

## РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ, БІОТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 661.842

БЕРДО Р.В., аспірант  
 СИНИЦІНА Ю.П. \*, к.т.н., доцент  
 ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н., доцент  
 ВОЛОШИН М.Д., д.т.н. професор  
 ВЛАСЯН С.В., ст. лаборант

Дніпродзержинський державний технічний університет  
 \*Національна металургійна академія України

**МОРФОЛОГІЧНІ ТА ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
 КРИСТАЛІВ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ  
 У ВИХІДНОМУ ТА ПЕРЕКРИСТАЛІЗОВАНОМУ СТАНАХ**

**Вступ.** Мінеральні добрива, крім поживних елементів, також можуть мати у своєму складі значну кількість шкідливих домішок. Як відомо, небезпечними токсичними елементами є важкі метали, такі як Cd, Cu, Ni, Zn, Co та інші. Існує реальна небезпека при використанні мінеральних добрив одержати вирощену рослинну продукцію з підвищеним вмістом цих металів. Намагаються отримувати порівняно «чисті» мінеральні добрива.

У теперішній час зростає попит на кальцієву селітру як перспективне мінеральне добриво з лужною реакцією та як промислово технічну речовину, зокрема, як компонент емульсійних вибухових речовин. Це спонукає роботу з вдосконалення технології та створення нових способів виробництва кальцієвої селітри [1].

**Постановка задачі.** Проаналізувати вміст домішок в кальцієвій селітрі різного походження та в кристалах і маточному розчині при перекристалізації з метою отримання нітрату кальцію для наступних фізико-хімічних досліджень. Оцінити вплив домішок та умов перекристалізації на форму та розміри кристалів нітрату кальцію.

**Результати роботи.** Перекристалізацію розчину технічної кальцієвої селітри виробництва ДП «Екоантілід» [2] здійснювали «спокійною кристалізацією» [3]. При цьому 1000 мл розчину концентрацією 62-65% охолоджували без перемішування в конічній колбі до «мінус»  $10^{\circ}\text{C}$ . Виділені кристали розчиняли бідистильованою водою та знову охолоджували до «мінус»  $10^{\circ}\text{C}$ .

Результати аналізів на вміст домішок у вихідному розчині, в кристалах після трикратної перекристалізації та маточному розчині наведені в табл.1. Аналіз проведено атомно-абсорбційним методом на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С115-М.

Таблиця 1 – Хімічний склад домішок в розчині кальцієвої селітри

Речовина	Вміст, % $10^{-4}$ (за масою)						
	Mn	Mg	Cu	Co	Ni	Cd	Zn
Розчин технічної кальцієвої селітри	4,316	77,384	3,25	20	6,445	2,132	6,195
Маточний розчин	4,004	68,273	3,032	18,45	4,066	2,045	5,719
Перекристалізовані кристали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,081	39,326	1,120	9,674	2,301	0,196	3,402

Як видно з наведених даних, вміст домішок (важких металів) в розчині технічної кальцієвої селітри найбільший, але значно нижчий величини, яка могла б призвести до понаднормового вмісту у вирощених рослинах. Концентрація домішок у перекристалізованій селітрі знизилась більше, ніж удвічі.

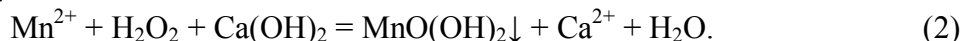
Для порівняння «чистоти» кристалів отримували чистий кальцію нітрат в лабораторних умовах.

Для виробництва кальцію нітрату як вихідні речовини використовували кальцію карбонат (ч., виробник Німеччина, Чехія), що постачається ТОВ «Союз-реагент» №31736951, або  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а. ГОСТ 4530-75) та технічну концентровану азотну кислоту (виробник ДП «Екоантилід») [4]. З технічної кислоти одержували кислоту кваліфікації х.ч. способом перегонки за відомою методикою [5]. До технічної кислоти доливали розчин аргентум нітрату до закінчення утворення осаду аргентум хлориду, добре перемішували і давали відстоятися у теплому місці за температури  $30-40^\circ\text{C}$ . Прозору рідину переливали в колбу, добавляли невелику кількість калію нітрату для зв'язування сульфатної кислоти. Кислоту доводили до кипіння за допомогою колбонагрівача. Пари охолоджували в приєднаному до колби водяному холодильнику. Конденсат збирали в приймачі. Перегнана кислота внаслідок розкладення, зазвичай, містить розчинені оксиди азоту. Для видалення оксидів через кислоту продували сильний струмінь повітря до повного знебарвлення рідини. Кислота, одержана таким шляхом, має густину  $1,40-1,45 \text{ г/см}^3$ . Густину вимірювали денсиметрами при температурі навколишнього середовища  $20^\circ\text{C}$ .

Кальцій нітрат одержували розкладенням кальцію карбонату в нітратній кислоті за рівнянням (1):



До 30 мл води доливали 100 мл  $\text{HNO}_3$  (ч. густиною 1,40) та вносили невеликими порціями кальцію карбонат до припинення виділення  $\text{CO}_2$ . Потім додавали вапняне молоко до сильнолужної реакції та прикапували 30%-вий  $\text{H}_2\text{O}_2$  з метою осадження домішок марганцю (2):



Розчин фільтрували. Фільтрат кип'ятили 10-15 хв., потім охолоджували до  $60^\circ\text{C}$  і доливали сірководневу воду до повного осадження сульфідів важких металів. Осад відфільтровували через подвійний фільтр. Фільтрат випаровували до густини  $1,5 \text{ г/см}^3$ . Показники густини визначали денсиметром. Випарений розчин підкислювали  $\text{HNO}_3$  до слабколужної або слабкокислої реакції, знову фільтрували та охолоджували до кімнатної температури. Кристали відфільтровували за допомогою лійки Бюхнера.

Хімічний склад домішок в одержаних кристалах, в залежності від їх розмірів, наведено в табл.2. Аналіз виконано на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С115-М.

Таблиця 2 – Хімічний склад домішок в кристалах кальцію нітрату

Розміри кристалів, мм	Вміст, % $10^{-4}$ (за масою)						
	Mn	Mg	Cu	Co	Ni	Cd	Zn
1 – 4	0,096	10,302	0,078	2,215	0,007	0,732	1,050
6 – 12	0,134	12,073	0,532	2,345	0,045	0,934	1,431

Як видно із даних табл.2, вміст домішок в кальцію нітраті, який отримано із чистих вихідних речовин, набагато нижчий, ніж в технічній перекристалізованій кальцієвій селітрі. Також встановлено, що вміст домішок в речовині з кристалами 1-4 мм дещо нижчий, ніж з кристалами 6-12 мм.

За рядом ознак  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  можна віднести до солей, які важко кристалізуються.

Для визначення форми та розмірів кристалів використовували макроструктурний металографічний аналіз за допомогою стереометричного мікроскопа МБС 10. Дослідження проводили зі збільшенням відповідно в 4,8; 8; 16 та 32 рази (окуляр 8×0,6; 1; 2; 4). При розгляданні кристалів під мікроскопом виявлено дефекти поверхні у вигляді темних плям. Це свідчить про хімічну неоднорідність та концентрацію домішок на границях зерен (рис.1).

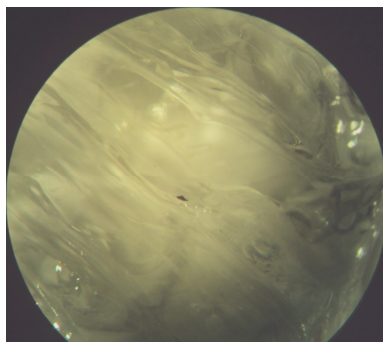


Рисунок 1 – Неоднорідність поверхні кристалу

Досліджувалося чотири проби (зразки), отримані за режимами, які наведені в табл.3.

Таблиця 3 – Режими отримання зразків

Зразок (режим)	Речовина	Середовище, рН	Час росту, доба
1	Розчин технічного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	7	–
2	Перекристалізовані кристали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	7	2
3	Кристали розмірами 6-12 мм	7	5
4	Кристали розмірами 1-4 мм	6	3

Зовнішній вигляд зразків, отриманих за режимами 1-4, представлено на рис.2.

