової печі. Такий продукт може стати дешевою альтернативою ВНС, отриманим за класичними способами, тому встановлення можливості використання несепарованих ВНС, екстрагованих з продуктів коксохімічної переробки вугілля, для гальванохімічного створення композиційних наноструктурованих покриттів з нікелевою матрицею зумовило мету роботи.

ВНС з коксового пилу екстрагували водними розчинами варійованого складу при диспергуванні суспензії впродовж проміжку часу близько 60 хв. (рис. 1), достатнього для виходу основної частини ВНС, оскільки подальше виділення економічно не доцільне. Інтенсифікацію виділення ВНС здійснювали ультразвуком (22 кГц, потужність 150 Вт) за допомогою диспергатора УЗДН-2Т. Для визначення виходу наноструктур з продуктів коксування вугілля використовували гравіметричний метод. Водні суспензії ВНС, отримані з різною тривалістю екстрагування, упарювали до сухого залишку і зважували. Композитні нікелеві покриття наносили з електролітів складу ($\text{г}/\text{дм}^3$): нікелю сульфат – 270, нікелю хлорид – 75, кислота боратна – 45, до яких додавали екстракт ВНС, з наступним фільтруванням суспензій, при $T = 50^\circ\text{C}$.

Для дослідження кінетики катодних процесів та імпедансних вимірю-

вань використовували сталевий (Ст. 3) та нікелевий електроди з фіксованою робочою поверхнею, а неробочу поверхню ізолявали від дії середовища пластиносю АСТ-Т. Поляризаційні вимірювання проводили за трьохелектродною схемою з платиновим допоміжним електродом. Як електрод порівняння використовували насичений хлоридсрібний напівелемент ЭВЛ-1М1, відносно якого і наведено значення електродних потенціалів.

Встановлено, що введення в електроліт нікелювання ВНС зсуває стаціонарний потенціал робочого електрода у бік від'ємних значень майже на 100 мВ. Порівняльний аналіз результатів вольтамперометричних досліджень у електролітах нікелювання за відсутності та з додаванням ВНС вказує на зростання відповідних катодних струмів у ВНС-вмісному електроліті, причиною чого імовірно є перебіг парціальної катодної реакції відновлення сульфуру, наявного у коксовому пилу, який потрапляє до електроліту разом з ВНС при диспергуванні. За однакових густин струму вихід за струмом (ВС) виявивсявищим в електролітах без додавання ВНС (рис. 2), що є закономірним з огляду на наявність парціального катодного процесу у ВНС-вмісних розчинах. Зниження ВС при зростанні густини струму зумовлене, вочевидь, перебігом конкуруючого процесу відновлення водню та розвиненням поверхні. Співставлення швидкості корозії, вимірюної методом імпедансу (рис. 3), з результатами хронопотенціометрії (рис. 4) яскраво свідчать про вищі протикорозійні властивості композиційних покриттів у порівнянні з нікелевими.

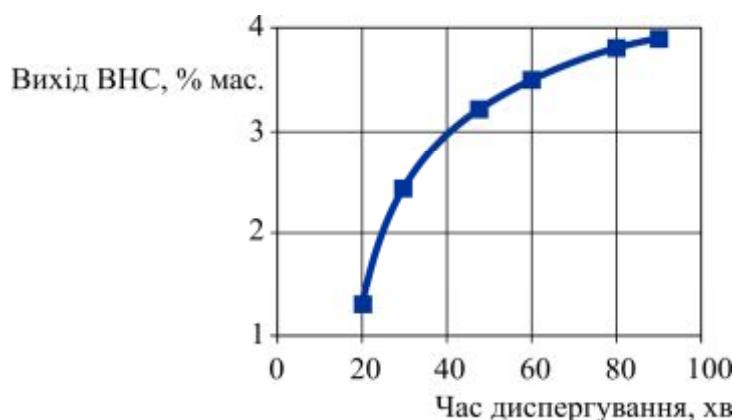


Рис. 1 – Залежність виходу ВНС (мас. %,) з коксового пилу від часу диспергування

Впродовж семи діб експозиції у розчині 0,1 М NaCl + 1M Na₂SO₄ швидкість руйнування нікелевого покриття постійно зростала (рис. 3), при цьому його потенціал залишався незмінним у часі (рис. 4). Натомість швидкість корозії зразків з композиційним покриттям стабілізувалась на третю добу експозиції, а їх потенціал впродовж усього терміну досліджень був

більш додатним майже на 100 мВ за потенціал зразків з індивідуальним нікелевим покриттям, що відображає меншу активність ВНС-вмісного покриття.

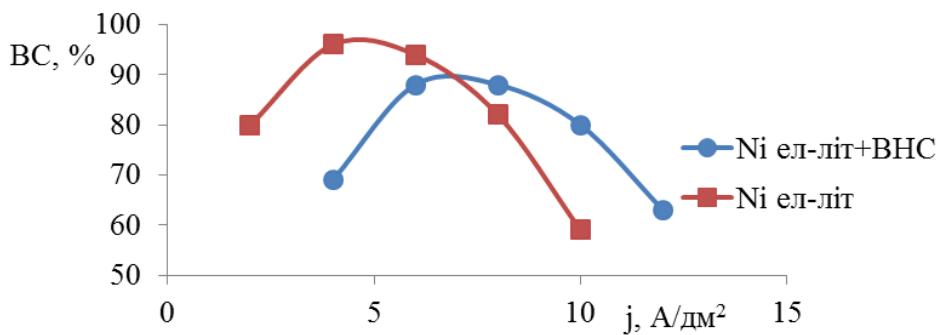


Рис. 2 – Залежність виходу за струмом (ВС) від густини струму в електролітах нікелювання та отримання Ni – ВНС композиційного покриття.

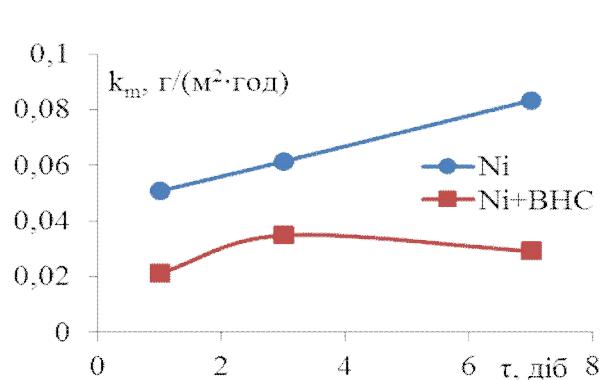


Рис. 3 – Хронограми швидкості корозії

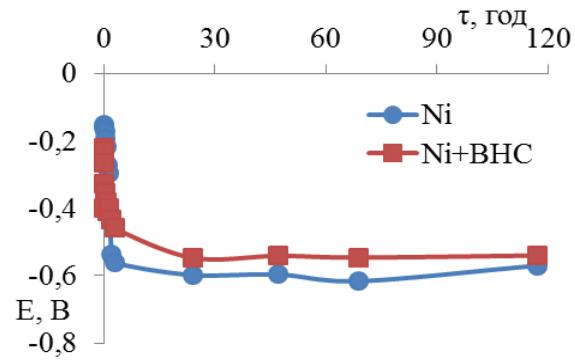


Рис. 4 – Залежність потенціалу електродів від часу експозиції зразків

Таким чином, для підвищення протикорозійних властивостей нікелевих покриттів доцільно їх армувати ВНС, отриманими з продуктів коксохімічних виробництв, а композиційні покриття можна рекомендувати як альтернативу нікелевим.

Список літератури: 1. Підгайчук С.Я. Електрохімічні композиційні покриття з добавкою наноструктур: актуальність та перспективи їх отримання та дослідження / [С.Я. Підгайчук, Г.А. Покришико, Н.М. Яворська, Л.Л. Сартинська] // Віsn. Хмельницького нац. ун-ту. – 2009. – № 1. – С. 136 – 139. 2. Chen X.H. Electrodeposited nickel composite containing carbon nanotubes / [X.H. Chen, F.Q. Cheng, S.L. Zhao, D.Y. Li] // Surf. Coat. Technol. – 2002. – Vol. 155, Iss. 2 – 3. – P. 274 – 278. 3. Шепеленко О.С. Електролітичне формування композиційних покриттів з вуглецевими наноструктурами / [О.С. Шепеленко, М.Д. Сахненко, К.В. Якуба, О.І. Зеленський] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: ХХ між нар. наук.-практ. конф., 17-23 квіт. 2012 р.: тези доп. – Х., 2012. – Ч.ІІ. – 2012. – С. 273. 4. Huiqing Wu Composite Electrodeposition of Zinc and Carbon Nanotubes / [Wu Huiqing, Ding Guifti, Wang Yuchao et al.] // 1-st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 18-21 jan. 2006 y.: proc. – Zhuhai, China, 2006.

- P. 455 – 458. 5. Chen X.H. Corrosion behavior of carbon nanotubes – Ni composite coating / [X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao et al.] // Surf. Coat. Tech. – 2005. – Vol. 191, Iss. 2 – 3. – P. 351 – 356.
6. Shmalko V.M. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products / V.M. Shmalko, O.I. Zelensky // Karbo. – 2010. – № 3. – P. 130 – 134.

Надійшла до редколегії 01.11.12

УДК 621.357: 620.197: 66.092.89

Композитні нікелеві покриття, армовані одержаними з дешової сировини вуглецевими наноструктурами / О.С. ШЕПЕЛЕНКО, М.Д. САХНЕНКО, О.І. ЗЕЛЕНСЬКИЙ, В.М. ШМАЛЬКО, К.В. ЯКУБА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (939). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 131 – 135. – Бібліогр.: 6 назв.

Методом ультразвукового диспергирования выделены углеродные наноструктуры (УНС) из твердых продуктов коксования угля. Определено время, за которое полнота извлечения УНС является максимальной. Исследована кинетика осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) никель - УНС. Показан рост противокоррозионных свойств полученных КЭП по сравнению с индивидуальными никелевыми покрытиями без ухудшения внешнего вида осадков.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, композитные покрытия, коррозионная стойкость.

Carbon nanostructures (CNS) were isolated by hard products of a coal coking ultrasonic dispersing. The CNS's extraction optimal time was determined. The kinetics of composite electrochemical plantings (CEP) deposition nickel – CNS is investigated. An increasing of a CEP's anticorrosion properties compared with individual nickel coatings is shown.

Keywords: carbon nanostructures, composite coatings, corrosion resistance.

Т.Г. ФІЛІНСЬКА, мол. наук. співр., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ;
О.В. ЧЕРВАКОВ, д-р. тех. наук, доц., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ;
К.О. ГЕРАСИМЕНКО, канд. хім. наук, ас., ДВНЗ УДХТУ,
Дніпропетровськ;
О.В. ЦАПКО, студ., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ;
А.О. ФІЛІНСЬКА, ас., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ

ПЕРЕРОБКА ЖИРОВМІСНОЇ СИРОВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗATORІВ

В статті наведено результати дослідження гліцеролізу соняшникової олії та курячого жиру з використанням нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів. Розглянуто можливість застосування продуктів гліцеролізу соняшникової олії та курячого жиру в якості емульгаторів водно-жирових емульсій.

Ключові слова: гліцероліз, жировмісна сировина, гетерогенні сульфокислотні полімерні каталізатори, емульгатори.

Основна властивість, яка обумовлює широке використання моно- (МГ) і діацилгліцеролів (ДГ) в харчовій промисловості та інших областях народного господарства, в медицині та косметиці полягає в їх емульгуючій здатності.

Однак, виробництво такого типу емульгаторів в Україні майже не представлене і виробники закуповують їх закордоном. Тому розробка методів синтезу МГ і ДГ з вітчизняної дешевої сировини є актуальною задачею.

При синтезі МГ і ДГ традиційно використовують гомогенні каталізатори (КОН, H_2SO_4). Однак використання таких каталізаторів пов'язано з утворення побічних продуктів реакції, корозійною дією каталізаторів на устаткування, неможливістю регенерації каталізатора та інше [1].

Враховуючи вищевказані недоліки традиційних гомогенних (лужних і кислотних) каталізаторів, актуальним є використання нових гетерогенних каталізаторів, які дозволяють спростити технологію, поліпшити екологічні та економічні показники процесу виробництва МГ і ДГ.

Метою даної роботи є визначення ефективності використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів в реакціях гліцеролізу жировмісної сировини; підбір ефективних умов проведення реакції та дослідження емульгуючої здатності продуктів гліцеролізу.

Експериментальна частина

В роботі проведено гліцероліз жировмісної сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

© Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, О.В. Цапко, А.О. Філінська, 2012

В якості вихідної сировини для синтезу МГ і ДГ використана рафінована соняшникова олія та курячий жир, характеристика яких наведена в табл. 1 і гліцерол кваліфікації «ч» за ГОСТ 6259-75.

Визначення якісних показників жировмісної сировини та продуктів гліцеролізу: густина, вміст вологи, кислотне число (К.Ч.), йодне число (Й.Ч.), проводили по стандартним методикам [2-5].

Таблиця 1 – Характеристика сировини

Жировмісна сировина	Густина, кг/м ³	Вологість, %	К. Ч., мг КОН/г	Й. Ч., г I ₂ /100г
Олія соняшникова рафінована	920	0,20	0,15	124,60
Курячий жир	980	0,6	5,5	87,42

В якості каталізаторів процесу гліцеролізу використано нові гетерогенні полімерні каталізатори – сульфокислотні похідні поліаміду (С-ПА) [6] та сульфокислотний композитний матеріал (СКМ-К) [7] на основі сульфокислотного крезолформальдегідного полімеру, що містить 50 % нанорозмірного SiO₂.

Кatalізатори розроблені на кафедрі Хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

Для визначення ефективності використання нових каталізаторів гліцеролізу проводили також з використанням промислових іонообмінних смол марок КСМ-2 та КУ-2-8 (ДП «Смоли», Україна) [8]. Характеристика каталізаторів наведена в табл. 2.