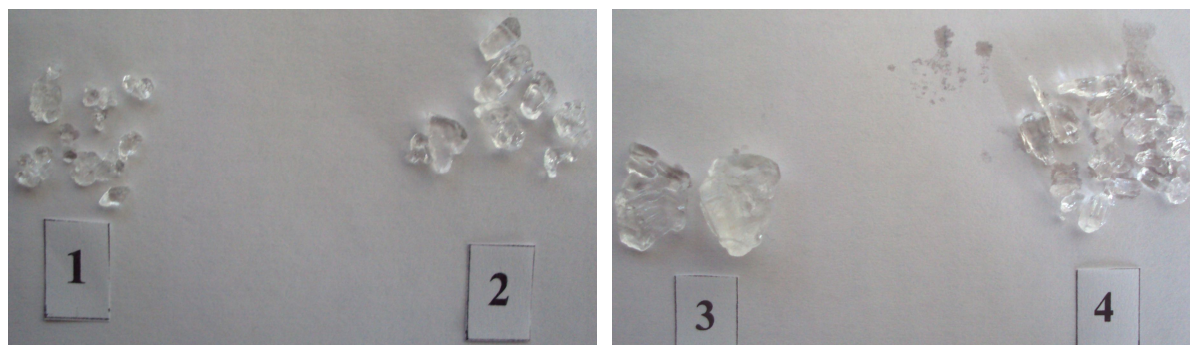
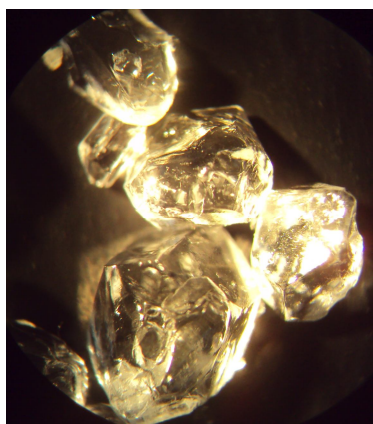


Рисунок 2 – Зовнішній вигляд зразків, отриманих за режимами 1-4 (табл.3)

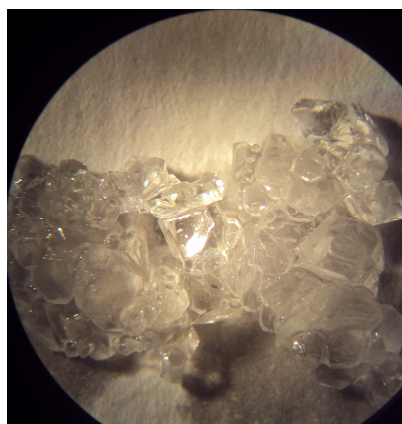
За результатами аналізу зовнішнього вигляду встановлено, що кристали мають чітку гранну форму. Найбільший розмір мають кристали, отримані за третім режимом (табл.3), що ймовірно пов'язано з часом росту кристалів. Менші, приблизно однакові розміри мають кристали, отримані за режимом 1, 2 та 4 (табл.3).

У зв'язку з тим, що  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – сильно гігроскопічна речовина, в процесі дослідження кристали зволожувалися. З цієї причини чіткі грані кристалів розмивалися (рис.3, а), а це, в свою чергу, призводило до склеювання окремих кристалів, що збіль-

шувало їх розмір (рис.3, б). Вміст води залежить від розмірів кристалів (вологість обернено пропорційна розміру кристалів). Залишки води поглинали фільтрувальним папером.



а

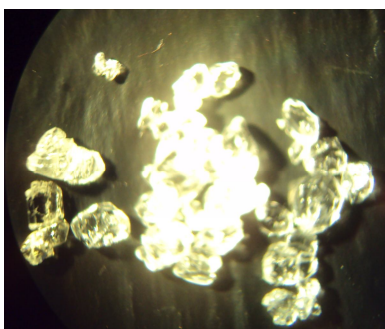


б

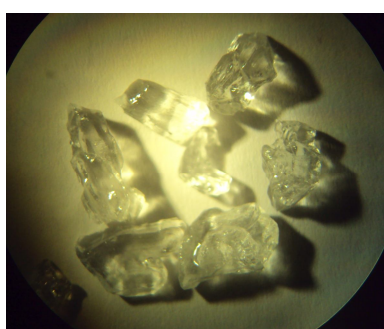
а–розмиті грані кристалів; б–склеєні кристали

Рисунок 3 – Наявність води у кристалах

Макроструктура зразків, отриманих за різними режимами наведена на рис.4.



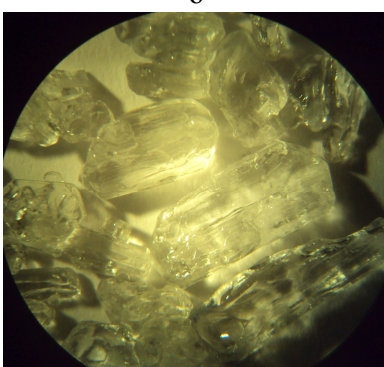
а



б



в

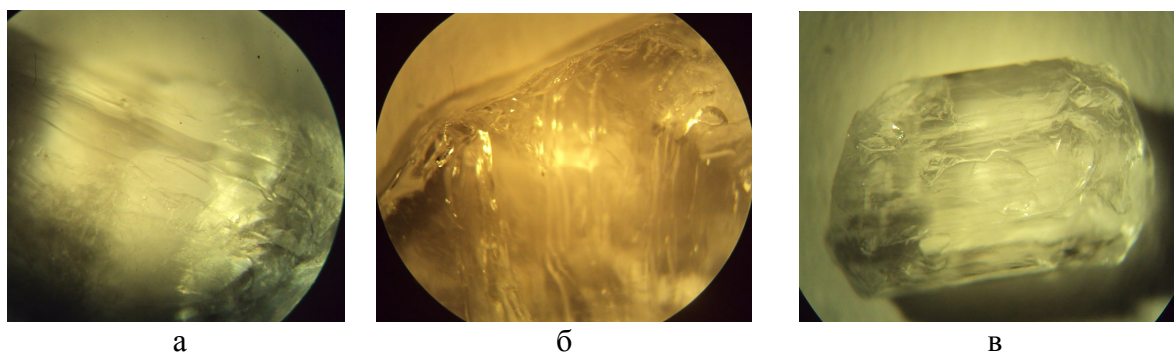


г

а – зразок 1; б – зразок 2; в – зразок 3; г – зразок 4

Рисунок 4 – Макроструктура кристалів

Зразок 1 має чіткі прозорі грані кристалізації. Кристали зразків 2-4 мають шарувату структуру, що свідчить про пошаровий ріст кристалів, а також анізотропію механічних, фізичних, хімічних та експлуатаційних властивостей в повздовжньому та поперечному перерізі (рис.5).



а

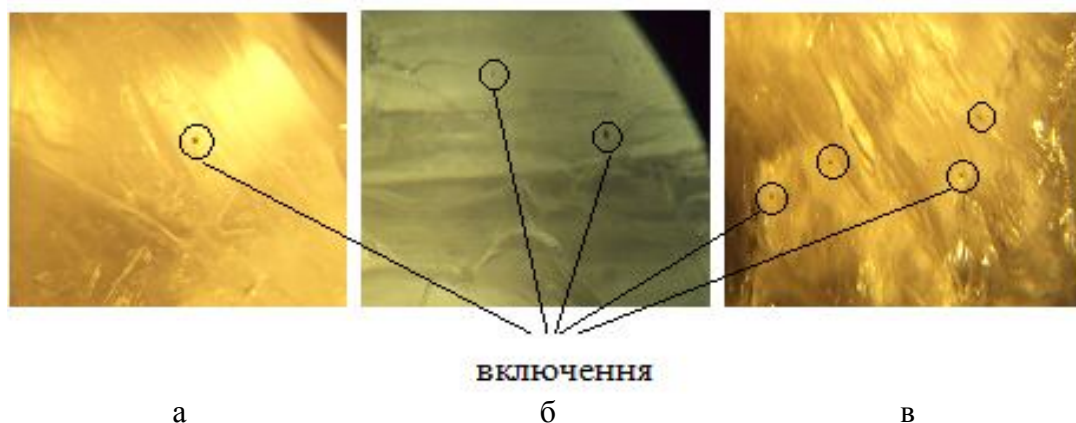
б

в

а – зразок 2; б – зразок 3; в – зразок 4

Рисунок 5 – Шарувата структура кристалів

Хімічна неоднорідність виявлена у кристалах зі зразків 2, 3, 4 (рис.6).



а

б

в

а – зразок 2, б – зразок 3, в – зразок 4

Рисунок 6 – Хімічна неоднорідність кристалів

Хімічна неоднорідність представлена у вигляді темних включень сферичної форми, середнього розміру (приблизно 1 мм), які розміщуються між шарами (витягнутими зернами). Найбільша відносна кількість включень до загального об'єму 25,40% у кристалів зразка 4. Це пов'язано з часом росту кристалу. Найменша відповідна кількість до загального об'єму 8,08% у кристалів зразка 3. Відносна кількість включень кристалів, отриманих за режимом 2 (перекристалізовані з технічної селітри), становить 14,46%.

За результатами досліджень встановлено, що кристали зразка 1 мають форму, близьку до сферичної, середній розмір 3×3мм; зразка 2 – стовпчасті та правильної форми, середній розмір 3,8×3,5×2,6 мм; зразка 3 – грано-шарові, середній розмір 6,7×8×3 мм; зразка 4 – шарувато-стовпчасті, середній розмір 4,2×3×2,5 мм.

**Висновки.** Проаналізовано на вміст домішок та властивості кристалів технічну кальцієву селітру виробництва ДП «Екоантилід» і чистий кальцію нітрат, отриманий у лабораторних умовах.

Встановлено, що при перекристалізації кристалів зменшується вміст домішок майже удвічі.

Вміст домішок у кальцію нітраті, отриманому в лабораторних умовах, в декілька разів менший, ніж в технічній кальцієвій селітрі. До того ж в дрібніших кристалах домішок менше. Розміри та властивості кристалів залежать від кваліфікації вихідної речовини, режиму та часу кристалізації.

Кристали, отримані в слабкокислому середовищі, менші за розміром, але мають більшу хімічну неоднорідність.

Для проведення фізико-хімічних досліджень систем з  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  перевагу слід надавати кальцію нітрату, отриманому лабораторним способом з використанням чистих вихідних речовин.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бердо Р.В. Хімія і технологія кальцієвої селітри: способи виробництва та напрямки їх вдосконалення / Р.В.Бердо, А.Б.Шестозуб, М.Д.Волошин, М.А.Олійник // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4 – С.169-173.
2. Селітра кальцієва розчин: ТУ У 6-1344191.003 – 99. – Дніпродзержинськ, ПП "Екоантілід".
3. Методы получения особо чистых неорганических веществ / [Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П.] – Л.: «Химия», 1969. – 48 с.
4. Кислота азотная концентрированная (технические условия): ГОСТ 701 – 89. – [Срок действия с 01.01.91] – М.: Гос. комитет СССР по стандартам. – 17с.
5. Корякин Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В.Корякин, И.И.Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408с.

УДК 661.634

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н, доцент  
ОСИПОВА Л.В., студентка

Дніпродзержинський державний технічний університет

### ПЕРСПЕКТИВНІ ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ

**Вступ.** Широка хімізація сільського господарства, що є однією з найважливіших засад його інтенсифікації, потребує постійного збільшення виробництва мінеральних добрив. Останнє безперервно пов'язане із залученням у переробку нових родовищ фосфатовмісних руд, у тому числі низькоякісних. Для виробництва мінеральних добрив Україна імпортує фосфорити навіть з африканського континенту, в той час як і у самій Україні і в різних регіонах пострадянського простору скупчені значні запаси фосфатної сировини. Однак багато родовищ досі не розробляється з різних причин: частка родовищ розташована у важкодоступних регіонах, інші мають обмежені запаси. Найбільш перспективні з точки зору місцезнаходження та запасів родовища характеризуються наявністю низькоякісних важкозбагачуваних руд, що містять значну кількість домішок, зокрема, полуторних оксидів заліза та алюмінію.

Аналіз літературних даних про способи переробки фосфатної сировини, що містить значну кількість полуторних оксидів, дозволяє дійти висновку, що в наш час ще не знайдено достатньо надійних технологій переробки в мінеральні добрива низькоякісних важкозбагачуваних руд. Дослідження з переробки вказаних фосфатів проводилися, в основному, у чотирьох напрямках: пряме внесення тонкорозмелених фосфоритів на кислі ґрунти у вигляді фосфатного борошна, переробка на добрива типу суперфосфату, сульфатокислотна екстракція фосфатної кислоти з наступною переробкою останньої на добрива, нітратнокислотна переробка на нітроамофос.

Перший спосіб вважається неефективним внаслідок малої концентрації поживних речовин у добриві та їх недостатньої доступності для рослин. Дослідження сульфатно-кислотної екстракції фосфатної кислоти проводилися, в основному, у напрямку зниження ступеня переходу полуторних оксидів у рідку фазу за рахунок зниження тем-

ператури та тривалості екстракції. Однак, проведення процесу екстракції при температурі 40<sup>0</sup>С і нижче призводить до зменшення витягання P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у розчин, ускладнює процес фільтрації внаслідок пептизації кремнійкислоти, що веде до погіршення умов кристалізації гібсу. Скорочення ж тривалості екстракції до кількох хвилин веде до різкого зниження виробності фільтрації та ускладнення процесу промивки осаду водою внаслідок надмірної його дисперсності.

Нітратно-кислотна переробка фосфатної сировини на нітроамофос мала прийнятні результати при вмісті P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у сировині не менше 20%. Причому, результати будь-якого способу переробки фосфатної сировини залежали від виду останньої.

Звичайно, внаслідок тонкого проростання фосфату та породоутворюючих мінералів, а також наявності залістистих плівок та кірок на зернах фосфату застосування традиційних методів збагачення сировини та переробки її в більшості випадків не дає позитивних результатів. Комбінування відомих методів збагачення дозволяє отримувати концентрати з більш високим вмістом P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, але кожен спосіб, що входить в схему збагачення, знижує ступінь вилучення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в продукт, збільшуючи втрати корисного компоненту. Тому виникає необхідність пошуку нових напрямків переробки бідних важкозбагачуваних руд, у тому числі з підвищеним вмістом полуторних оксидів. Перспективним напрямом може бути пошук методів прямої переробки сировини на нові нетрадиційні мінеральні добрива.

**Постановка задачі.** Метою роботи стала розробка технології переробки низькоякісних фосфоритів з підвищеним вмістом полуторних оксидів без попереднього збагачення на складні мінеральні добрива кислотними методами.

У відповідності з поставленим завданням змістом роботи стали наступні дослідження:

- дослідження у галузі сульфатно-кислотної переробки фосфоритів з метою отримання добрив;
- дослідження взаємодії фосфатної сировини з фосфатною кислотою.

**Результати роботи.** Розкладання фосфатної сировини здійснювали на установці, яка складалася з трьохгорлої колби, обладнаної мішалкою і зворотним холодильником. Колба розміщувалася у термостаті. Необхідна температура процесу підтримувалася за допомогою електричного нагрівального елемента та контактного термометру. Контроль температури в реакційній зоні здійснювався за допомогою контрольного термометру.

Дослідження проводили на зразках фосфатної сировини телекського (№1-3) та сейбінського (№4) родовищ, середній хімічний склад яких представлений у табл.1.

Таблиця 1 – Середній хімічний склад зразків фосфоритів

№ зразка	Компоненти, % мас.						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	19,4	1,35	1,22	36,0	1,28	17,4	10,5
2	19,4	1,38	1,67	42,0	2,19	12,7	12,5
3	19,2	4,03	4,05	31,4	3,23	5,3	23,4
4	16,4	7,76	6,96	23,9	1,83	4,1	30,1

У процесі дослідження варіювалися наступні параметри: вид кислоти, тривалість процесу розкладання сировини, температура у реакційній зоні, концентрації та норми реагентів. У ході експерименту визначалися концентрації компонентів у рідкій та твердій фазах за відомими методиками [1], параметри фільтрації осадів.

Розкладання фосфоритів мінеральними кислотами складає основну групу методів їх переробки у фосфатну кислоту та мінеральні добрива. При кислотній переробці фосфоритів, у тому числі низькоякісних, більшість домішок переходить у розчин, що веде до ускладнення технологічного процесу та зниження якості отримуваних добрив.

Домішки заліза, магнію та алюмінію знижують активність рідкої фази, в результаті чого уповільнюється розкладання фосфориту і збільшуються витрати кислоти. Фтор частково виділяється у газову фазу у вигляді HF і SiF<sub>4</sub> та в значній мірі переходить у розчин, з якого може видалятися в осад у вигляді фторидів та гексафторсилікатів. Характер розкладання фосфоритів залежить від виду кислоти, що використовується, її концентрації, температури і цілого ряду інших факторів.

У процесі сульфатно-кислотного розкладання фосфоритів температура і концентрація кислоти суттєво впливає на процес. З підвищенням температури від 80 до 100<sup>0</sup>C швидкість та ступінь розкладання сировини зростає. Для зразка фосфоритів №1 (табл.1) у вказаному інтервалі температур коефіцієнт розкладання збільшувався з 80 до 86%. Подальше підвищення температури до 130<sup>0</sup>C призводило до інтенсивного випаровування води із зони реакції, пульпа швидко згущалася, що призводило до різкого зниження швидкості реакції.

Залежність ступеня розкладання (Кр) вказаного зразка від концентрації сульфатної кислоти показала, що з підвищенням концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з 20 до 60% (мас.) Кр збільшувався з 50 до 86%.

При концентрації кислоти 63% та вище починають виділятися кристали напівгідрату сульфату кальцію та ангідриду у формі дуже мілких голочок, які утворюють на поверхні зерен фосфату щільний шламовий покрив, що гальмує процес розкладання і призводить до різкого зниження ступеня розкладання. При концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 63% Кр знижувався до 62%.