Таблиця 2 – Характеристика каталізаторів

Кatalізатор	Структура	Статична обмінна ємність, мг-екв/г	Загальна пористість, см ³ /г
Дослідні зразки			
С-ПА	гелева	2,57	2,32
СКМ-К	пориста	1,78	8,3
Промислові			
КУ-2-8	гелева	5,5	2,8
КСМ-2	пориста	4,7	4,0

Кількість іоногенних груп в каталізаторі визначали за методикою, наведеною в роботі [9].

Для іонітів, до яких можна віднести і синтезовані каталізатори, показник, яких характеризує кількість іоногенних груп є статична обмінна ємність (СОЄ). Загальну пористість каталізаторів визначали по поглинанню органічних розчинників, за методикою наведеною в роботі [10].

Якісний аналіз складу продуктів гліцеролізу проводили методом тонкошарової хроматографії [11, 12].

Для дослідження використовували готові пластини для тонкошарової хроматографії Silufol (20×20 см; підкладка – алюмінієва фольга; сорбент – силікагель; зв'язуюча речовина – крохмаль), в якості рухомої фази (елюент) використовували суміш гексану, діетилового ефіру і оцтової кислоти (80 : 20 : 2).

На шар сорбенту наносили краплі досліджуваних зразків і занурювали край пластини в елюент, який знаходиться на дні скляної камери, що герметично закривається.

Елюент піднімається по шару сорбенту, аналізована суміш переміщається в тому ж напрямку, компоненти суміші поділяються і розташовуються на пластині окремими зонами.

Зони речовин виявляли в парах йоду. Ідентифікацію розподілених речовин проводили шляхом порівняння з відомими зразками.

Гліцероліз проводили за узагальненою методикою:

- змішування жировмісної сировини, гліцеролу та каталізатору;
- проведення реакції гліцеролізу при інтенсивному перемішуванні та нагріванні;
- виділення з реакційної суміші відпрацьованого гетерогенного каталізатору шляхом фільтрування або декантацією;
- розділення продуктів гліцеролізу екстракцією ізопропіловим спиртом;
- відгонка ізопропілового спирту з екстрактів та визначення виходу МГ.

Обговорення результатів

З метою визначення ефективності використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів проведено гліцероліз соняшникової олії рафінованої, як модельної сировини (табл. 3).

Порівняльні результати гліцеролізу соняшникової олії з використанням промислових і синтезованих каталізаторів, а також визначення впливу попередньої підготовки каталізаторів на вихід МГ наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Гліцероліз соняшникової олії з використанням синтезованих і промислових катализаторів

Кatalізатор	Попередня підготовка катализатору	Вихід МГ, %
Дослідні зразки		
СКМ-К	без підготовки	4
	замочений в гліцеролі при 20 °C протягом 24 год	5
	замочений в соняшниковій олії при 20 °C протягом 24 год	5
С-ПА	без підготовки	3,1
	замочений в гліцеролі при 20 °C протягом 24 год	1,1
	замочений в соняшниковій олії при 20 °C протягом 24 год	3,9
Промислові катализатори		
КСМ-2	без підготовки	3,8
	замочений в гліцеролі при 20 °C протягом 24 год	4,3
	замочений в соняшниковій олії при 20 °C протягом 24 год	4,4
КУ-2-8	без підготовки	2,9
	замочений в гліцеролі при 20 °C протягом 24 год	1
	замочений в соняшниковій олії при 20 °C протягом 24 год	3,5

Примітки: мольне співвідношення соняшникова олія:гліцерол 1 : 3; температура процесу – 100 °C; тривалість – 4 год; кількість катализатору – 10 % від маси соняшникової олії

Спираючись на отримані дані (табл. 3), можна зробити висновок, що найбільш ефективним є використання катализатору СКМ-К.

Низький вихід МГ при використанні замочених в гліцеролі катализаторів С-ПА та КУ-2-8 може бути пояснено, ймовірно, високою адсорбцією гліцеролу на активних центрах і в такому випадку катализатори фактично є інгібіторами реакції.

Аналіз впливу мольного співвідношення соняшникова олія:гліцерол (рис. 1) та кількості катализатору (рис. 2) показує, що ефективна кількість катализатору СКМ-К в реакційній масі 10 %, а мольне співвідношення соняшникова олія:гліцерол 1 : 3 оскільки подальше збільшення значення показників не дає пропорційно високого виходу МГ, тому являється економічно невигідним.

З рис. 3 видно, що ефективна температура проведення гліцерилізу – 140 °C. Однак слід враховувати, що при 140 – 180 °C отримані МГ мають жовтий колір, що вказує на можливе окислення киснем повітря, яке починається вже при температурах менше 140 °C.

Отже, на нашу думку, доцільно проводити гліцероліз при 100 °C, оскільки в такому випадку процес є менш енергоємним, а утворені МГ мають білий колір.

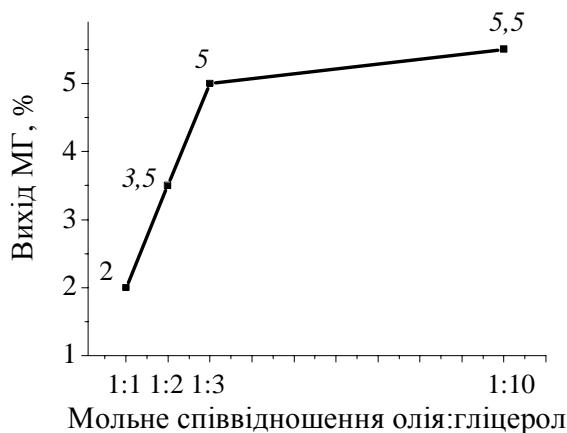


Рис. 1 – Залежність виходу МГ від мольного співвідношення олії:гліцерол при 100 °C, протягом 4 год та кількості катализатору СКМ-К 10 % від маси олії

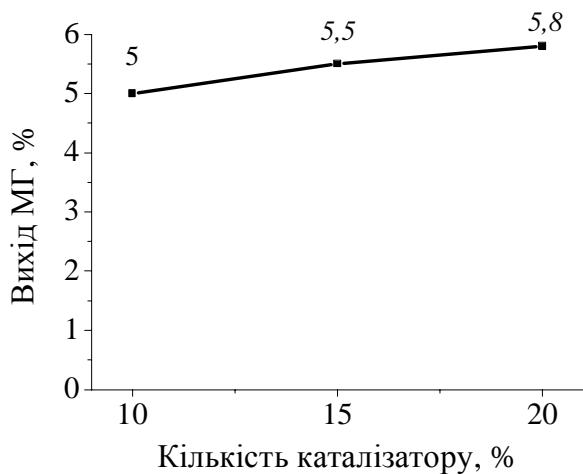


Рис. 2 – Залежність виходу МГ від кількості катализатору СКМ-К в реакційній масі при 100 °C, протягом 4 год і мольному співвідношенні олії:гліцерол = 1:3

Дані, наведені на рис. 4, вказують на те, що ефективна тривалість процесу гліцеролізу складає 8 год, що ймовірно пов'язано з рівновагою реакції, яка встановлюється при даних параметрах.

В ході роботи також визначено кількість гліцеролу, що знаходиться в продукті реакції гліцеролізу (табл. 5). Визначення проводили шляхом промивання продукту теплою водою (50 – 60 °C).

З метою встановлення можливості багаторазового використання катализатору СКМ-К досліджено зміну його статичної обмінної ємності в залежності від тривалості реакції (табл. 6).

Визначивши на соняшниковій олії прийнятні параметри процесу, а саме: мольне співвідношенні олії : гліцерол = 1 : 3, кількості катализатору СКМ-К –

10 % від маси олії, тривалість – 8 год і температура – 100 °C, проведено гліцеролізу на більш дешевому курячому жирі.

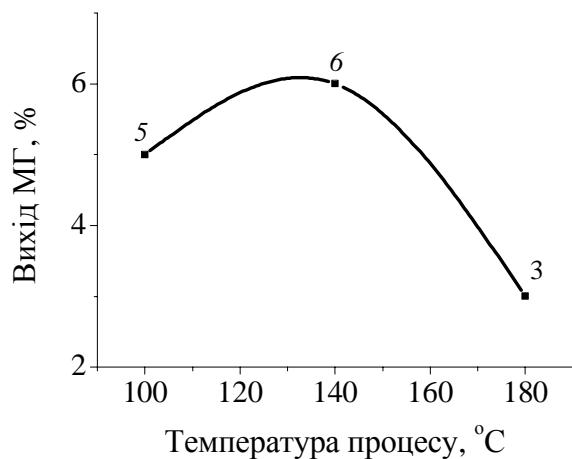


Рис. 3 – Залежність виходу МГ від температури процесу при перемішуванні протягом 4 год, мольному співвідношенні олія : гліцерол = 1 : 3 та кількості катализатору СКМ-К 10 % від маси олії

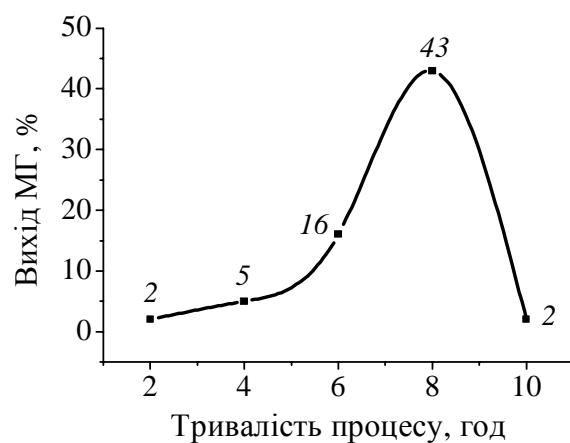


Рис. 4 – Залежність виходу МГ від тривалості процесу при 100 °C, мольному співвідношенні олія : гліцерол = 1 : 3 та кількості катализатору СКМ-К 10 % від маси олії

Таблиця 5 – Визначення кількості гліцеролу в суміші після гліцеролізу

Розділення продуктів гліцеролізу	Мольне співвідношення соняшникова олія:гліцерол	Температура, °C	Тривалість процесу, год	Кількість катализатора від маси олії, %	Вихід МГ, %
З промиванням водою	1 : 3	100	8	10	40
Без промивання водою					43

Таблиця 6 – Вплив тривалості реакції гліцеролізу на СОЄ кatalізатора

Кatalізатор	Тривалість, год	СОЄ до синтезу	СОЄ після синтезу	Зменшення СОЄ в ході синтезу, %
СКМ-К	4	1,78	1,68	5,23
	6	1,78	1,27	28,65
	8	1,78	0,84	52,81

Властивості продуктів гліцеролізу соняшникової олії і курячого жири наведені в табл. 7.

Таблиця 7 – Характеристика сировини

Продукти гліцеролізу	Вологість, %	К. Ч., мг КОН/г	Й. Ч., г І ₂ /100г	Зовнішній вид (при 20°C)
Олії соняшникової рафінованої: - МГ (концентровані) - суміш з 43 % МГ, 54 % ДГ і ТГ та 3 % гліцеролу	0,1 0,2	0 0,1	105 116	рідкі, білого кольору рідкі, жовтого кольору
Курячого жиру: - МГ (концентровані) - суміш з 48 % МГ, 49 % ДГ і ТГ і 3 % гліцеролу	0,15 0,2	0 0,15	69 78	рідкі, жовтого кольору рідкі, жовтого кольору

Враховуючи те, що МГ і ДГ характеризуються дифільною структурою молекули, проведено дослідження емульгуючих властивостей продуктів гліцеролізу.

З метою виділення чистих МГ з суміші з ди- і триацилгліцеролом (ТГ) використана їх розчинність при 50 °C в ізопропіловому спирті [1].

Чистоту МГ, концентрованих з суміші, перевіряли тонкошаровою хроматографією.

Емульгуючу здатність МГ та сумішей після гліцеролізу порівнювали з дією промислового емульгатора DIMODAN HP (дистильовані МГ).

Попередні дослідження показали, що МГ і суміш МГ, ДГ і ТГ, отримані під час гліцеролізу, утворюють нестабільну емульсію неналежної консистенції, тому в процесі роботи була досліджена можливість часткової заміни промислового емульгатора DIMODAN HP (табл. 8).

При комбінуванні емульгаторів використано МГ і суміш МГ, ДГ і ТГ, отриманих з курячого жиру та рафінованої соняшникової олії.

Дослідження проводили при кількості емульгатору – 1,3 %, співвідношення олії : вода – 5 : 1.

Таблиця 8 – Дослідження емульгуючої здатності при комбінуванні різних емульгаторів за рецептурою рідкого маргарину

Час за який починається розшарування суміші	Відсоток відділення водної фази від загальної кількості води в суміші з використанням комбінованих емульгаторів, % об'ємний				
	50% DIMODAN HP + 50% МГ з рафінованої соняшникової олії	25% DIMODAN HP + 75% МГ з рафінованої соняшникової олії	50% DIMODAN HP + 50% суміші МГ, ДГ і ТГ з рафінованої соняшникової олії	50% DIMODAN HP + 50% МГ з курячого жиру	25% DIMODAN HP + 75% МГ з курячого жиру
0 хв	0	0	0	0	0
5 хв	0	0	0	0	0
10 хв	0	0	0	0	14
20 хв	0	0	0	0	20
40 хв	0	3	0	0	27
60 хв	0	10	2	0	39
80 хв	0	15	5	0	44
100 хв	0	18	5	0	51
120 хв	0	24	5	0	58
24 год	0	39	5	0	67

З табл. 8 видно, що заміна промислового емульгатора DIMODAN HP до 50% продуктами гліцеролізу позитивно впливає на стійкість емульсії. Особливо хорошу емульгуючу здатність виявляють МГ та суміш МГ, ДГ і ТГ, одержані з рафінованої соняшникової олії і МГ, які отримані з курячого жиру.

Це дозволяє використовувати для виробництва емульгаторів дешеву жирову сировину та виключити з технології стадію розділення продуктів гліцеролізу при використанні рафінованої соняшникової олії.

Висновки

В результаті проведених досліджень:

- визначено ефективність використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів в реакції гліцеролізу жировмісної сировини;
- досліджено вплив параметрів процесу на вихід МГ;
- встановлена можливість заміни промислового емульгатора DIMODAN HP до 50% продуктами гліцеролізу, що сприятиме зниженню собівартості готової продукції.