Дослідження залежності коефіцієнта розкладання зразків сировини від тривалості змішування реагентів показали, що швидкість та ступінь розкладання фосфоритів різко зростають у перші 45 хвилин, досягаючи значень Кр для різних зразків від 75 до 92%, після чого змінюються незначно. Причому, чим вищий вміст полуторних оксидів у зразка, тим повніше йде розкладання.

Норма кислоти та тонина розмелення фосфориту значно впливає на процес розкладання фосфатної сировини. Дослідження впливу норми сульфатної кислоти та тонини розмелення проводили при температурі 100<sup>0</sup>C, концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% та тривалості змішування компонентів 45 хвилин.

Ступінь розкладення зразків при однаковій нормі кислоти різний. Наприклад, при нормі H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> =100%, що розраховувалася за формулою [2]

$$H=98\left[\frac{m}{56}-\left(\frac{n}{142}-\frac{p}{40}-\frac{q}{160}-\frac{r}{102}\right)\right]$$

(m, n, p, q, r – вміст у сировині CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% мас.) відповідно, числа у знаменниках дробів – відповідні молекулярні маси), коефіцієнти розкладення зразків 2 та 3 відповідно дорівнювали 79 і 83%. Тобто вибір оптимальної норми кислоти для кожного виду сировини треба визначати дослідним шляхом з урахуванням хіміко-мінералогічного складу. При нормах сульфатної кислоти, близьких до 50-80 кілограм моногідрату H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 100 кілограм фосфориту, розрахованих для екстракційної фосфатної кислоти, вміст P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що засвоюється, для зразків 2 та 3 не перевищував 11%, а для зразка 1 дорівнював 7,3%. Вміст P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> водорозчинного у вказаних межах норм сульфатної кислоти коливався від 6 до 9% для різних зразків. Спроби збільшити вміст частини фосфатів, що засвоюється, за рахунок збільшення тонкості розмелення сировини показали, що ступінь розкладення низькоякісних фосфоритів залежить від тонини розмелення. Збільшення тонкості розмелення з -0,1 до -0,05 мм ступінь розкладення збільшувався у 1,2 рази. Однак, навіть при оптимальних параметрах ведення процесу вміст форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що засвоюються, у готовому суперфосфаті не перевищував 11% при коефіцієнті розкладення 78-83%.



Подальші дослідження були спрямовані на пошук можливості кислотної екстракції фосфатної кислоти з наступною переробкою її у добрива.

Дослідження показали, що швидкість розкладання вказаних вище зразків фосфатною кислотою значно вища, ніж апатиту і, на відмінність від останнього, практично не залежить від температури. Фосфатна частина зразків практично повністю розкладається у перші 10 хвилин екстракції, що пояснюється особливістю мінерального складу фосфоритів, фосфатна частина яких представлена, головним чином, фторгидрокарбонатом апатитом, швидкість розкладення якого значно вища, ніж фторапатиту. Оскільки було встановлено, що в інтервалі температур 40-80<sup>0</sup>С ступінь та швидкість розкладення фосфатної частини практично не залежать від температури, дослідження впливу концентрації фосфатної кислоти на ступінь вилучення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> проводили при температурі 60<sup>0</sup>С.

Встановлено, що в інтервалі від 14 до 20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> швидкість та ступінь розкладення фосфоритів зростає з 83 до 98% по мірі збільшення вмісту P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у рідкій фазі. Це пов'язано з тим, що у вказаному концентраційному інтервалі активність іонів водню зростає у більшому ступеню, ніж в'язкість розчину, яка гальмує процес.

На відміну від фосфатної частини температура у значній мірі впливає на розкладення домішкових мінералів, що містять полуторні оксиди заліза та алюмінію. Цей вплив неоднаковий для різних зразків сировини, що пояснюється різницею у хіміко-мінералогічному складі сировини.

Ступінь вилучення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фосфатною кислотою у залежності від температури в інтервалі 50-80<sup>0</sup>С коливався від 42 до 83% для зразка 3, та від 20 до 65% – для зразка 4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – від 50 до 70% та від 15 до 34% відповідно.

Фосфати заліза та алюмінію схильні до утворення пересичених розчинів. В умовах розчинення зразків 1-4 хімічно чистою термічною фосфатною кислотою при відношенні Ж:Т=5:1 пересичення не досягає граничних величин, при яких є помітною кристалізація фосфатів. У промислових безперервних умовах розкладання фосфоритів здійснюється розчином розбавлення та сульфатною кислотою. Розчин розбавлення, що складається з частки основного фільтрата і першого промивного розчину, містить значну кількість розчинених фосфатів заліза та алюмінію, які накопичуються в ньому в процесі виробництва. В результаті, пересичення досягає величин, при яких процес кристалізації переважає процес розкладення.

З метою наближення умов розкладення фосфоритів до промислових, при яких одночасно можуть протікати процеси розкладення залізо-алюомовмісних мінералів і кристалізація фосфатів з пересичених розчинів, було досліджено розкладання зразків фосфоритів екстракційною фосфатною кислотою (ЕФК), яка містила 17% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,78% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 1,70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та була попередньо вироблена з цих же фосфоритів. Процес розчинення при цьому супроводжувався кристалізацією фосфатів заліза та алюмінію з пересичених розчинів, інтенсивність якої збільшувалася з підвищенням температури екстракції.

В реальних умовах виробництва ЕФК розкладення фосфоритів здійснюють сумішшю фосфатної та сульфатної кислот. Тому були проведені дослідження впливу концентрації SO<sub>3</sub> у суміші фосфатної та сульфатної кислот на процес розкладення залізо- та алюомовмісних фосфоритів.

Дослідження показали, що при температурі 60<sup>0</sup>С вміст 2-4% SO<sub>3</sub> дозволяє запобігти кристалізації фосфату заліза з пересиченого розчину, яка спостерігається у відсутності сульфатної кислоти. При 70<sup>0</sup>С і 80<sup>0</sup>С домішок іонів SO<sub>4</sub><sup>-</sup> призводить лише до зміщення максимуму на кривих розкладення у бік збільшення тривалості екстракції.

З урахуванням результатів експериментів, що наведені вище, були проведені дослідження можливості виробництва ЕФК із зразків 1 та 4 у дигідратному режимі при температурі 50<sup>0</sup>-60<sup>0</sup>С, тривалості процесу 3,5-4 години, нормі сульфатної кислоти 101-105% і концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 93%. Показники процесу екстракції наведені у табл.2.

Таблиця 2 – Показники процесу виробництва ЕФК

Показники процесу	Зразки сировини	
	1	4
Температура процесу, °С	50-60	50-60
Коефіцієнт, %		
витягування	89-93	89-93
відмивки	98-99	98-99
виходу	87-92	87-92
Витратні коефіцієнти на 1 т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ЕФК, т/т:		
фосфориту (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1,21	1,12
фосфориту в натурі	6,3	6,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мнг	3,1	3,2
Склад ЕФК, %		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18-20	18-20
SO <sub>3</sub>	3,5-4,5	3,5-4,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9-2,1	1,4-1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0-2,6	1,0-1,2
F	1,1-1,3	1,3-1,6

Дані табл. 2 свідчать про те, що лабораторні дослідження показали принципову можливість виробництва ЕФК із залізовмісних руд. Природно, що отримати кислоту високої якості з низькоякісної сировини малоімовірно. Отримана кислота містить значну кількість домішок. При переробці низькоякісної фосфатної сировини, що містить полуторні оксиди заліза та алюмінію, ми змушені йти на погіршення технологічних показників процесу. При збагачуванні низькоякісних фосфоритів втрачається значно більше корисних компонентів, при тому, що воно не дає задовільних результатів щодо зниження кількості полуторних оксидів в концентратах, вміст яких залишається значно вищим від граничних значень для кислотної переробки.

**Висновки.** Проведені дослідження переробки незбагачуваних низькоякісних фосфоритів, що містять значну кількість полуторних оксидів заліза та алюмінію, свідчать про недоцільність переробки останніх у простий суперфосфат внаслідок низької якості готового продукту при значних витратах сульфатної кислоти. При оптимальних параметрах ведення процесу вміст форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що засвоюються, у готовому суперфосфаті не перевищував 11% при коефіцієнті розкладання 78-83%.

Перспективним, на наш погляд, є процес кислотної переробки низькоякісних фосфоритів у ЕФК з подальшою переробкою її на добрива. Дослідження показали принципову можливість виробництва екстракційної фосфатної кислоти із залізовмісних руд. В промислових умовах полуторні оксиди, що схильні до утворення пересичених розчинів, накопичуються у рідкій фазі, створюючи умови для кристалізації фосфатів у вигляді мілких голчастих кристалів, що погано фільтруються. Дослідження показали, що знижена температура та присутність сульфатних іонів у розчині сприяють стабілізації пересичених розчинів. При температурі 60<sup>0</sup>С вміст 2-4% SO<sub>3</sub> дозволяє запобігти кристалізації фосфату заліза з пересиченого розчину, яка спостерігається у відсутності сульфатної кислоти. Були проведені дослідження можливості виробництва ЕФК із зразків 1 та 4 у дигідратному режимі при температурі 50<sup>0</sup>-60<sup>0</sup>С, тривалості процесу 3,5-4 години, нормі сульфатної кислоти 101-105% і концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 93%. Отримана екстракційна фосфатна кислота, яка містить домішки полуторних оксидів. Подальші дос-

лідження повинні бути спрямовані на пошук методів переробки низькоякісної ЕФК та вихідної фосфатної сировини на нові нетрадиційні мінеральні добрива.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Кельман Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. – М.: Химия, 1965. – 392с.
2. К вопросу о расчете некоторых параметров серно-кислотного разложения природных фосфатов / [Позин М.Е., Белов В.Н., Гуллер Б.Д., Ларичева Л.П.]. – ЖПХ. – 1985. – № 9. – С.2097-2099.

УДК 681.5 (075)

ЛАРИЧЕВА Л.П., к. т.н., доцент  
ЛУЦЕНКО О.П., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### **АВТОМАТИЧНЕ РЕГУЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ У ВИРОБНИЦТВІ АЛЬГІГЕЛЮ**

**Вступ.** Системи управління сучасними хіміко-технологічними процесами характеризуються великою кількістю технологічних параметрів. Для підтримки необхідного режиму роботи, а також якості готової продукції всі ці величини необхідно підтримувати постійними або змінювати за певним законом. Системи управління повинні забезпечувати необхідне протікання технологічних процесів шляхом підтримки оптимальних режимів роботи технологічного устаткування.

Підвищення потужності, складності і вартості технологічних комплексів і систем як об'єктів управління, посилення вимог до якості продукції, охорони навколишнього середовища і безпеки персоналу, а також забезпечення тривалої працездатності устаткування є економічними і соціальними передумовами до безперервного вдосконалення систем управління.

В наш час досягнуті певні успіхи у створенні автоматизованих і повністю автоматичних керуючих систем. Існує безліч мікропроцесорних засобів, здатних виконувати весь комплекс функцій по перетворенню, передачі, обробці, зберіганню і використанню інформації для дії на технологічний процес і для зв'язку з оператором. У першу чергу здійснюються вимірювання, контроль і регулювання стану технологічних об'єктів.

Склад засобів зв'язку, перетворення і передачі інформації по каналах зв'язку залежить від структури системи автоматизації технологічного процесу і устаткування.

Технічно це реалізується за допомогою передавальних перетворювачів (ПП), каналів (ліній) зв'язку (ЛЗ), систем дистанційної передачі (СДП), пристроїв зв'язку з об'єктом (ПЗО), умовами узгодження між засобами зв'язку.

Носієм даних (параметрів), отриманих в результаті вимірювань, є сигнал вимірювальної інформації, тобто матеріальне свідоцтво про стан об'єкту, а також команди управління та відображення стану об'єкту. Сигнали можуть бути електричними, пневматичними, гідравлічними, оптичними, механічними, а також – безперервними і дискретними. Безперервний сигнал відтворює миттєві значення фізичної величини. Дискретний формується процесом квантування, за допомогою якого можна кодувати і передавати інформацію з використанням кодів, які забезпечують надійність і точність передачі інформації на великі відстані і використання її в цифрових системах контролю і управління.

Більшість сучасних автоматизованих систем управління технологічними процесами (АСУТП) будуються на основі використання програмно-технічних комплексів (ПТК) і промислових комп'ютерів, що сприймають та видають вхідні і вихідні сигнали. Обмін інформацією в цих системах здійснюється через інтерфейсні структури, які складаються з сукупності уніфікованих, апаратних, програмних і конструктивних засобів, необхідних для реалізації алгоритму взаємодії різних функціональних блоків в автоматизованих системах обробки інформації і управління, заданих стандартом і спрямованих на забезпечення інформаційної і конструкційної сумісності блоків системи. Вибір типу систем управління здійснюється у залежності від типу виробничих систем та технологічних потреб.

**Постановка задачі.** Альгігель – новий сучасний лікарський засіб для виведення з організму радіоактивних речовин та солей важких металів та лікування кишково-шлункового тракту і систем кровотворення. З хімічної точки зору Альгігель є 4%-вим гелем натрію альгінату, який виробляють з натуральної сировини – бурих морських водоростей (ламінарії).

Технологія виробництва Альгігелю вперше впроваджена на Дніпродзержинському дослідно-промисловому фармацевтичному виробництві та включає розчинення натрію альгінату у воді очищеній при суворо визначених параметрах ведення процесу з подальшою стерилізацією розчину.

Головними показниками якості готового продукту є стерильність та в'язкість, які безпосередньо залежать від температури реакційного середовища в процесі виробництва та стерилізації, умов виробництва та технологічного контролю.

У існуючій схемі виробництва контроль і регулювання температури у реакційній зоні здійснюється за допомогою термопари та морально застарілого приладу для контролю температури – газового манометричного термометру 250Д, в основу дії якого покладена залежність між температурою і тиском термометричної речовини, позбавленої можливості вільно розширюватися при нагріванні. Він включає термобалон, капілярну трубку і трубчасту пружину з повідцем, зубчатим сектором і стрілкою. Вся система заповнена робочою речовиною (газом). При нагріванні термобалону, встановленого в зоні вимірювання температури, тиск робочої речовини усередині замкнутої системи збільшується. Збільшення тиску сприймається манометричною пружиною, яка впливає через передавальний механізм на стрілку та перо приладу. Дані про значення температури у реакційному середовищі відображаються за допомогою стрілки та реєструються у вигляді кривої, що прописується пером на паперовому диску.

Недоліками вказаного принципу вимірювання температури є порівняно велика інерційність, недостатня точність, великі розміри приладу встановленого на майданчику обслуговування реактора. Останній фактор суттєво впливає на якість продукту, оскільки ускладнює санітарну обробку обладнання і є фактором забруднення продукту механічними частками та мікроорганізмами. Крім того, вказаний спосіб відображення, обробки та збереження інформації є незручним та морально застарілим.

Враховуючи сказане вище, завданням дослідження стало вивчення впливу основних технологічних факторів на якість готового продукту з метою розробки рекомендацій щодо методів сучасного управління параметрами у виробництві фармацевтичного препарату Альгігель.

**Результати роботи.** Як уже згадувалося, Альгігель – препарат, який є продуктом переробки морських водоростей. Морські водорості – унікальна за складом сировина. Вони містять унікальний комплекс біологічно активних речовин, що сприятливо діють на організм людини, є джерелом вітамінів, вміст яких в 100-1000 разів більший, ніж в наземних рослинах, містять значну кількість мінеральних речовин і мікроелементів.

Оскільки організм людини в значній мірі схильний до шкідливої дії агресивних чинників навколишнього природного середовища промислових міст і виробничих приміщень, кількість яких збільшується з кожним роком, виробництво якісних природних ліків, що мають комплексну дію на організм, тобто очищають його від токсинів і солей важких металів і лікують захворювання, які виникають унаслідок дії шкідливих речовин, є актуальним та необхідним.

Найбільш відомою речовиною водоростевого походження є альгінова кислота, яка являє собою високомолекулярний полісахарид, що є блок-сополімером Д-мануронової та Д-гулууронової кислот. Саме структура альгінової кислоти визначає її прикладне значення. Співвідношення вказаних кислот, їх структурні особливості визначають фізико-хімічні здібності альгінатів (солей альгінової кислоти) до утворення в'язких водних розчинів, гомогенізуючі та емульгуючі властивості яких є визначальними у процесі створення харчових, парфюмерно-косметичних продуктів, лікарських засобів, зокрема Альгігелю. М'які умови переробки водоростей дозволяють зберегти гелеву в'язку структуру водних розчинів, а також весь комплекс біологічно активних речовин, вітамінів і мінералів в активному стані.

Альгігель – унікальний препарат, розроблений в Державному центрі лікарських засобів міста Харкова і, як зазначалося вище, вперше впроваджений у виробництво на Дніпродзержинському дослідно-промисловому фармацевтичному виробництві ДАК «Укрмедпром». Він виробляється з натрію альгінату за спеціальною технологією, та має комплексну дію, яка об'єднує здатність скріплення і виведення з організму радіонуклідів, солей важких металів і інших шкідливих речовин та лікувально-профілактичну дію на стан життєво важливих систем організму, таких як кров, шлунково-кишковий тракт тощо.

Технологія виробництва лікарського засобу Альгігель включає розчинення натрію альгінату в очищеній воді в реакторі з мішалкою при температурі 50-55<sup>0</sup>С, розливання розчину у скляні флакони по 250 мл, укупорку флаконів гумовими пробками та алюмінієвими ковпачками, стерилізацію флаконів з розчином у м'яких умовах. Основними показниками якості готового продукту, які визначають лікувальні властивості препарату, є його склад, рН (від 6,0 до 8,0), відносна в'язкість (не менше 9,0), стерильність.