Список літератури: 1. Горяев М. И. Синтез и применение моноглицеридов / М. И. Горяев. – Алма-Ата.: «Наука» КазССР, 1975. – 137 с. 2. Олії. Методи визначення густини: ДСТУ 4633:2006. – [Введ. 2007-01-07]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 19 с. 3. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту вологих та летких речовин: ДСТУ ISO 662:2004. – [Введ. 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 10 с. 4. Олії. Методи визначення кислотного числа: ДСТУ 4350:2004. – [Введ. 2005-01-10]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 18 с. 5. Масла растительные. Методы определения йодного числа: ГОСТ 5475-69. – [Введ. 1970-01-01]. – М.: Госстандарт, 1970. – 6 с. 6. Филинская Т.Г. Сульфокислотные полимерные катализаторы в реакциях этерификации жирных кислот / [Т.Г. Филинская, О.В. Черваков, К.О. Герасименко и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С. 41 – 48. 7. Герасименко К.О. Новые нанокомпозиционные катализаторы / К.О. Герасименко, Т.Г. Филинская, О.В. Черваков // Технологія-2012: Міжнар. наук.-техн. конф., 6-7 квіт. 2012 р.: тези доповідей. – Сєверодонецьк, 2012. – С. 93 – 94. 8. Катиониты: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uacu.org.ua/kationit.php>. 9. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко; за ред. проф. А.Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с. 10. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов. / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с. 11. Rodrigues S. Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol / [S. Rodrigues, L.C.A. Mazzone, F.F.P. Santos at el.] // Braz. J. Chem. Eng. – 2006. – № 2. – Р. 361 – 366. 12. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях / Э. Шталь. – М.: «МИР», 1965. – 508 с.

Надійшла до редколегії 23.10.12

УДК 665.1.09:544.478

Переработка жиросодержащего сырья с использованием гетерогенных катализаторов / Т.Г. ФИЛИНСКАЯ, О.В. ЧЕРВАКОВ, К.О. ГЕРАСИМЕНКО, Е.В. ЦАПКО, А.А. ФИЛИНСКАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (939). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 136 – 144. – Бібліogr.: 12 назв.

В статье приведены результаты исследования глицеролиза подсолнечного масла и куриного жира с использованием новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов. Рассмотрена возможность использования продуктов глицеролиза подсолнечного масла и куриного жира в качестве эмульгаторов водно-жировых эмульсий.

Ключевые слова: глицеролиз, жиросодержащее сырье, гетерогенные сульфокислотные полимерные катализаторы, эмульгаторы.

The glycerolysis researches results of sunflower oil and chicken fat with new heterogeneous catalysts are represented. The possibility of using sunflower oil and chicken fat glycerolysis products as emulsifiers in water-lipid emulsions are studied.

Keywords: glycerolysis, fatty raw materials, heterogeneous sulfoacid polymeric catalysts, emulsifiers

А.Н. РЯЗАНОВ, канд. техн. наук, проф., ЛНАУ, Луганск,
В.И. ВИННИЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., ХНУБА, Харьков

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показано, что в Украине накоплено техногенных отходов значительно больше, чем в других странах. Отходы выделяют в воздух токсичные вещества, отравляют землю и воду. Химический состав минеральной составляющей углесодержащих отходов Донбасса приближается к химическому составу природных каолинов и глин, поэтому они вполне способны заменить аналогичные вещества природных ископаемых, которые используются для производства керамических изделий, керамзита, цемента, бетона, железобетонных изделий, при строительстве дорог. Органическая составляющая отходов способна обеспечить экономия топлива в технологиях производства керамического кирпича, керамзита, цемента, аглопорита и др.

Ключевые слова: строительные материалы, отходы углеобогащения, топливо, экономия, окружающая среда.

Промышленность строительных материалов – одна из энергоемких и материалоемких отраслей промышленности. Одним из направлений снижения энергетических затрат на производство материалов является широкое вовлечение отходов других отраслей промышленности. В настоящее время более 25 млрд. тонн отходов занимают 130 тысяч гектаров украинских черноземов, а также отравляют воду, почву, воздух [1 – 2]. Техногенная нагрузка на окружающую среду превышает аналогичный показатель в соседних странах в 5 – 15 раз [3].

Химическими веществами, содержащимися в промышленных отходах, загрязняются водные бассейны в районах размещения промышленных предприятий, что приводит, в конечном счете, к загрязнению вод Мирового океана, которое способствует резкому снижению его биологической продуктивности и отрицательно влияет на климат планеты [4].

Образование отходов в результате деятельности промышленных предприятий негативно сказывается на качестве почвы. В почве накапливаются избыточные количества губительно действующих на живые организмы соединений, в том числе канцерогенные вещества [2].

Среди неорганизованных источников выбросов токсичных веществ в

окружающую среду особое место занимают отходы угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий. По данным Института угольных энерготехнологий НАН Украины (ИУЭ), запасы угольных шламов и илов в стране составляют более 190 млн. т.

Сухие отходы обогащения антрацита превышают 490 млн. т.

Кроме того, отходы углеобогащения, ежегодно поступающие в отвалы – составляют более 2 млн. т. условного топлива в год; бурые угли, которые сейчас не используются в энергетике – свыше 1.5 млн. т. условного топлива в год [5 – 6].

Под действием кислорода воздуха уголь и сера, являющиеся составной частью углесодержащих отходов, складированных в отвалах, хвостохранилищах, терриконах, окисляются и самовозгораются, органические примеси при этом частично выгорают. При горении выделяются оксиды углерода, азота, сернистого газа, которые опасны для здоровья [7]. Иногда терриконы взрываются. По данным городского портала г. Димитрово Донецкой области [8 – 9] на терриконах шахты имени Димитрова, производственного объединения «Красноармейскуголь» произошла техногенная авария - взрывом террикона был уничтожен жилой поселок.

Изучению воздействия отходов углеперерабатывающих предприятий на окружающую среду посвящены многочисленные работы. Предложено значительное количество способов использования этих отходов[10 – 16, 20 – 22], но, несмотря на это, объемы утилизации остаются незначительными, а терриконы, отвалы и хвостохранилища постоянно пополняются [17]. Эффективным способом снижения техногенной нагрузки и сокращения отходов является их утилизация.

Утилизация отходов обеспечит уменьшение добычи природных полезных ископаемых, сохраняя их для будущих поколений, освобождение занимаемых отходами земель и ликвидацию источников загрязнения окружающей среды, улучшая тем самым экологическую обстановку вокруг действующих предприятий.

Из вышесказанного следует, что проблема переработки и утилизации отходов угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий является актуальной и представляет собой большую народно-хозяйственную важность.

Угольные отходы представляют собой отходы добычи углей и отходы их обогащения [14] (рисунок).

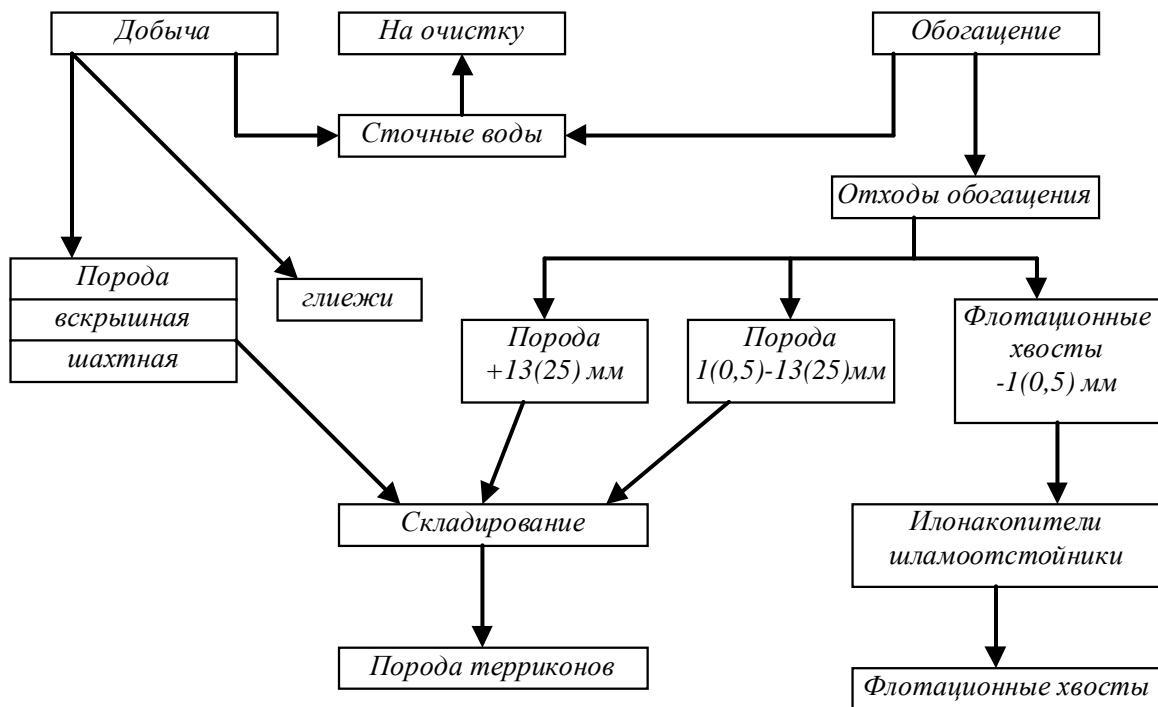


Рис. 1 – Классификация отходов добычи и обогащения углей [14]

Отходами добычи являются породы, получаемые при разработке вскрыши – вскрышные и отходы добычи угля из шахт – шахтные.

В соответствии с типовыми схемами технологического процесса обогащения угля из шахт после измельчения подвергают гидравлической классификации по крупности, затем обогащают методом гравитации, выделяя концентрат, промышленный продукт и породу (отходы гравитационного обогащения углей).

При обезвоживании концентрата выделяют шлам с размером зерен менее 1 мм, который направляют на флотацию.

После флотационного обогащения получают концентрат и отходы флотации (хвосты).

Наибольшее количество угля находится в отходах флотации.

В отходах гравитационного обогащения класса 1 – 13 мм количество угля может достигать 15 %, а в отходах класса 13 – 150 мм – 4 – 7 %.

В отходах угледобычи содержание угля колеблется от 0 до 10 % [14].

Примеси угля в породе терриконов, как сказано выше, в результате реакции взаимодействия с кислородом воздуха выгорают, способствуя превращению материала терриконов в горелую породу.

По основным физическим и химическим свойствам они близки к глинам, обожженным при 800—1000 °С.

Химико-минералогический состав горелых пород разнообразен, однако общим для них является наличие активного глинозема в виде радикалов дегидратированных глинистых минералов или в виде активных глинозема, кремнезема и железистых соединений. Степень обжига горелых пород зависит от многих причин. Периодическое поступление влаги в горячий слой породы, неравномерное количество воздуха, соприкасающегося с поверхностью породы в терриконе, а также значительное количество мелких фракций, затрудняющих доступ кислорода к очагам горения, приводит к тому, что обжиг происходит крайне неравномерно, несмотря на высокую температуру в терриконе. В результате образуется материал различной степени обжига (от спекшегося до слабообожженного) с неодинаковыми физико-механическими свойствами.

При изготовлении большинства строительных материалов основная часть затрат падает на сырье и топливо. Поэтому применение в производстве строительных материалов углесодержащих отходов является одним из основных направлений снижения ресурсоемкости [15] и расхода топлива [18] этого многотоннажного производства. В то же время снижение объемов разрабатываемого природного сырья и утилизация отходов имеет существенное экономико-экологическое значение [17].

Отходы по своему химическому составу близки к природному сырью, используемому промышленностью строительных материалов.

В таблице представлен для сравнения химический состав отходов гравитационного обогащения, флотационного обогащения углей Горловской обогатительной фабрики, горелой породы терриконов и природного минерального сырья: каолина Просяновского месторождения и глины Изюмского месторождения Харьковской области.

Как видно из таблицы, химический состав ООУ и горелой породы близок к химическому составу глин и каолинов.

Для применения в производстве строительных материалов наибольшего внимания заслуживают отходы обогащения углей (ООУ), характеризуемые наименьшими колебаниями состава и свойств, поскольку в процессе получения углей эти отходы достаточно качественно перемешиваются и усредняются [17]. При комплексном использовании отходов они являются одновременно исходными сырьевыми материалами и частично топливом для промышленности строительных материалов. Важность комплексного использования сырьевых материалов можно рассматривать в нескольких аспектах.

Во-первых, утилизация отходов позволяет решить задачи охраны окружающей среды, освободить ценные земельные угодья, занимаемые под отвалы и шламохранилища, устраниТЬ вредные выбросы в окружающую среду.

Во-вторых, отходы в значительной степени покрывают потребность строительной отрасли в сырье.

В-третьих, при комплексном использовании сырья снижаются удельные капитальные затраты на единицу продукции и уменьшается срок их окупаемости.

Таблица – Химический состав отходов и природного сырья

№	Наименование материалов	Массовая доля оксидов, %							
		nnn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃
1	Отходы гравитационного обогащения	15.80	51.02	18.98	9.35	1.83	1.20	3.39	0.67
2	Отходы флотационного обогащения	48.72	33.08	13.64	3.23	1.68	1.03	0.69	0.41
3	Горелая порода	3,5	56,9	26,2	7,9	3,0	1,7	2,4	0,8
4	Каолин	7,97	47,56	37,18	1,59	2,46	0,46	0,76	0,43
5	Глина	8,21	57,76	18,63	6,81	1,03	1,85	1,27	2,23

Установлено, что использование промышленных отходов позволяет покрыть до 40% потребности строительства в сырьевых ресурсах. Применение промышленных отходов позволяет [14-16] на 10...30% снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья, экономия капитальных вложений достигает 35..50%.