Слід зазначити, що м'які температурні умови виробництва значно ускладнюють процес отримання продукту необхідної якості. Тому були проведені дослідження впливу температури на властивості водного розчину натрію альгінату, зокрема його в'язкості в процесі розчинення та стерилізації.

Натрію альгінат розчиняли у дистильованій воді в колбі ємністю 250 мл при постійному перемішуванні впродовж чотирьох годин. Температуру варіювали від 40 до 80<sup>0</sup>С. В'язкість визначали у в'язкозиметрі типу ВПЖ з діаметром капіляру від 1.29 до 1.31 [1].

Натрію альгінат, що є сировиною для виробництва Альгігелю, являє собою тонкодисперсний порошок, який у водному розчині створює грудочки, що вкриваються гелем та важко розчиняються навіть при інтенсивному перемішуванні. При температурі реакційного середовища нижче 50<sup>0</sup>С розчинення натрію альгінату протікає дуже повільно, процес розчинення затягується до 10-12 годин (за регламентом тривалість розчинення – 3,5-4 години), що негативно позначається на продуктивності процесу та вартості готового продукту. Підвищення температури вище 60<sup>0</sup>С призводить до помітного зниження в'язкості розчину. В'язкість дорівнювала 9,4; 9,1; 8,6; 6,8; 5,1 при температурі 40, 50, 60, 70, 80<sup>0</sup>С відповідно.

Підвищення температури призводить до розриву полімерних зв'язків в блок-сополімері Д-мануронової і Д-гулууронової кислот, які є складовою частиною натрію аль-

гінату. Саме дані зв'язки у кислотах визначають в'язкість розчину, тому при розриві полімерних зв'язків вона знижується, що означає погіршення якості продукту та його лікувальних властивостей, які, у тому числі, визначаються обволікаючою дією.

Дослідження умов стерилізації водного розчину натрію альгінату та їх вплив на в'язкість готового продукту показали, що при звичайних умовах стерилізації, тобто температурі 120-132<sup>0</sup>С, в'язкість Альгигелю не відповідає нормативній. Продукт належної якості за значеннями в'язкості та стерильності був отриманий у дуже вузькому інтервалі температур стерилізації – 100-112<sup>0</sup>С. Тобто, в'язкість готового продукту безпосередньо залежить від температури реакційного середовища в процесі виробництва та умов стерилізації, але останні ще впливають і на показник стерильності. Таким чином, дослідження підтвердили, що виробництво лікарського засобу Альгигель здійснюється у дуже вузькому інтервалі температур у реакційній зоні (50-55<sup>0</sup>С) і стерилізації (100-112<sup>0</sup>С), і, значить, контроль та регулювання температури в процесі виробництва набуває вирішального значення.

Правила виробництва лікарських засобів вимагають дотримання відповідних умов асептики при їх виробництві, і, як правило, винесення з «чистої» зони приладів і устаткування, які можуть стати джерелом механічних частинок і мікробної контамінації повітряного середовища виробничої зони і готового продукту. Рішенням вказаних проблем може бути створення автоматизованої системи управління технологічним процесом виробництва Альгигелю.

У основі побудови будь-якого технічного засобу вимірювань лежить певний принцип дії, що є фізичним принципом – законом, явищем, закономірністю і т. п., закладеним в основу функціонування засобів вимірювання конкретного виду. Основним видом інформації про стан об'єкту управління в АСУТП є поточні значення технологічних параметрів, які перетворюються автоматичними вимірювальними пристроями (датчиками) в сигнали вимірювальної інформації. Після приведення до стандартної форми ці сигнали вводяться в програмно-технічний комплекс (ПТК) і представляють в ньому значення відповідних параметрів в даний момент часу. В основі всіх процесів управління знаходяться інформаційні процеси, що відбуваються в системі. Кожен рівень АСУТП відповідає деякому рівню технологічного об'єкту управління (ТОУ), а кожному елементу АСУТП – один або декілька елементів ТОУ відповідного рівня.

Нижній рівень схеми управління складають вимірювальні прилади (датчики) і виконавчі механізми. Вони можуть бути аналоговими або цифровими (інтелектуальними). Аналогові представляють величину, що вимірюють, у формі певного значення напруги або сили струму. Цифрові представляють величину, що вимірюється, у вигляді цифрового сигналу, який відповідає специфікації протоколу передачі даних для відповідних пристроїв. Для обміну інформацією з приладами першого типу необхідно використовувати аналогово-цифрові і цифро-аналогові перетворювачі. З приладами другого типу можна обмінюватися інформацією безпосередньо по мережі передачі даних.

Контролери (наступний за датчиками рівень) виконують функцію автоматичного управління технологічним процесом, метою якого є видача сигналів на виконавчі механізми в результаті обробки даних про стан технологічних параметрів, отриманих від вимірювальних приладів, по певних алгоритмах. Останнім часом спостерігається тенденція раціонального використання мікропроцесорів, що вбудовуються в інтелектуальні прилади і в блоки введення/виводу. Це зумовило появу ідеології Fieldbus Foundation, що має за мету перенесення типових алгоритмів переробки вимірювальної інформації (фільтрації, масштабування тощо), регулювання (стабілізації, стеження, каскадного управління тощо), логічного управління (пуск, зупинка, блокування тощо) на самий нижній рівень інтелектуальних блоків введення/виводу, датчиків тощо.

Сервери технологічних даних забезпечують обмін інформацією між технологічними пристроями і мережею персональних комп'ютерів. Вони підтримують протокол роботи з технологічними пристроями і протокол роботи з мережею персональних комп'ютерів.

Верхній рівень управління – це управління виробництвом в цілому. Основою його є окремі інформаційні мережі, що зв'язують автоматизоване робоче місце керуючого персоналу на різних ділянках (майстрів, технологів, начальників цехів) з плануючими підрозділами. Ці мережі взаємодіють (або збігаються) з корпоративною мережею всього підприємства. Домінуючим типом таких мереж є Ethernet (мережа шинної технології випадкового методу доступу довжиною в декілька десятків кілометрів залежно від фізичного середовища передачі інформації).

У наш час більшість фармацевтичних виробництв не мають складних автоматизованих систем управління виробництвом, оскільки більшість процесів, що відбуваються в галузі, є періодичними. Крім того, на відміну від хімічної промисловості у фармацевтичному виробництві, як правило, кількість технологічних параметрів обмежена. Тому рішенням завдання автоматичного управління технологічними параметрами у виробництві Альгігелю доцільним є встановлення інтелектуальних перетворювачів температури типу Метран-286, які мають підвищену точність виміру температур в інтервалі від  $-40$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Датчик Метран-286 має вбудований мікропроцесор і призначений для формування сигналу вимірювальної інформації у формі, зручній для передачі, подальшого перетворення, обробки і зберігання. Для зв'язку датчиків з сервером та здійснення дистанційного управління необхідно передбачити додаткові спеціальні засоби. Дистанційне управління технологічним процесом можливо за допомогою HART-комунікатора, наприклад Метран-650, або комп'ютера, оснащеного HART-модемом типу Метран-681(682) та програмою H-Master, яка призначена для настройки інтелектуальних датчиків, які підтримують HART-протокол. Саме Метран-286 відповідає умовам, що зазначені вище.

Для створення повної системи дистанційного управління технологічним процесом виробництва Альгігелю потрібне також апаратне забезпечення, а саме: процесор Pentium, 128 Мбайт ОЗУ, відеоадаптер VGA 800x600, CD-ROM, вільний послідовний COM-порт або USB-порт та 30 Мбайт вільного простору на жорсткому диску. Програмне забезпечення поставляється виробником у вигляді інсталяційного файлу для операційної системи Microsoft Windows.

**Висновки.** Дослідження впливу температури на властивості водного розчину натрію альгінату, зокрема його в'язкості в процесі виробництва лікарського засобу Альгігель, показали що температура має значний вплив на основні показники якості, такі як в'язкість. Технологія виробництва здійснюється у дуже вузькому інтервалі температур у реакційній зоні ( $50-55^{\circ}\text{C}$ ) і стерилізації ( $100-112^{\circ}\text{C}$ ).

У існуючій схемі виробництва контроль температури здійснюється за допомогою морально застарілого обладнання, яке не може забезпечити належний рівень контролю та управління технологічним процесом, зберігання та обробки інформації, а також негативно впливає на якість продукту. Необхідність дотримання відповідних умов асептики у процесі виробництва також потребує винесення з «чистої» виробничої зони приладів і устаткування, які є джерелом механічних частинок і мікробної контамінації готового продукту.

Запропоновано впровадження дистанційного автоматизованого контролю та управління температурою у виробництві Альгігелю за допомогою інтелектуальних датчиків типу Метран-286, що мають підвищену точність виміру температур у необхідному інтервалі температур та можливість здійснення дистанційного управління процесом

за допомогою HART-комунікатора або комп'ютера, оснащеного HART-модемом та програмою H-Master.

Впровадження дистанційної системи управління на базі зазначених вище рішень дозволить не тільки удосконалити технологічний процес, зробити його надійнішим і зручнішим для обслуговування, але і зменшити ризик мікробної контамінації продукту за рахунок винесення приладів контролю за межі виробничої зони.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Государственная фармакопея СССР. Общие методы анализа: изд. XI, вып.1 / упоряд. та гл. ред. Ю.Г.Бобкова. – М.: Медицина, 1987. – 334с.

УДК 662.741

ГУЛЯЕВ В.М., к.т.н., доцент  
БАРСКИЙ В.Д.\* , д.т.н, профессор

Днепродзержинский государственный технический университет  
\*Украинский государственный химико-технологический университет

### ВЛИЯНИЕ МАРОЧНОГО СОСТАВА ШИХТЫ НА КАЧЕСТВО КОКСА

**Введение.** Нами показано [1], что из-за разного группового химического состава органической массы углей (ОМУ) разных марок их свойства и фазовый состав в пластическом состоянии существенно различаются, что, естественно, отражается на процессах спекания и коксообразования. Это приводит к различиям реакционной способности и механической прочности коксов, полученных из угольных шихт разного марочного состава.

Установлено также, что “молодые” угли характеризуются низкими значениями отношения содержания углеводородов ароматического и алифатического рядов. В то же время, с практической точки зрения наибольшее значение имеет увеличение в коксуемых шихтах содержания именно газовых углей.

**Постановка задачи.** В связи с изложенным выше возникает задача: установить закономерности влияния изменения марочного состава коксуемых шихт на качество получаемого из них кокса.

**Результаты работы. Экспериментальные исследования.** На коксовых батареях № 3 и № 4 Баглейского коксохимического завода нами были проведены промышленные ящичные коксования шихт различного состава с увеличенным содержанием (до 70% масс.) углей пониженной спекаемости [2]. Для коксования использовали типовые угли Донецкого бассейна. Состав и свойства опытных шихт приведены в табл.1, из которой видно, что весьма существенное увеличение содержания в шихтах угля марки Г компенсируется в основном углями марок Ж и К.

Эксперимент спланирован таким образом, что, несмотря на существенные различия углей по выходу летучих веществ ( $V^{daf}$  меняется от 16,1% до 34,0%), выход летучих веществ из шихты изменяется мало ( $26,1 \leq V^{daf} \leq 29,1$ ). Аналогично шихтование углей уменьшило интервалы варьирования и других показателей свойств пластического состояния ОМУ.

Интересно, что шихта варианта I, содержащая в 1,9 раза меньше газовых углей, чем шихта варианта V, характеризуется индексом вспучивания, в 1,75 раз большим.

Это связано с тем, что варианты I и V различаются, кроме того, и содержанием угля марки Ж (в I-ом оно в 1,86 раз больше, чем в V-ом), имеющего низкую вязкость





пластической массы. Исходя из соотношения [3]  $I_B = a \cdot \left( \frac{V^{daf}}{\eta} \right)^b$ , легко заключить, что

при близких значениях  $V^{daf}$  шихты вариантов I и V существенно отличаются вязкостью пластической массы. Это во многом и определяет показатели прочности кокса и его гранулометрический состав (табл.2).

Видно, что увеличение содержания газовых углей в шихте приводит к заметному снижению прочности кокса по показателям M25 и M10 и с учетом установленных выше закономерностей к увеличению реакционной способности кокса (РСК) по CRI и снижению “горячей” прочности по CSR.

Приведенные в табл.2 данные по M25 и M10 исследовали на надежность путем построения зависимости между ними, наличие которой можно описать на основе их физического смысла и существующих представлений.

Таблица 2 – Свойства кокса

Вариант состава шихты	Гранулометрический состав кокса, %, по классам, мм					Показатели прочности кокса, %	
	100–80	80–60	60–40	40–25	25–0	M25	M10
I	6,1	28,7	53,8	9,2	2,2	88,7	5,5
II	5,8	24,6	51,4	15,0	3,2	87,4	6,2
III	5,4	23,2	51,3	16,4	3,7	86,4	6,2
IV	5,5	21,1	51,1	18,3	4,0	85,1	6,7
V	4,8	21,0	51,3	18,9	4,0	84,5	7,3

Как видно из рис.1, на котором приведены линии ортогональной и нормальной регрессии и 95%-ный доверительный контур, эта связь весьма тесна, что позволяет считать экспериментальные данные вполне надежными. На этом основании их использовали для описания влияния состава коксующей шихты на основные показатели механической прочности кокса.

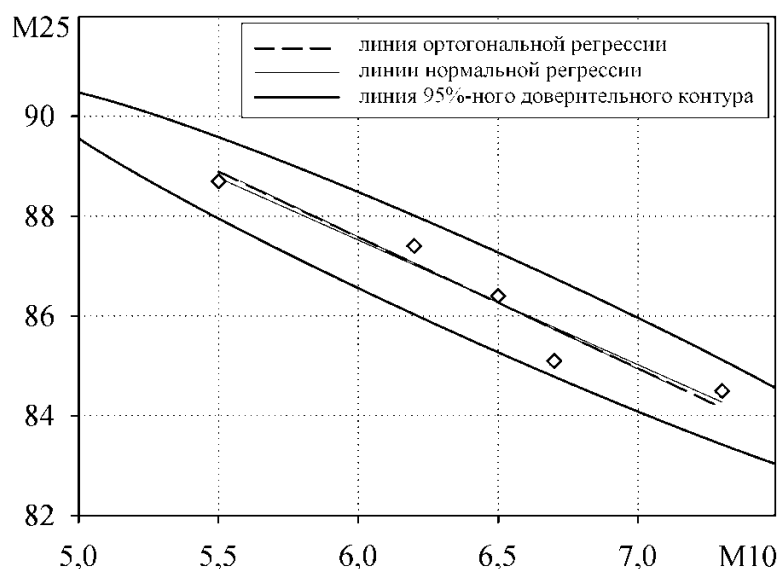


Рисунок 1 – Зависимость между показателями M10 и M25:

$$r_{xy} = -0,971; S_{ocm.} = 0,354 \text{ с } f = 3$$

*Общий вид искомой зависимости.* В дальнейшем количественный марочный состав угольной шихты при ее постоянном качественном составе (строе) представили не-

которым показателем  $x$ , а качество кокса, полученного из этой шихты, показателем  $y$ . При этом положили, что с ростом  $x$  прочность кокса уменьшается со скоростью, пропорциональной уже достигнутому уровню показателя  $y$  и некоторой функции от параметра состава шихты  $\varphi(x)$ :

$$-\frac{dy}{dx} = y \cdot \varphi(x). \quad (1)$$

Разделяя переменные в (1) и интегрируя, находим:

$$\ln y \Big|_{y_1}^{y_2} = - \int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx. \quad (2)$$

Пусть  $y_1 = a$  и  $y_2 = y$ . Тогда из (2) получаем

$$y = a \cdot e^{-\int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx}. \quad (3)$$

Для описания всей области изменения показателя  $x$  функцию состава шихты  $\varphi(x)$  берем в виде полинома степени  $k$ :

$$\varphi(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_k x^k. \quad (4)$$

Интегрируя (4), находим:

$$\int \varphi(x) dx = b_1 x + \frac{1}{2} b_2 \cdot x^2 + \dots + \frac{1}{k} b_k \cdot x^{k-1}. \quad (5)$$

Из (3) и (5) видим, что число опытов

$$n \gg k + 1, \quad (6)^1$$

так как для надежной оценки полученного уравнения число степеней свободы остаточной дисперсии

$$f = n - (k + 1) \quad (7)$$

должно быть достаточно большим.

Как видно из табл. 1 и 2, число опытов (вариантов шихт)  $n = 5$ , так что уже при  $k = 4$   $f = 0$ . Поэтому в дальнейшем было решено описывать только область, прилегающую к экспериментальной, тем более, что именно она имеет практическое значение (содержание углей марки Г увеличивается от 29,5 до 56% масс.).

Полагаем, что  $x$  растет с ростом содержания газовых углей в коксуемой шихте и, поскольку угли марки Г сами обладают спекающими свойствами ( $y = 10-11$  мм, а  $M_{25} = 68\%$ ), по мере увеличения их доли в шихте и соответственно по мере роста  $x$ , скорость, заданная уравнением (1), будет уменьшаться нелинейно.

В связи с этим можно положить, что

$$\varphi(x) = \frac{b}{x^c}, \quad (8)$$

где  $b$  и  $c$  – коэффициенты.