Возможности применения горелых пород и отходов углеобогащения в производстве строительных материалов весьма разнообразны. Горелые породы, как и другие обожженные глинистые материалы, обладают активностью по отношению к извести и используются в роли гидравлических добавок в вяжущих известково-пуццоланового типа, портландцементе, пуццолановом портландцементе и автоклавных материалах. Высокая адсорбционная активность и сцепление с органическими вяжущими позволяют применять их в асфальтовых и полимерных композициях. Поскольку обжигаемые в недрах земли или в терриконах угольных шахт горелые породы – аргиллиты, алевролиты и песчаники – имеют в Украине алюмосиликатную природу то они могут применяться в производстве жаростойких бетонов и пористых запол-

нителей. Некоторые горелые породы являются легкими нерудными материалами, что обуславливает их использование как заполнителей для легких растворов и бетонов.

Отходы углеобогащения – ценный вид минерального сырья, который может быть использован в производстве стеновых керамических материалов и пористых заполнителей. В роли вредной примеси в них выступает сера, содержащаяся в сульфатных и сульфидных соединениях. Теплотворная способность их колеблется в широких пределах – от 3360 до 12600 кДж\кг и более.

В производстве стеновых керамических изделий отходы углеобогащения применяют как отщающую или выгорающую топливосодержащую добавку. Введение оптимального количества топливосодержащей добавки в результате более равномерного обжига значительно улучшает прочностные показатели изделий [14] (до 30...40%), экономит топливо (до 30%), исключает необходимость введения в шихту каменного угля, повышает производительность печей.

Возможно применение шлама углеобогащения сравнительно высокой теплотворной способности (18900...21000 кДж/кг) в качестве заменителя части технологического топлива при производстве цементного клинкера [10-13]. Причем, в зависимости от свойств отходов, они могут поступать в печь вместе с сырьевыми материалами, сжигаться в зоне декарбонизации или подаваться совместно с топливом в зону горения печи.

Преобладающим видом топлива на промышленных предприятиях Украины является газ, который покупается за рубежом. В структуре потребляемого топлива в промышленности США и Японии преобладают более дешевые виды топлива: доля угля составляет 90 %, твердых видов горючих отходов – около 10 %. При производстве обжиговых строительных материалов введение углесодержащего компонента в состав сырьевой шихты повышает её энергетический потенциал, что не только позволяет снизить расход технологического топлива на обжиг, но и повысить реакционную способность сырья, интенсифицировать процессы минералообразования и улучшить качество. Выгорание углистых частиц при обжиге клинкера способствует формированию пористых гранул, что позволяет снизить затраты на их помол.

Таким образом, утилизация углесодержащих отходов промышленности, позволяет решить сразу несколько проблем: улучшить экологическую обстановку в районах размещения отходов, сохранить природные месторождения

каолинов и глин для будущих поколений, экономно расходовать топливные ресурсы за счет использования угольной составляющей отходов, снизить себестоимость производства строительных материалов и изделий.

- Список литературы:** 1. Галецький Л.С. Техногенні родовища – нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні / Л.С. Галецький, У.З. Науменко, А.Д. Пилипчук // Екологія довкілля та забезпечення життєдіяльності. – 2002. – № 5-6. – С. 77 – 81. 2. Петрова Л.О. Вплив на навколишнє середовище відходів вуглевидобутку і вуглепереробки / Л.О. Петрова // Геол. журнал. – 2002. – № 2. – С. 81 – 87. 3. Земля тривоги нашої. За матеріалами доповіді про стан навколишнього середовища в Донецькій області у 2004 р. / Під редакцією С. Третьякова. – Донецьк: ОOO ЦЕПІ «ЄПІЦЕНТР ЛТД», 2005. – 152 с. 4. Крайнов С.Р. Геохимические и экологические последствия изменения химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ / С.Р. Крайнов, Г.Ю. Фойгт, В.П. Закутин // Геохимия. – 1991. – № 2. – С. 169 – 182. 5. Дунаевская Н.И. К вопросу о комплексном использовании шламов, сухих отходов углеобогащения, высокозольного и бурого угля в энергетике / Н.И. Дунаевская: (доклад на совещании у Президента НАН Украины 22.02.12 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://esco-ecosys.narod.ru/2012-5>. 6. Целуйко О.В. К вопросу использования отходов углеобогащения / О.В. Целуйко, Т.П. Волкова // Наукові праці Донецького Національного Технічного Університету. – 2007. – (Серія: Гірниче-геологічна). – С. 43 – 47 с. 7. Панов Б.С. Неомінералізація горячих угольних отвалов Донбасса / [Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня, В.С. Мельников, Е.Е. Гречановская] // Минералогический журнал. – 2000. – Т. 22, № 4. – С. 37 – 46. 8. Панов Б.С. Современные экологические проблемы Донецкого бассейна / [Панов Б.С., Шевченко О.А., Дудик А.М. и др.] // Геофиз. Журнал. – 2003. – Т. 25, № 3. – С. 46 – 60. 9. Неизвестные техногенные катастрофы: гибель поселка Нахаловка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dimitrov.ucoz.ua/publ/16-1-0-87>. 10. Бабушкин В.И. Повышение эффективности использования отходов углеобогащения при обжиге цементного клинкера / В.И. Бабушкин, В.И. Винниченко, И.В. Шульга // Уголь Украины. – 1998. – № 4. – С. 48 – 49. 11. Ходыкин Е.И. Использование отходов углеобогащения Коркинского разреза в производстве цемента: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Е.И. Ходыкин. – Челябинск, 1998. – 21 с. 12. Шубин В.И. Использование отходов углеобогащения в зоне декарбонизации вращающейся печи / В.И. Шубин, В.И. Винниченко, Ю.Г. Енч // Цементная промышленность. Экспресс-обзор. – М.: ВНИИЭСМ, 1990. – Сер. 1, Вып. 2. – С. 11 – 16. 13. Кейс Х. Дж. Использование отходов в качестве топлива во вращающихся печах / Х. Дж. Кейс, И. Ротт // Цемент. – 1993. – № 4. – С. 9 – 10. 14. Швайка Д.И. Использование отходов углеобогащения при производстве строительных материалов в УССР / Д.И. Швайка // Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. – М.: ВНИИЭСМ, 1985. – Сер. 11, Вып. 2. – С. 43 – 51. 15. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с. 16. Ицкович С.М. Баженов Технология заполнителей бетона / С.М. Ицкович, Л.Д. Чумаков, Ю.М. Баженов. – М.: «Высшая школа», 1991. – 272 с. 17. Панов Б.С. Современные экологические проблемы Донецкого бассейна / [Б.С. Панов, О.А. Шевченко, А.М. Дудик и др.] // Геофизический журнал. – 2003. – Т. 25, № 3. – С. 46 – 60. 18. Субботин В.И. Энергоисточники в XX веке / В.И. Субботин // Вестник Российской Академии наук. – 2001. – Т. 71, № 12. – С. 1059 – 1068. 19. Исхаков Х.А. Необходимость использования техногенных отходов угледобычи и энергетики / Х.А. Исхаков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. – № 5.

- С. 87 – 89. **20.** Макаров А.С. Получение высококонцентрированного водоугольного топлива на основе отходов углеобогащения для использования в энергетическом комплексе Украины / [А.С. Макаров, О.М. Кобитович, А.И. Егурнов и др.] // Обогащение полезных ископаемых. – 2008. – Вып. 33(74). – С. 170 – 180. **21.** Boylu F. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries / F. Boylu, H. Dincer, G. Atesok // Fuel Processing Technology. – 2004. – № 85. – Р. 241 – 250. **22.** Atesok G. The effect of coal properties on the viscosity of coal-water slurries / [G. Atesok, F. Boylu, A.A. Sirkeci, H. Dincer] // Fuel. – 2002. – Vol. 81. – Р. 1855 – 1858.

Поступила в редакцию 25.10.12

УДК 666.914

Экологические и экономические аспекты использования углесодержащих отходов при производстве строительных материалов / А.Н. РЯЗАНОВ, В.И. ВИННИЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (939). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 145 – 152. – Библиогр.: 22 назв.

Показано, що в Україні накопичено техногенних відходів значно більше, ніж у сусідніх країнах. Відходи виділяють у повітря токсичні речовини, отравляють землю та воду. Хімічний склад мінеральної складової вуглевміщуючих відходів Донбасу наближається до хімічного складу природних каолінів та глин, тому вони цілком здатні замінити аналогічні речовини природних копалин, які використовуються для виробництва керамічних виробів, керамзіту, цементу, бетону, залізобетонних виробів, при будівництві шляхів. Органічна складова відходів здатна забезпечити економію палива в технологіях виробництва керамічної цегли, керамзіту, цементу, аглопоріту та ін.

Ключові слова: будівельні матеріали, відходи вуглезбагачення, паливо, економія, навколошнье середовище.

It is shown that Ukraine has accumulated industrial waste much more than in other countries. Waste into the air toxins that poison the land and water. The chemical composition of the mineral component of carbonaceous waste Donbas approaches the chemical composition of natural clay and shale, so they are capable completely replace similar substances of natural resources, which are used for the production of ceramic products, expanded clay, cement, concrete, the construction roads. The organic components of the waste can ensure chit fuel economy technologies of ceramic brick, expanded clay, cement, agloporite etc..

Keywords: building materials, waste coal, fuel, economy, environment.

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
А.Г. ТУЛЬСКАЯ, асп., НТУ "ХПИ",
А.А. МИХНО, магистрант, НТУ "ХПИ"

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА КОН ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Исследована кинетика выделения водорода при водно-щелочном электролизе, изучено влияние температуры, концентрации электролита. Показано, что предельный ток выделения водорода на катодах из никеля, легированной и низкоуглеродистой стали не достигается, даже при высоких плотностях тока ($40 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Результаты исследования указывают на электрохимический контроль выделения водорода и значительные перспективы интенсификации водно-щелочного электролиза.

Ключевые слова: электролиз воды, катод, водород, плотность тока, предельный ток

Интенсификация водно-щелочного электролиза путем проведения электродных процессов при высоких плотностях тока требует исследований, направленных на выбор материала катода и обоснованию его конструкции. Для электролиза воды со щелочными электролитами, в качестве катодного материала, значительный интерес представляют низкоуглеродистая и легированная стали, никель [1, 2]. В Украине выпускаются проволочные тканые стальные сетки, которые предполагается использовать в качестве выносных газопроницаемых электродов для выделения водорода.

Методика эксперимента. В качестве электродов использовали проволоку диаметром 0,25 мм, которая применяется для изготовления ряда тканых стальных сеток. Рабочая поверхность – $0,0314 \text{ см}^2$. Поверхность проволочного электрода подвергалась обезжириванию в растворе CCl_4 . В начале эксперимента электролит продували водородом, а катод поляризовали при плотности тока 1 A cm^{-2} в течение 1 часа. Основные исследования проведены в растворах гидроксида калия концентрацией $5\dots10 \text{ моль}\cdot\text{dm}^{-3}$ при $T = 343 \text{ K}$.

Вольтамперные измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1. Элиминирование омических составляющих замеренного электродного потенциала проводили при помощи коммутационного метода [3].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Протекание электродных процессов при высоких плотностях тока сопровождается рядом особенностей.

На рис. 1 представлены поляризационные зависимости на никелевом катоде в растворе KOH концентрацией 7 моль·дм⁻³.

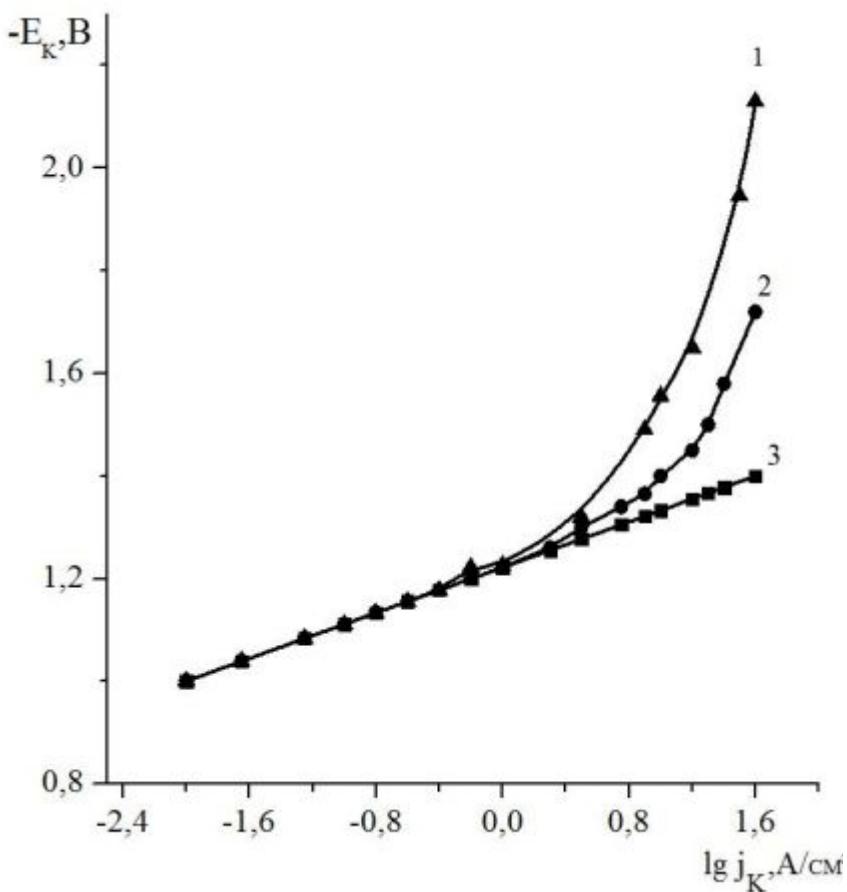


Рис. 1 – Вольтамперная зависимость для никелевого катода: 1 – экспериментальная, 2 – скореллированная на омическое сопротивление электрода, 3 – скореллированная на омическое сопротивление электрода и электролита.

рода на проволочных электродах на низкоуглеродистой стали марки 08kp, содержащей примеси (%): C – 0,11, Mn – 0,5, Si – 0,05, P – 0,045, S – 0,05, а также на 12X18H10T. Кривые сняты в растворе KOH концентрацией 7 моль·дм⁻³.

Экспериментальные результаты показывают, что на катодах из низкоуглеродистой и легированной стали зависимость перенапряжения выделения водорода в широком интервале плотностей тока подчиняется уравнению Тафеля, а соответственно лимитируется электрохимической стадией.

Для низкоуглеродистой стали $\eta_{H_2} = 0,311 + 140 \lg j_k$, для легированной стали $\eta_{H_2} = 0,420 + 130 \lg j_k$.

В области плотностей тока до 1 А·см⁻² влияние омических составляющих (падение напряжения в проволочном электроде и электролите) не превышает 10 – 15 мВ. Значительный рост омических составляющих наблюдается при плотностях тока более 2 А·см⁻².

Скореллированная поляризационная кривая подчиняется уравнению Тафеля. Для никелевого катода $\eta_{H_2} = 0,330 + \lg j_k$ при 343 К и диапазона плотности тока $10^{-2} \dots 40$ А·см⁻².

Исследовалась кинетика выделения водорода

уменьшается в ряду: низкоуглеродистая сталь, никель, 12Х18Н9Т.

Для оценки плотности тока обмена, при использовании проволочных электродов, необходимо определить их истинную поверхность с учетом шероховатости. Результаты импедансных измерений показывают, что истинная поверхность проволочных электродов примерно на порядок больше видимой рабочей поверхности (табл. 1).

Таблица 1 – Кинетические показатели катодного выделения водорода при Т = 343 К

Материал катода	Емкость ДЭС, мкФ/см ²	Коэффициент шероховатости	Коэффициенты уравнения Тафеля		Ток обмена, А·см ⁻²	Коэффициент переноса, α
			a, В	b, В		
Никель	176,2	9,9	0,455	0,125	2,3·10 ⁻⁴	0,54
12Х18Н10Т	153,2	8,5	0,541	0,130	6,9·10 ⁻⁵	0,50
08кп	189,0	10,5	0,454	0,140	5,7·10 ⁻⁴	0,48

Значение коэффициента *b* уравнения Тафеля и величина коэффициента переноса *α* дают основания полагать, что замедленной стадией во всем исследованном интервале плотностей тока на рассматриваемых катодах является стадия присоединения электрона. Полученные результаты согласуются с представлениями, о механизме выделения водорода, при водно-щелочном электролизе, из молекул воды образующих внешнюю обкладку двойного слоя. Согласно теории замедленного разряда для реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$ скорость процесса определяется уравнением:

$$j = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left[-\frac{\alpha F(E - \psi_1)}{RT}\right],$$

общее снижение перенапряжения с повышением концентрации щелочи

$$\Delta\eta = -\frac{2RT}{F} \Delta \ln a_{\text{OH}^-} - \frac{RT(1-\alpha)}{F \cdot \alpha} \ln a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Т.е снижение перенапряжения при $\alpha = 0,5$ в области концентраций KOH до 5 моль·дм⁻³ при изменении pH на единицу должно составлять 0,112...0,130 В в диапазоне температур 298...343 К. Экспериментально при Т = 343 К получено $\frac{\Delta\eta}{\Delta \ln a_{\text{OH}^-}} = 0,135$ В, что согласуется с расчетной величиной.

С повышением концентрации КОН до 7 моль·дм⁻³ $\frac{\Delta\eta}{\Delta \ln a_{OH^-}}$ уменьшается до 0,082 В.

Повышение концентрации КОН приводит к возрастанию перенапряжения выделения водорода (рис. 2).

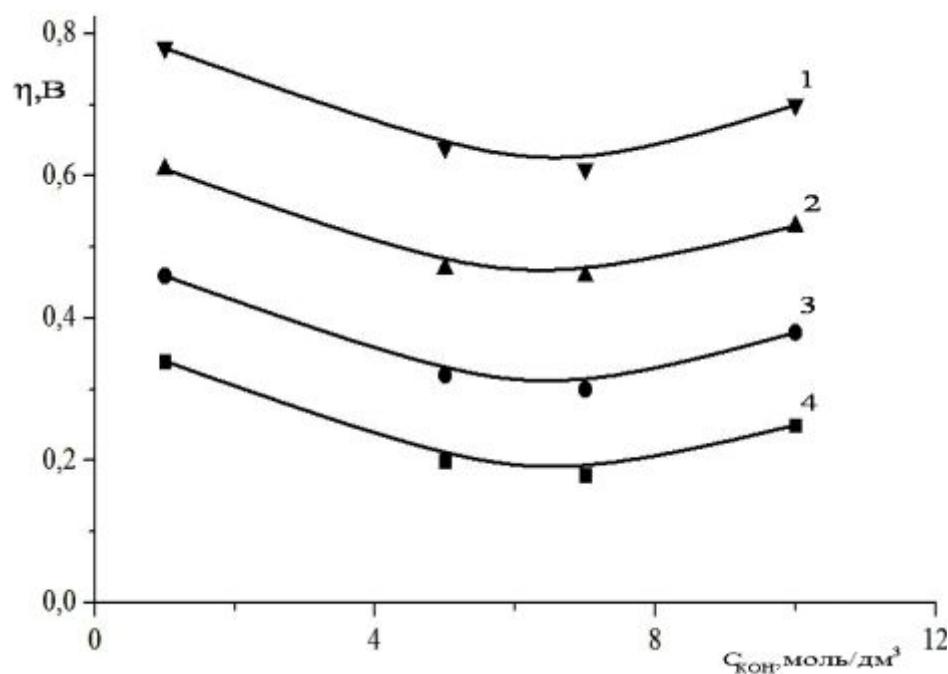


Рис. 2 – Зависимость перенапряжения выделения водорода от концентрации КОН при плотности тока, А·см⁻²: 1 – 25; 2 – 1; 3 – 0,1; 4 – 0,01.

Для объяснения этого явления необходимо учитывать, что падение потенциала в плотной части двойного слоя сосредоточено между металлом и неразряжающимися катионами щелочи. Молекулы воды, участвующие в реакции, находятся между катионами и испытывают воз-

действие только части силовых линий поля двойного слоя.

В концентрированных растворах возможно резкое возрастание ψ_1 -потенциала с концентрацией щелочи, обусловленное как уменьшением гидратации катионов в двойном слое, так и экранированием молекул воды катионами щелочи.

Таким образом, общее уравнение кинетики процесса выделения водорода в щелочных растворах имеет вид:

$$\eta = const - \psi_1 + \psi_1' - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \frac{RT(1-\alpha)}{\alpha F} \ln a_{H_2O} + \frac{RT}{\alpha F} \ln j$$

В растворах с концентрацией щелочи до 5...7 моль·дм⁻³ величина ψ_1' -потенциала незначительна и перенапряжение выделения водорода умень-

шается с повышением концентрации щелочи в растворе.

Влияние температуры на перенапряжение выделения водорода изучено на стали 12Х18Н10Т в растворе КОН 1 моль·дм⁻³ (табл. 2). Во всем диапазоне температур зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока подчиняется уравнению Тафеля. Величина температурного коэффициента $d\eta/dT$ находится в пределах 3,8 – 4,0 мВ/К и имеет значение, характерное для металлов с замедленной электрохимической стадией.

Таблица 2 – Влияние температуры на коэффициенты уравнения Тафеля

T, K	a, В	b, В	Ток обмена, А·см ⁻²
293	0,630	0,118	$5,0 \cdot 10^{-7}$
313	0,530	0,125	$6,8 \cdot 10^{-6}$
343	0,420	0,130	$5,9 \cdot 10^{-5}$

Зависимость $\lg j - \frac{1}{T}$, для исследованных условий, носит линейный характер. С изменением перенапряжения от 0,3 до 0,6 В наклон прямых изменяется незначительно. Рассчитанные значения энергии активации (63,2...68,7 кДж·моль⁻¹) показывают, что она незначительно уменьшается с ростом перенапряжения выделения водорода и сохраняет довольно высокое значение, свидетельствующее в пользу замедленного разряда процесса выделения водорода на стали 12Х18Н10Т во всем интервале плотностей тока.

Выводы:

Предельный ток выделения водорода на катодах из никеля, легированной и низкоуглеродистой стали не достигается, даже при высоких плотностях тока ($40 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$).

Основные кинетические закономерности выделения водорода в концентрированных растворах щелочей соблюдаются в широком интервале плотностей тока ($0,01 \dots 2 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$).

Полученные результаты указывают на электрохимический контроль выделения водорода и значительные перспективы интенсификации водно-щелочного электролиза.

Список литературы: 1. Горбачов А.К. Технічна електрохімія: підручник у 5-ти ч. / А.К. Горбачов; за ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ "Видавництво "Пропор", 2002. – Ч.1: Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. – 2002. – 258 с. 2. Козин Л.Ф. Наноструктурированные и модифицированные катоды для водородных электролизеров / Л.Ф. Козин, А.И. Лисогор,

В.И. Ковалевский // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (1). – С. 250–252.
З. Тульський Г.Г. Анодні процеси на оксидах неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин: дис. ... доктора техн. наук: спеціальність 05.17.03 "Технічна електрохімія" / Геннадій Георгійович Тульський. – Х, 2007. – 303 с.

Поступила в редколлегию 05.12.12

УДК 621.357.12

Перенапряжение выделения водорода из раствора и КОН при высоких плотностях тока / Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, А.А. МИХНО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 153 – 158. – Бібліогр.: 3 назв.

Досліджена кінетика виділення водню у водно-лужному електролізі, досліджено вплив температури, концентрації електроліту. Показано, що граничний струм виділення водню на катодах з нікелю, легованої та низьковуглецевої сталі не досягається, навіть при значних густинах струму ($40 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Результати досліджень вказують на електрохімічний контроль виділення водню та значні перспективи інтенсифікації водно-лужного електролізу.

Ключові слова: електроліз води, катод, водень, густина струму, граничний струм

The kinetics of hydrogen extraction from an alkaline electrolyte was investigated. Influence of temperature and concentration of the electrolyte was established. The work of the nickel cathode, non-rusting steel and mild steel can be at high current densities. Hydrogen flows with electrochemical control. The possibility of an intensification of water-alkali electrolysis was shown.

Keywords: water electrolysis, the cathode, the hydrogen, the current density, the limiting current

А.В. ЛОГВИН, ас., СГУ, Суммы,
М.М. АЛЬ-РАММАХИ, асп., СГУ, Суммы

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФИЛЬТРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА ИНЕРЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩЕГО СЕПАРАТОРА С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

В работе представлены основные подходы к моделированию пористой среды. Рассмотрен подход моделирования при помощи теории клеточных автоматов. Даны основные требования, которые предъявляются при моделировании и получен программный продукт, который моделирует структуру с заданными свойствами.

Ключевые слова: клеточный автомат, структура, пористость.

Использование пористых сред в строительной промышленности приобретает все большее распространение ввиду их хороших теплоизоляционных и конструкционных свойств. Моделирование структуры пористой среды при помощи теории клеточных автоматов позволяет создать объект с заданными свойствами, что существенно сокращает работу исследователя при проведении физических экспериментов. Также пористые среды активно используются в газосепарационной технике в виде фильтрующих элементов. Примером такого оборудования являются ИФ сепараторы Участок фильтрования в них еще малоизучен и поэтому необходимо разработать алгоритм моделирования структуры фильтрующего элемента.

Ввиду особенности конструкции ИФ элемента [1] основным сепарационным пространством является криволинейный канал, на исследование которого направлены последние публикации авторов [2, 3, 4]. Таким образом для завершения создания описания гидродинамики элемента нужно рассмотреть движение газового потока в фильтре, что сдерживается из-за отсутствия методики моделирования пористой среды.

Пористые среды активно изучались уже с середины прошлого века. Но вначале пористая среда рассматривалась как целостное вещество с набором характеристик (коэффициент пористости и проницаемости для газов и жидкостей), и все расчеты обычно сводились к применению закона Дарси, связывающего эти два параметра.

При появлении возможности применения численных методов дифференциальные уравнения в частных производных стали решать с помощью ПК [5], так как они способны моделировать протекание жидкости по каналам пор.

Однако, возможности этих моделей ограничиваются простейшими случаями по причине построение пористой среды – это еще одна непростая задача. Пористую среду представляют как набор геометрических фигур (шаров, треугольников, волокон), но такая аппроксимация обычно слишком груба, особенно когда исследуется мягкие пористые материалы. Во-вторых, течение жидкости моделируется нелинейным уравнения Навье-Стокса, решение которого со сложными граничными условиями чрезвычайно сложно. Способ преодоления этих трудности, называемый "вычислением по картинке" предложен в [6].

Нашей же задачей является применение метода клеточных автоматов для моделирование течения жидкости (газа) в фильтре ИФ элемента. После построения морфологии пористой среды в программе получен массив с ячейками заполненными значениями «1» (черная клетка) и «0» (белая клетка). Подбирая устойчивую модель можно получить среду с заданными свойствами.

Для моделирования потока жидкости используется известная КА-гидродинамическая FHP модель [7] со специальными функциями переходов на границах пор. Поток представлен абстрактными частицами, движущимися и сталкивающимися в дискретном гексагональном пространстве.

Соответственно множеством имен является множество координат центров гексагонов M_p . В программной реализации используется одно из простейших отображений гексагональной решетки на прямоугольную. Оно отображает центры гексагонов на клетки, расположенные в шахматном порядке таким образом, чтобы каждый гексагон соответствовал паре соседних клеток прямоугольной решетки (рис.1). Модельное расстояние между центрами таких гексагонов принимается за $\kappa = 1$. В клетке может одновременно находиться не более шести частиц. Частица имеет массу $m = 1$ и снабжена вектором скорости, направленным в сторону одного из соседей. Двух частиц, движущихся в одинаковом направлении, в одной и той же клетке быть не может. Формально, состояние клетки выражается шестибитным булевым вектором, в котором $K = 1$ означает, что клетка содержит частицу, движущуюся в направлении k -го соседа со скоростью равной 1. Если скорость равна 0, то такая

частица отсутствует. Таким образом, алфавит КА состоит из булевых векторов. Множество клеток подразделено на четырех подмножества: клетки пор, клетки источника, клетки стенок пор и клетки стока. Подстановка для всех типов клеток одинакова. Она выполняет перемещение каждой частицы в ту соседнюю клетку, на которую указывает вектор ее скорости.

Подстановка моделирует столкновения частиц в клетке. Правила столкновения для клеток разного типа различны. Функции перехода, которая задается таблицей. Некоторые аргументы функции перехода имеют по два равновероятных исхода (рис. 1).

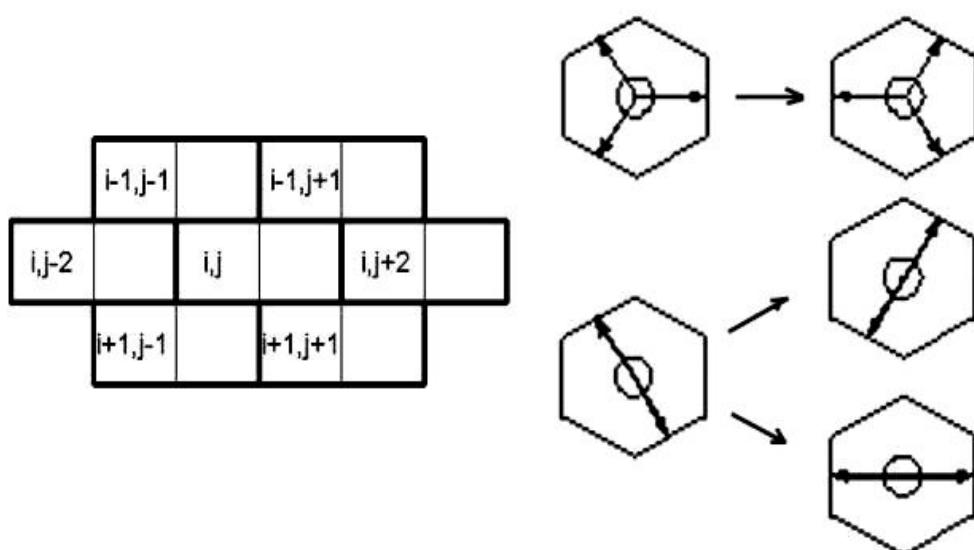


Рис. 1 – Графическое представление отображения гексагональной решетки на прямоугольную

Примером использования пористых материалов может служить полипропиленовая иглопробивная ткань, которая служит для улавливания капель жидкости в ИФ газосепараторе.

Размеры исследуемого образца пористого углерода, из которого сделан катод равны 10 x 50 мм средний диаметр каналов пор равен 15 мкм.

1) Основываясь на среднем диаметре каналов пор равном 15 мкм и известном из методологии моделирования пористых сред [4] соотношении, которое предписывает модельным диаметрам каналов быть равными некоторым десяткам клеток, выбираем масштаб длины $h = 0,2$ мкм.

2) Исходя из заданных размеров образца и величины h получаем размеры КА: 50000 x 250000 клеток.

Для отладки и тестирования предложенного метода на персональном компьютере и наблюдения его динамики в процессе моделирования был вы-

бран фрагмент размером 400×400 клеток, который почти в 700 раз меньше реального образца. Морфология пористой среды строилась помошью КА типа "разделения фаз". Начальная глобальная конфигурация $0(0)$ составлялась случайным распределением единиц и нулей при средней плотности $p(0) = 0,5$. В результате получена пористая среда, которая представлена на рисунке 2.

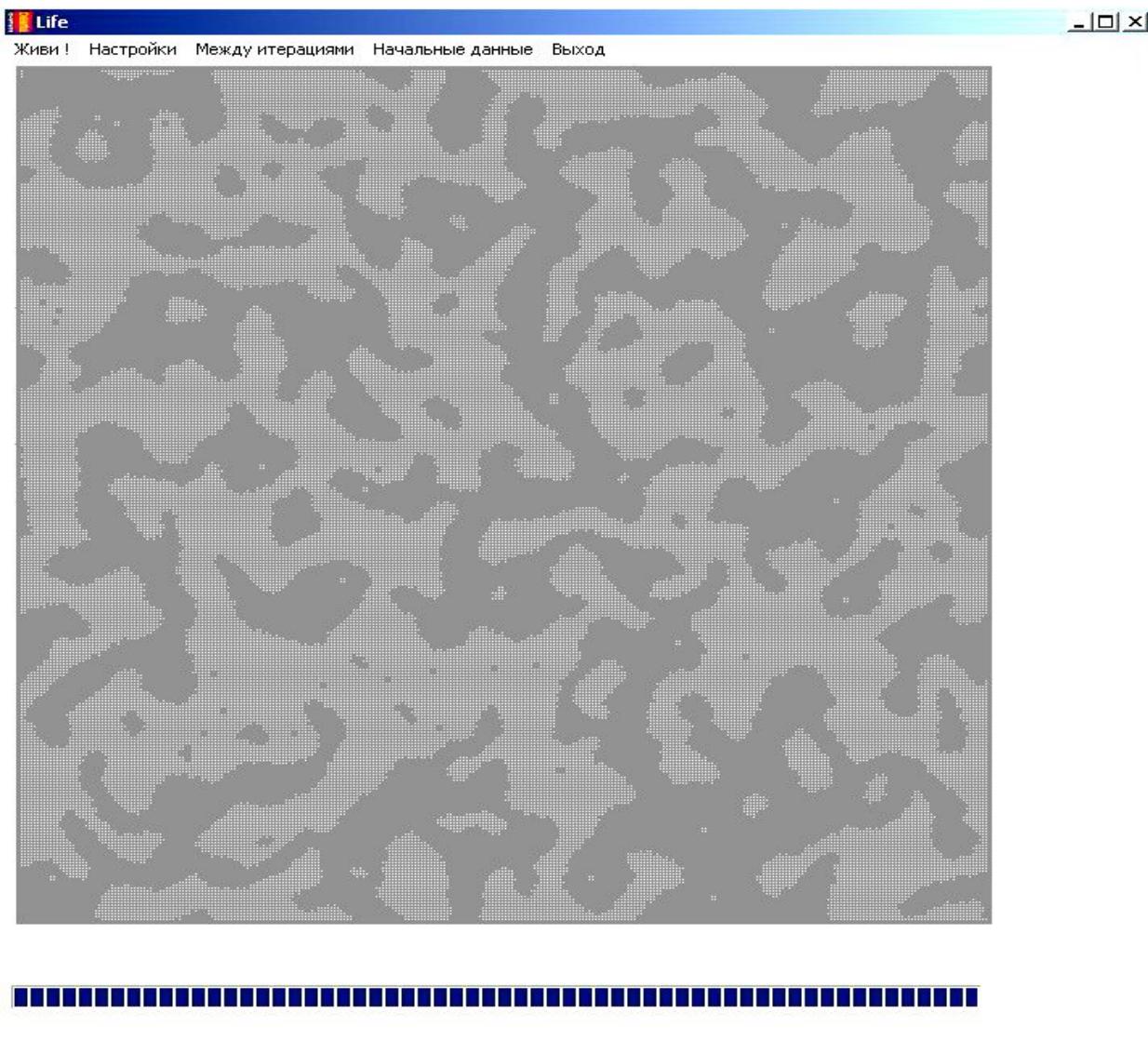


Рис. 2 – Результат работы программного комплекса для моделирования структуры фильтра

Представленный метод определения характеристик пористой среды путем моделирования состояния отдельных клеток. Метод дан в двумерном приближении так как движение считается плоским, но возможно расширение метода до трехмерных образцов. При пропускании среды через пористую среду возможно увидеть наиболее нагруженные участки фильтра и опти-

мально скорректировать его форму, что позволит повысить эффективность работы сепаратора и понизит его гидравлическое сопротивление.

Список литературы: 1. Склабинский В.И. Гидродинамические особенности движения двухфазных потоков в инерционно-фильтрующих сепараторах. / В.И. Склабинский, А.А. Ляпощенко, А.В. Логвин // Вестник СумГУ. – 2009. – № 1 – С. 79 – 83. 2. Логвин А.В. Расчет начального участка инерционного фильтрующего газосепарационного элемента при помощи теории клеточных автоматов / А.В. Логвин, М. Аль Раммахи M // Вестник СумГУ. – 2011. – № 4. – С. 73 – 76. 3. Аль-Раммахи М. / Фізична модель руху газокраплинних потоків сепараційними каналами та фільтруючими секціями інерційно-фільтруючих газосепараторів / М. Аль-Раммахи, А.В. Логвин, О.О. Ляпощенко // Нафтогазова енергетика. – 2011. – № 2. С. 5 – 7. 4. Логвин А.В. Отимання початкових даних для математичного моделювання газодинаміки газового потоку в каналі іф сепаратора: [Електронний ресурс] / А.В. Логвин, М. Аль-Раммахи, В.І. Склабінський // Інноваційний потенціал української науки – XXI сторіччя: 14 Всеукр. наук.-практ. конф., 12-20 груд. 2011 р.: збірник тез. – Режим доступу: <http://nauka.zinet.info/14/logvin.php> 5. Sahimi M. Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata and simulated annealing / M. Sahimi // Rev. in Modern Physics. – 1993. – Vol. 65, № 4. – P. 1393 – 1533. 6. Garboczi E.J. Modeling And Measuring the Structure And Properties of Cement-Based Materials [An electronic monograph] / [E.J. Garboczi, D.P. Bentz, K.A. Snyder et al.]: <http://ciks.cbt.nist.gov/garbocz/appendix2/node8.html>. 7. Rothman D.H. Lattice-Gas Cellular Automata. Simple Models of Complex Hydrodynamics / D.H. Rothman, S. Zaleski. – Cambridge: Univ. Press, 1997. – 302 p.

Поступила в редколлегию 10.11.12

УДК 66.074.1 : 547.912

Моделирование структуры фильтрующего элемента инерционно-фильтрующего сепаратора с помощью теории клеточных автоматов / А.В. ЛОГВИН, М.М. АЛЬ-РАММАХИ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 159 – 163. – Бібліогр.: 7 назв.

В роботі представлені основні підходи до моделювання пористого середовища. Розглянутий підхід моделювання за допомогою теорії кліткових. Видані основні вимоги, які необхідні при моделювання та отриманий програмний продукт, який моделює структуру із необхідними властивостями.

Ключові слова: клітковий автомат, структура, пористість.

The paper presents the main approaches to the modeling of porous media, The approach of modeling using the theory of cellular automata. Given the basic requirements that apply in the simulation and obtained the software which simulates the structure with desired properties.

Keywords: cellular automata, structure, porosity.

Ю.Е. ДЕМИДОВА, ст. препод., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ КАВИТАТОРЕ РОТОРНОГО ТИПА

Исследованы основные закономерности процессов в кавитационном аппарате роторного типа. Определены параметры обеспечивающие глубокую очистку нефтесодержащих сточных вод до экологически безопасного уровня.

Ключевые слова: нефтесодержащие сточные воды, гидродинамический кавитатор роторного типа, кавитационная обработка.

Введение. Известные методы деструкции загрязнений с применением озона, анодного окисления, УФ излучения, электроимпульсный и другие требуют значительных затрат для осуществления данного процесса и не всегда эффективны. Экономические затраты на очистку условной единицы объема стоков при использовании деструктивных методов для удаления органических веществ составляют: на кавитационную очистку – 162 у.е., УФ обработку – 261 у.е., хлорирование – 482 у.е., озонирование 1600 у.е., что безусловно свидетельствует в пользу кавитационного метода [1]. В связи с этим целесообразно изучить возможности использования для доочистки кавитационной обработки нефтесодержащих сточных вод (НСВ). Кавитационная технология может оказаться весьма эффективной для завершения процесса глубокой очистки НСВ и доведения степени очистки до норм ПДС ($C_{пдс} < 0,1$) , поскольку принципиально позволяет расщеплять частицы нефтепродуктов до простых веществ, в частности до воды и углекислого газа. Этим может быть обеспечен экологически безопасный уровень очистки НСВ при сбросе их в акваторию порта. В современных технологиях кавитационные аппараты широко применяются для интенсификации процессов эмульгирования, диспергирования, гомогенизации и растворения. В водоочистке они используются в основном в системах воздушно-пузырьковой флотации для интенсификации подъема мелкодисперсных частиц сточных вод.

Анализ основных достижений и литературы. Работы по исследованию возможности использования кавитации для очистки стоков содержащих

© Ю.Е. Демидова, 2012

нефтепродукты немногочисленны, а сам процесс в настоящее время недостаточно изучен. По данным [2, 3] при кавитационной обработке нефесодержащих вод, содержащих топочный мазут, остаточная концентрация составила $\sim 1,2$ мг/л. В [4] приведены результаты экспериментов по очистке НСВ методом напорной флотации, где диспергирование флотационных пузырьков проведено гидродинамическим кавитатором. Остаточное содержание нефтепродуктов составило 2,5 мг/л.

Возможность практического использования кавитации для очистки НСВ от нефтепродуктов изучалась в работах [5, 6, 7, 8]. Авторами показано, что кавитационные аппараты могут быть эффективными при их использовании после предварительной очистки сточных вод и невысокой начальной концентрации нефтепродуктов для доочистки. При этом могут быть использованы аппараты, в которых кавитация создаётся как за счёт гидродинамической обработки воды, так и при воздействии акустических колебаний.

Цель исследования, постановка задачи. Целью работы является исследование особенностей процессов при работе кавитационных аппаратов обеспечивающих возможность очистки НСВ до экологически безопасного уровня.

Материалы и результаты исследований. Исследования проведены на опытном образце двухкаскадного гидродинамического кавитатора роторного типа. Они являются продолжением работ автора, опубликованных в [8, 9].

В роторном кавитаторе НСВ дважды подвергаются воздействию кавитации: импульсно-акустической и гидродинамической.

Зародышами (ядрами) кавитации являются частицы эмульгированных нефтепродуктов и мельчайшие частицы воздуха или газа, находящиеся в НСВ в свободном состоянии.

Образующиеся кавитационные "каверны" (пузырьки) пульсируют, многократно сжимаясь и расширяясь с излучением сферических ударных волн. При "схлопывании" кавитационных пузырей локально интенсивно повышаются температура и давление, образуются радиальные кумулятивные струи.

Согласно теоретическим представлениям высокая температура внутри кавитационного пузырька на заключительной фазе его схлопывания приводит к термической диссоциации молекул воды с образованием радикальных продуктов разложения:





Происходит окисление углеводородов с участием гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{HO}_2$, которые играют роль катализаторов процесса. Конечным продуктом указанного процесса являются CO_2 и H_2O .

Температура внутри кавитационного пузырька может существенно превышать температуру самовоспламенения нефтепродуктов. При поддержании указанной температуры в течение времени достаточного для прогрева и воспламенения нефтепродукта и наличии кислорода происходит его термическое окисление.

Таким образом, в процессе кавитационной деструкции эмульгированных нефтепродуктов НСВ происходит их интенсивное измельчение под действием ударных волн, кумулятивных струй и давлений и термическое окисление при воздействии высоких температур превышающих температуру самовоспламенения нефтепродуктов.

Исследования проведены на модельной НСВ, в состав которой в равных количествах входят: дизельное топливо, машинное масло, ПАВ. Начальная концентрация нефтепродуктов составляет 10,6 мг/л. В исходной НСВ наибольшее количество частиц имеет размер $d > 4$ мкм (табл. 1).

Таблица 1 – Распределение эмульгированных частиц по размерам после (m) циклов обработки в кавитаторе обработки НСВ в кавитаторе ($m = 1, 2, \dots, 6$)

d , мкм m , цикл	1	2	3	4	5
1	0,008	0,088	0,202	0,47	0,231
2	0,114	0,288	0,542	0,143	0,028
3	0,214	0,545	0,142	0,081	0,016
4	0,651	0,276	0,046	0,023	0,007
5	0,743	0,191	0,039	0,016	0,003
6	0,823	0,133	0,033	0,011	0

После первого цикла обработки НСВ в кавитаторе ($m = 1$) количество частиц большого размера (более 4 мкм) уменьшается, а частиц с размером ($d \leq 3$ мкм) увеличивается, при незначительном изменении начальной концентрации от $K_h = 10,6$ мг/л до $K_h = 10,3$ мг/л (табл. 2).

Второй цикл обработки НСВ снижает долю эмульгированных частиц размером ~ 4 мкм в 6 раз, а количество частиц размером $d \sim 2$ мкм во столько

же увеличивается.

Таблица 2 – Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ в зависимости от количества циклов обработки в кавитаторе и начальных концентраций нефтепродуктов K_{h0} , мг/л при $d < 4,2$ мкм

m , цикл K_{h0} , мг/л	1	2	3	4	5	6	7
$K_{h0}=10,6$	10,3	9,4	7,8	5,61	2,9	0,42	0,03
$K_{h0}=6,1$	5,6	4,9	3,8	2,2	0,6	0,03	0
$K_{h0}=2,7$	2,3	1,7	1	0,2	0,04	0	0
$K_{h0}=1,6$	1,3	0,8	0,16	0,03	0	0	0

Концентрация нефтепродуктов в НСВ после второго цикла обработки снизилась на 0,9 мг/л, в то время как за первый цикл обработки всего на 0,3 мг/л. Каждый последующий цикл обработки НСВ уменьшает долю крупнодисперсных частиц в НСВ и увеличивает долю мелкодисперсных частиц, одновременно увеличивая скорость изменения концентрации.

При $K_h = 10,6$ мг/л остаточная концентрация нефтепродуктов достигает требуемых предельных значений $K_h < 0,1$ мг/л при $m > 6$.

Обработка в кавитаторе НСВ с концентрацией нефтепродуктов $K_h = (6,1; 2,7; 1,6)$ мг/л и одинаковым начальным дисперсным составом $d \sim 4,2$ мкм. показывает, что при снижении начальной концентрации эмульгированных частиц нефтепродуктов требуемое количество циклов обработки НСВ в кавитаторе для достижения остаточных концентраций значений $K_h < 0,1$ мг/л уменьшается от $m = 7$ при $K_h = 10,6$ мг/л до $m = 6$ (5; 4) при $K_h = 6,1$ (2,7; 1,6) мг/л соответственно. При этом скорость изменения концентрации нефтепродуктов за каждый последующий цикл обработки увеличивается. Исследования образцов НСВ с доминирующими размерами частиц ~2,8 мкм и концентрацией $K_h = (10,2; 6,4; 2,6; 1,4)$ мг/л показали, что уменьшение начального размера эмульгированных частиц приводит к снижению количества циклов обработки НСВ в кавитаторе, необходимых для достижения остаточной концентрации нефтепродуктов $K_h < 0,1$ мг/л при равных начальных концентрациях. Так, при изменении размеров частиц нефтепродуктов в исходной НСВ от $d < 4,2$ мкм до $d < 2,8$ мкм требуемое количество циклов обработки (m) уменьшается на 1 – 2 единицы (табл. 2, табл. 3), а значение скорости изменения концентрации нефтепродуктов за один цикл для НСВ с размером частиц $d \sim 2,8$ мкм увеличивается.

Для очистки НСВ в кавитаторе имеющей максимальную долю эмульги-

рованных частиц ($P \sim 0,67$) размером менее 1,4 мкм. при начальной концентрации 10,4 мг/л до уровня $K_h < 0,1$ мг/л требуется 5 циклов обработки.

При $K_h = 6,2$ мг/л – 4 цикла. При $K_h = 2,3$ мг/л – $m = 3$.

При $K_h = 1,2$ мг/л – $m = 2$ (табл. 4). Максимальная скорость изменения остаточной концентрации достигается за 1 – 2 цикла обработки.

Таблица 3 – Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ в зависимости от количества циклов обработки в кавитаторе и начальных концентраций нефтепродуктов K_{h0} , мг/л при $d < 2,8$ мкм

$K_{h0..}, \text{мг/л}$	1	2	3	4	5	6
$K_{h0}=10,2$	9,8	8,2	5,7	2,9	0,31	0,04
$K_{h0}=6,4$	5,9	4,6	2,4	0,5	0,02	0
$K_{h0}=2,6$	2,2	1,3	0,2	0,02	0	0
$K_{h0}=1,4$	0,9	0,1	0,02	0	0	0

В экспериментах с НСВ имеющими одинаковый начальный дисперсный состав но разные концентрации установлено, что образцы с меньшей начальной концентрацией ($K_h = 6,1$ мг/л) для достижения уровня очистки ($K_h < 0,1$ мг/л) требуют большего количества циклов обработки (~ в 2 раза) чем образцы с большей начальной концентрацией ($K_h = 10,6$ мг/л) после достижения концентрации ($K_h = 6,1$ мг/л) до того же уровня.

Это может быть объяснено тем, что при снижении концентрации от значения 10,6 мг/л до 6,1 мг/л происходит ~ за 4 цикла и основная доля частиц нефтепродуктов достигает размера $d < 1,5$ мкм (табл. 1). В то время как начальный размер частиц при концентрации нефтепродуктов $K_h = 6,1$ мг/л на кривой 2 (табл. 2) превышает 4 мкм. Аналогичное сравнение данных в строках 1 2 (табл. 4), где размеры частиц примерно равны ($d \sim 1,5$ мкм) показывает, что количество требуемых для очистки НСВ циклов примерно одинаково.

Таблица 4 – Изменение остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ в зависимости от количества циклов обработки в кавитаторе и начальных концентраций нефтепродуктов K_{h0} , мг/л при $d < 1,4$ мкм

$K_{h0..}, \text{мг/л}$	1	2	3	4	5	6
$K_{h0}=10,4$	2	5,7	2,9	0,5	0,04	0
$K_{h0}=6,2$	4,6	2,4	0,3	0,02	0	0
$K_{h0}=2,3$	1,3	0,2	0,02	0	0	0
$K_{h0}=1,2$	0,3	0,02	0	0	0	0

Таким образом, на основании проведенных экспериментов автором определены и обоснованы закономерности изменения дисперсного состава эмульгированных частиц нефтепродуктов в НСВ в процессе кавитации, влияние их размера и концентрации на количественные и качественные характеристики обработки сточных вод в кавитаторе:

- на первых этапах обработки НСВ в кавитаторе (в первых циклах) происходит в основном дробление частиц эмульсии. При этом доля частиц большого размера в НСВ снижается, доля частиц малого размера (≤ 1 мкм) увеличивается;

- уменьшение размера эмульгированных частиц нефтепродуктов при равной их начальной концентрации в НСВ снижает количество циклов обработки в кавитаторе, необходимое для достижения требуемого качества очистки до уровня $K_h < 0,1$ мг/л, в (1,5 – 2) раза;

- скорость изменения остаточной концентрации нефтепродуктов при обработке НСВ в кавитаторе увеличивается по мере уменьшения размеров частиц и достигает максимального значения, когда эмульгированные частицы имеют размеры ≤ 1 мкм.

Аэрация увеличивает количество кислорода в НСВ, необходимого для процесса термического окисления нефтепродуктов при кавитации. Исследование влияния аэрации НСВ на процесс очистки в кавитаторе проведены на пробах с концентрацией нефтепродуктов $K_h = 6,4$ мг/л, в которых максимальное количество частиц ($P \sim 0,68$) и имеет размеры $\sim 2,8$ мкм.

Объём закачиваемого в кавитатор воздуха в пересчёте на 1 м³ стоков изменили в пределах 15×10^{-3} м³/м³. Установлено, что подача воздуха в объёме до (9 – 12) м³/м³ стоков положительно влияет на очистку стоков в кавитаторе. При 5-ти циклах обработки НСВ и объёме закачиваемого воздуха в пределах (9-12) м³/м³ стоков остаточная концентрация нефтепродуктов достигает допустимых пределов ($K_h < 0,1$ мг/л), в то время как без подачи воздуха она составляет $\sim 1,9$ мг/л (рис. 1). Изменение объёма подаваемого в кавитатор воздуха от 0 до 9 м³/м³ стоков обеспечивает существенное снижение остаточной концентрации при 3 – 5 кратной обработке НСВ. Дальнейшее увеличение объёма воздуха в НСВ (более 12 м³/м³ стоков) снижает показатели очистки и увеличивает остаточную концентрацию нефтепродуктов. Указанное явление, согласно теоретическим представлениям, может быть объяснено пересыщением НСВ зародышами кавитации и ухудшением условий её зарождения.

Степень воздействия кавитации на обрабатываемую среду зависит от ча-

стоты вращения ротора. Влияние частоты вращения ротора кавитатора проведено на пробах НСВ с $K_n = 6,4$ мг/л в которых максимальная $\sim 0,68$ доля частиц имела размеры $\sim 2,8$ мкм. Частоту вращения ротора изменяли в диапазоне (2000 – 4000) об/мин. Результаты экспериментов показали, что частота вращения ротора влияет на скорость изменения остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ. При увеличении частоты вращения ротора от 2000 до 4000 об/мин кратность обработки НСВ для достижения требуемого качества очистки снижается от 6 до 4 – 5. Причём, увеличение частоты вращения от 2000 до 3000 об/мин оказывает более существенное влияние, чем её изменение от 3000 до 4000 об/мин.

Остаточная концентрация K_n , мг/л

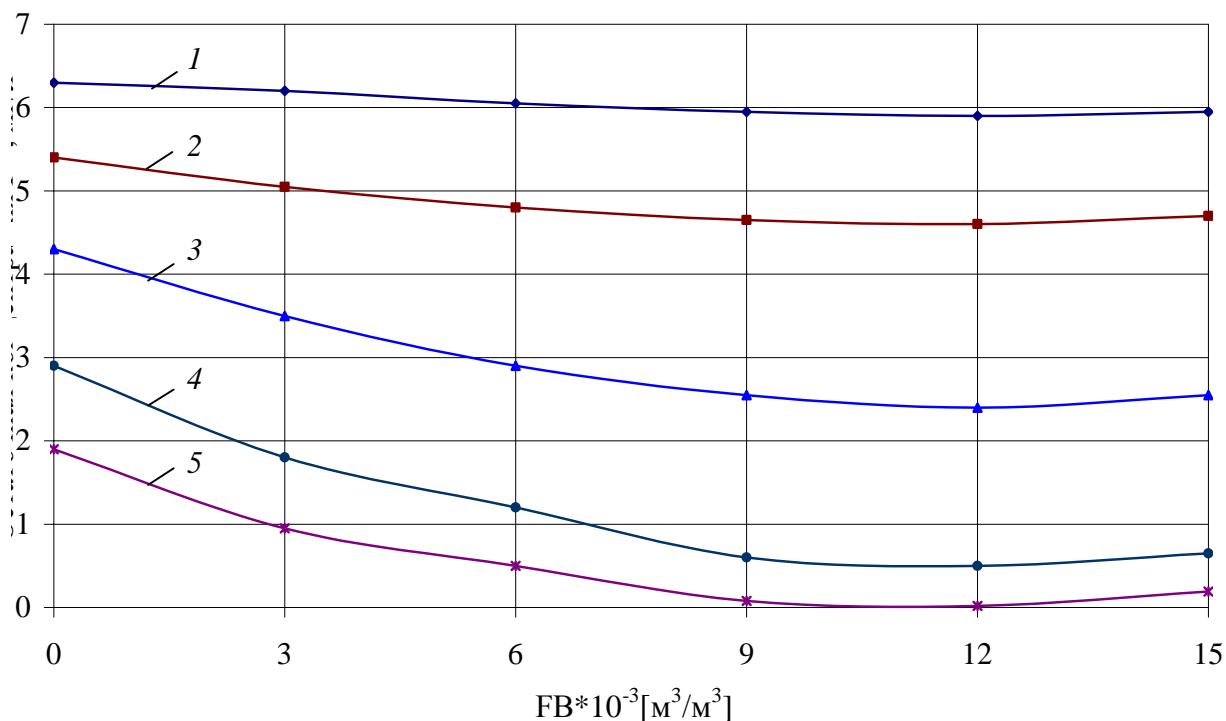


Рис. 1 – Зависимость остаточной концентрации от расхода воздуха и количества циклов обработки (m): 1 – m = 1; 2 – m = 2; 3 – m = 3; 4 – m = 4; 5 – m = 5.

Так, при 4-х циклах обработки НСВ увеличение частоты от 2000 до 3000 об/мин снижает остаточную концентрацию нефтепродуктов \sim на 1,1 мг/л, а при изменении от 3000 до 4000 об/мин – на $\sim 0,3$ мг/л (рис. 2), т.е. практического влияния не оказывает.

Не зависимо от частоты вращения при изменении частоты вращения в пределах 2500 – 4000 об/мин количество циклов обработки НСВ больше 4, но меньше 5. Поэтому частоту вращения ротора нецелесообразно выбирать более 3000 об/мин.

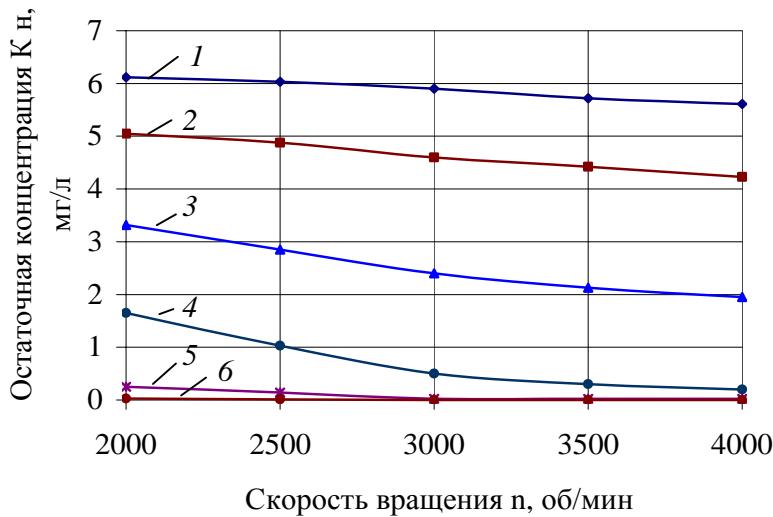


Рис. 2 – Зависимость остаточной концентрации от скорости вращения электродвигателя и количества циклов обработки (m): 1 – m = 1; 2 – m = 2; 3 – m = 3; 4 – m = 4; 5 – m = 5.

При обработке НСВ в кавитаторе установлено, что одновременно с уменьшением размеров эмульгированных частиц нефтепродуктов снижается и концентрация эмульгированной фазы. Т.е. часть частиц нефтепродуктов подвергается деструкции и выводится из НСВ. Автором изучена степень деструкции нефтепродуктов в зависимости от разных условий и определены возможности кавитационных аппаратов в обеспечении глубокой очистки НСВ. На основании экспериментальных данных установлены основные закономерности влияния на степень и качество очистки НСВ: размера частиц эмульсии; начальной концентрации нефтепродуктов в стоках; объема закачиваемого в кавитатор воздуха; угловой скорости вращения подвижного диска и кратности обработки в кавитаторе.

Измерения остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ показали, что после проведения глубокой очистки в гидромеханическом кавитаторе их содержание не превышает нормы сброса в акватории порта ($C_n < 0,1$ мг/л). Таким образом, автором подтверждена возможность глубокой очистки НСВ кавитационным методом до экологически безопасного уровня.

Выводы.

- Частицы эмульгированных нефтепродуктов подвергаются деструктивному разрушению.
- Скорость снижения остаточной концентрации нефтепродуктов в НСВ зависит от размера частиц эмульгированных нефтепродуктов и количества

циклов обработки в кавитаторе. Увеличение количества циклов обработки приводит к уменьшению размера частиц нефтепродуктов НСВ с одновременным увеличением скорости изменения их остаточной концентрации.

3. Предварительная аэрация НСВ в объёме $(9 - 11) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$ стоков способствует снижению количества циклов обработки в кавитаторе для достижения требуемого качества очистки. Дальнейшее увеличение степени аэрации приводит к насыщению НСВ воздухом, ухудшению условий зарождения кавитации и снижению качества очистки при одном и том же количестве циклов обработки.

4. Изменение частоты вращения ротора кавитатора оказывает влияние на степень очистки НСВ от нефтепродуктов. Увеличение частоты вращения до (2500 – 3000) об/мин улучшает качество очистки НСВ. Дальнейшее увеличение числа оборотов двигателя до (3500 – 4000) об/мин существенного влияния на качество очистки не оказывает.

5. Количество циклов обработки в кавитаторе, необходимое для обеспечения качества очистки НСВ до уровня $C_{\text{пdc}} < 0,1 \text{ мг/л}$, зависит от начальной концентрации и размера частиц эмульгированных нефтепродуктов и составляет:

- $m=7$, при $K_h=10,6 \text{ мг/л}$, $d \sim 5 \text{ мкм}$;
- $m=5$, при $K_h=10,6 \text{ мг/л}$, $d \sim 1 \text{ мкм}$;
- $m=6$, при $K_h=6,1 \text{ мг/л}$, $d \sim 5 \text{ мкм}$;
- $m=4$, при $K_h=6,1 \text{ мг/л}$, $d \sim 1 \text{ мкм}$;
- $m=3$, при $K_h=1,2 \text{ мг/л}$, $d \sim 5 \text{ мкм}$;
- $m=2$, при $K_h=1,2 \text{ мг/л}$, $d \sim 1 \text{ мкм}$.

Список літератури: 1. Промтov M.A. Кавитационное обеззараживание и пастеризация жидкостей / M.A. Промтov // Вестник ТГТУ. – 2011. – Т. 17, № 1. – С. 83 – 88. 2. Зубрилов С. П. Очистка органико-металлосодержащих вод на заочах передвижным установками по безреагентным технологиям / С. П. Зубрилов. – С.-Пб.: СПГУВК. – 1993. – 79 с. 3. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти: учебно-методическое пособие в 3 т. / П.Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭ Энефтохим, 2000. – Т. 1. – 2000. – 224 с. . 4. Тарасенков Н. В. Повышение эффективности очистки нефтезагрязнённых сточных вод на флотационных установках / Н. В. Тарасенков, В. П. Панов // Экология и промышленность России. – 2005. – № 6. – С. 28 – 29. 5. Вітенсько Т. М. Метод очищення стічних вод від нафтопродуктів / Т. М. Вітенсько, І. О Карпинська // Вісн. Терноп. Держ. техн. ун-ту. – 1997. – Т. 2, № 1. – С. 76 – 81. 6. Пат. 2031851 Российская Федерация, МКН⁶ C 02 F 1/31, 1/72. Способ очистки сточных вод от органических веществ / Архипов В.П., Камруков А.С., Овчинников П.А., Теленков И.И., Шашковский С.Г., Яловик М.С.; заявитель и патентообладатель Малое научно-производственное предприятие «Мелитта». – № 5674589/35; заявл. 29.04.93, опубл. 27.03.95, Бюл. № 15 (I ч). 7. Пат. РФ 2047566 Российская Федерация. МПК CO2F1/36, BO1J19/10/. Способ сни-

жения концентрации эмульгированных в воде нефтепродуктов / Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.; заявитель Ленинградский институт водного транспорта; патентообладатель Зубрилов С.П., Зубрилов А.С. – № 5021710/26; заявл. 27.06.91; опубл. 10.11.95, Бюл. № 23(II ч). **8. Назарян М.М.** К вопросу применения кавитации в водоподготовке / М.М. Назарян, Ю.Е. Демидова // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: XVIII (ужегод.) междунар. науч.-техн. конф., 7-11 июня 2010 г.: сборник труд. – Х., 2010. – С. 182 – 186.
8. Назарян М.М. Технология глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод морского транспорта до экологически безопасного уровня / М.М. Назарян, В.И. Тошинский, Ю.Е. Демидова // Экология и промышленность. – 2012. – № 4. – С. 42 – 46.

Надійшла до редколегії 10.02.2012

УДК 628.00

Исследование процессов глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод в гидродинамическом кавитаторе роторного типа / Ю.Е. ДЕМИДОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 164 – 173. – Бібліогр.: 8 назв.

Досліджено основні закономірності процесів в кавітаційному апараті роторного типу. Визначені параметри, що забезпечують глибоке очищення нафтовмістних стічних вод до екологічно безпечноого рівня.

Ключові слова: нафтовмістні стічні води, гідродинамічний кавітатор роторного типу, кавітаційна обробка.

The main mechanisms of the processes in cavitations machine rotary type. The parameters of providing a deep cleaning of oily wastewater to environmentally safe levels.

Keywords: oily waste water, hydrodynamic cavitator rotary, cavitation treatment.

Зміст

1.	Г.М. ШАБАНОВА, Г.В. ЛІСАЧУК, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.В. ЛІСІЙЧУК ВИКОРИСТАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА ПРИ ВИПАЛІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОГО КЛІНКЕРУ В ОБЕРТОВІЙ ПЕЧІ З РЕАКТОРОМ-ДЕКАРБОНІЗАТОРОМ	3
2.	С.Ф. АРТЮХ, Н.А. ЛЮБИМОВА КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ С ПОСТОЯННЫМ ШАГОМ ОПРОСА В ЗАДАЧАХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА	10
3.	Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, О.Н. БОРСУК, Д.С. СОФРОНОВ, П.В. МАТЕЙЧЕНКО КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И СЕРЕБРА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ	15
4.	П.Г. ВАРИШАВЕЦь, И.В. ОГОРОДНИК ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ХАЛЕПСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЛИЦЕВОГО КИРПИЧА	21
5.	Г.Н. ШАБАНОВА, М.Ю. ИВАЩЕНКО, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЬЯРКИН, С.А. КИСЕЛЕВА УТОЧНЕНИЕ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ BaO – Al ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃	27
6.	Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, К.В. КУНИЦЯ, О.А. ЛИТВИНЕНКО, В.П. КОЛОМАЦЬКА ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ ОЛІЇ НАСІННЯ СОНЯШНИКУ НАСИЧЕНОГО ТИПУ	33
7.	А.Н. ДУБОВЕЦь, И.И. ЛИТВИНЕНКО, И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, В.В. МОХОНЬКО ВАРИАНТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ МЕМБРАННОГО ПЛОТНОМЕРА	39
8.	Г.М. ШАБАНОВА, В.В. ДЕЙНЕКА, А.М. КОРОГОДСЬКА, С.З. ЗЕЛЕНЦОВ, З.І. ТКАЧОВА ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ ЦЕМЕНТІВ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ	47
9.	О.В. КОШЕЛЬНІК, М.М. ШАПРАНОВА ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ РЕГЕНЕРАТОРІВ З НЕРУХОМОЮ НАСАДКОЮ ПОЛУМ'ЯНИХ СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ	54
10.	Е.Г. ЛЕВІЦКАЯ, Н.Д. ВОЛОШИН, С.В. ВЛАСЯН, В.С. СОЛОДОВНИК, Л.П. ДЕЙНЕГА ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД, КОТОРЫЕ ОБРАЗОВАЛИСЬ НА ПРАВОБЕРЕЖНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ г. ДНЕПРОДЗЕРЖИНСКА	67
11.	Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, Е.А. СВЕТЛICHНЫЙ, Л.Н. ЛЕДОВСКАЯ ИНТЕНСИФІКАЦІЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРІАЛОВ СИСТЕМЫ Al ₂ O ₃ – MgO – SiO ₂ – ZrO ₂ ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ПОЛІІТЕЛЕНГЛІКОЛЯ	72
12.	Л.В. ЛЯШОК, И.А. ТОКАРЕВА, И.А. ДМИТРОВСКАЯ, А.В. ЮДИНА РАФІНІРОВАННЯ НІОБІЯ ИЗ ТЕХНОГЕННИХ ОТХОДОВ	77

13.	Г.І. ГРИНЬ, В.А. ПОНОМАРЕВ, А.Я. ЛОБОЙКО, Н.В. КОШОВЕЦ ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ МЕТОДОМ ОТДУВКИ	81
14.	А.І. ПОСТОРОНКО, О.П. ЛЕДЕНЁВА ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИИ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ	88
15.	Т.А. РОЙК, Д.Б. ГЛУШКОВА, В.П. ТАРАБАНОВА ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ДЕТАЛЕЙ	92
16.	Н.Ф. ТЮПАЛО, И.Н. ШАПОВАЛОВА, В.В. БОНДАРЬ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ОЗОНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ	98
17.	В.І. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М. КАСИМОВ, [А.Н. АЛЕКСАНДРОВ], Л.А. ВАСЬКОВЕЦ ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА	105
18.	В.В. ЦОВМА ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ	124
19.	О.С. ШЕПЕЛЕНКО, М.Д. САХНЕНКО, О.І. ЗЕЛЕНСЬКИЙ, В.М. ШМАЛЬКО, К.В. ЯКУБА КОМПОЗИТНІ НІКЕЛЕВІ ПОКРИТТЯ, АРМОВАНІ ОДЕРЖАНИМИ З ДЕШЕВОЇ СИРОВИНІ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ	131
20.	Т.Г. ФІЛІНСЬКА, О.В. ЧЕРВАКОВ, К.О. ГЕРАСИМЕНКО, О.В. ЦАПКО, А.О. ФІЛІНСЬКА ПЕРЕРОБКА ЖИРОВМІСНОЇ СИРОВИНІ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗATORІВ	136
21.	А.Н. РЯЗАНОВ, В.І. ВІННИЧЕНКО ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	145
22.	Б.І. БАЙРАЧНЫЙ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, А.А. МИХНО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА КОН ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА	153
23.	А.В. ЛОГВИН, М. Аль-РАММАХИ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФИЛЬТРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА ИНЕРЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩЕГО СЕПАРАТОРА С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ	159
	Ю.Е. ДЕМИДОВА ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ КАВИТАТОРЕ РОТОРНОГО ТИПА	163

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 63(969)

Науковий редактор д-р техн. наук, проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск канд. техн. наук Г.Б. Обухова

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ: Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПІ».
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.
Тел.: (057) 707-60-51, e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua, szelentcov@mail.ru

Обл.-вид № 182-12.

Підп. до друку 22.12.2012 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 9,8. Облік.-вид. арк. 9,8.
Тираж 300 пр. Зам. № 590344. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої
справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, віл Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16