Используя (8), находим правую часть (2):

$$-\int \frac{b}{x^c} \cdot dx = \frac{1}{c-1} \cdot \frac{b}{x^{c-1}} \text{ при } x \neq 0. \quad (9)$$

<sup>1</sup> Число опытов  $n$  должно значительно превосходить число определяемых по результатам этих опытов коэффициентов.

Теперь (3) принимает вид

$$y = a \cdot e^{\frac{1}{c-1} \cdot \frac{b}{x^{c-1}}}. \quad (10)$$

В простейшем случае  $c = 2$ . Тогда из (10) следует:

$$y = a \cdot e^{\frac{b}{x}}. \quad (11)$$

Если показатель качества кокса  $y$  растет с ростом показателя  $x$ , то в (1) слева берем положительную величину

$$\frac{dy}{dx} = y \cdot \varphi(x). \quad (12)$$

Из (12) преобразования по (3)-(10) приводят к выражению

$$y = a \cdot e^{-\frac{b}{x}}. \quad (13)$$

Для нахождения по экспериментальным данным наилучших оценок коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнениях (11) и (13) применяем метод наименьших квадратов, приведя эти уравнения к линейному виду относительно искомых величин:

$$\ln y = \ln a + b \cdot \frac{1}{x}; \quad (14)$$

$$\ln y = \ln a - b \cdot \frac{1}{x}. \quad (15)$$

*Связь показателей M25 и M10 с параметром состава шихты.* В качестве параметра количественного состава шихты (при ее постоянном строе) берем отношение содержания в ней газовых углей к сумме содержаний жирных и коксовых

$$x = \frac{\Gamma}{\text{Ж} + \text{К}}. \quad (16)$$

Фактические значения этого параметра приведены в табл.1.

Зависимость от параметра  $x$  показателя M25 определялась выражением (11), а показателя M10 – выражением (13). На рис.2, 3 приведены экспериментальные точки, параметры  $a$  и  $b$  этих уравнений, графики функций, описывающих эти точки, а также остаточные средние квадратические отклонения  $S_{\text{ост.}}$ .

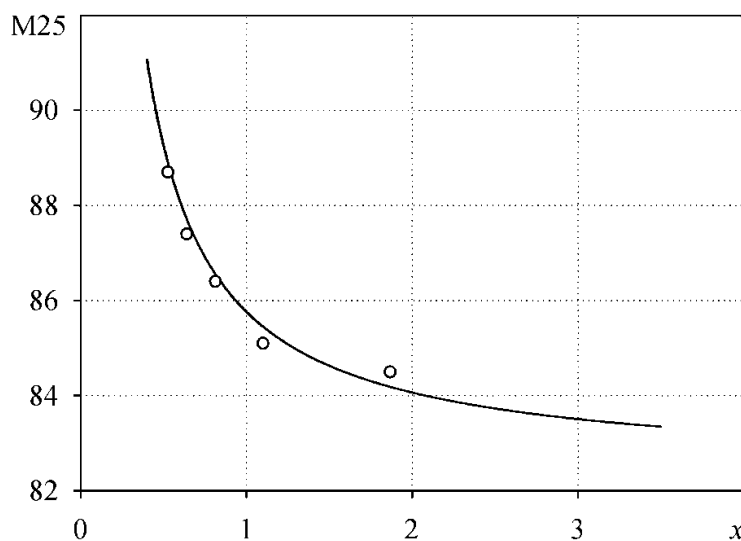


Рисунок 2 – Связь показателя M25 и параметра состава шихты  $x$ :  
 $a = 82,40$ ;  $b = 0,04$ ;  $S_{\text{ост.}} = 0,358\%$  масс.

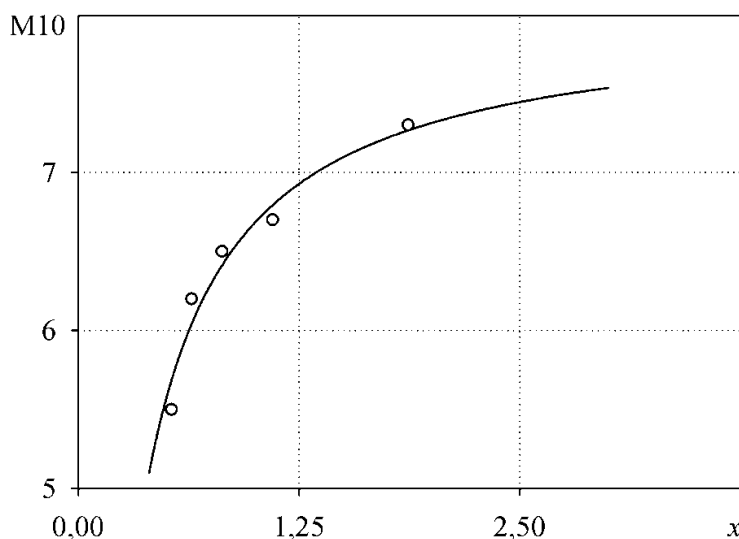


Рисунок 3 – Связь показателей M10 и параметра состава шихты  $x$ :  
 $a = 8,00$ ;  $b = -0,18$ ;  $S_{\text{ост.}} = 0,161\%$  масс.

Судя по разбросу точек около найденных кривых, полученные уравнения адекватно описывают экспериментальные данные в области  $0,400 \leq x \leq 2,00$ , где  $91,00 \geq M25 \geq 84,00$ ;  $5,5 \leq M10 \leq 7,5$ ;  $50 \leq \text{КД} \leq 91$ .

Для выхода за эту область требуются дополнительные экспериментальные исследования.

Таким образом, изменение марочного состава коксующей шихты, меняющее ее групповой химический состав, влияет не только на РСК по CRI и на “горячую” прочность по CSR, но и закономерно изменяет “холодную” прочность кокса по M25 и M10. Можно ожидать, что этот же фактор определяет изменение гранулометрического состава кокса, обобщенной оценкой которого является средний размер его кусков.

*Влияние марочного состава шихты на гранулометрический состав кокса.* Средний размер кусков кокса, являясь функцией гранулометрического состава, может быть использован при определении изменений свойств кокса, полученного из шихт разного состава, под действием внепечных факторов, что приближает его оценку к потребителю (доменному производству).

*Оценка среднего размера кусков кокса.* Обобщенная оценка гранулометрического состава по ГОСТ 5954.1–91 (ISO 728:1981) дается в виде средневзвешенной величины диаметра куска кокса

$$\bar{D}_B = \sum_j q_j \cdot d_j, \quad (17)$$

где  $q_j$  – массовая доля  $j$ -того класса крупности;

$d_j$  – средняя арифметическая границ класса крупности, мм.

Здесь следует заметить, что среднее значение некоторого свойства любой системы, которым можно заменить его истинные значения, обычно определяют из балансовых соотношений, описывающих фактический или гипотетический процесс смешивания, в результате которого из элементов образуется вся система (смесь).

В рамках этого положения (17) должно получаться из балансового выражения

$$\sum_j q_j \cdot d_j = \bar{D}_B \sum_j q_j \quad (18)$$

при  $\sum_j q_j = 1$ .

Применительно к гранулометрическому составу кокса (18) скорее основано на формальных соображениях, чем на физическом смысле объекта.

В то же время можно полагать, что гипотетический процесс смешивания классов крупности кокса не изменяет его общую массу, так что соответствующий баланс будет отражать равенство суммы масс фракций и массы их смеси:

$$\sum_j m_j = m_c. \quad (19)$$

Пусть  $V_j = \varphi_V \cdot d_j^3$  – объем куска кокса  $j$ -той крупности, а  $\varphi_V$  – параметр формы этого объема (например, для куба  $\varphi_V = 1$ , для шара  $\varphi_V = \frac{4}{3}\pi$  и т.д.).

Если  $n_j$  – число кусков  $j$ -того класса крупности, а  $\rho$  – плотность кокса (независимо от значения  $j$ ), то масса  $j$ -того класса крупности составит:

$$m_j = V_j \cdot \rho \cdot n_j = \varphi_V \cdot d_j^3 \cdot \rho \cdot n_j. \quad (20)$$

Обозначим средний размер кусков кокса через  $\bar{D}$ . Если бы вся масса кокса была представлена кусками только размера  $\bar{D}$ , то таких кусков было бы  $n_c$  и общую массу смеси классов крупности можно было бы представить в виде

$$m_c = \varphi_V \cdot \bar{D}^3 \cdot \rho \cdot n_c. \quad (21)$$

Подставляя (20) и (21) в (19), получим

$$\sum_j d_j^3 \cdot n_j = \bar{D}^3 \cdot n_c. \quad (22)$$

Как видно, это выражение справедливо для любой формы объема куска.

Так как число кусков с точностью до коэффициента  $\alpha_k$  пропорционально массе и обратно пропорционально их размерам (при  $\rho = const$ ), принимаем, что

$$n_j = \alpha_k \cdot \frac{m_j}{d_j} \quad (23)$$

и

$$n_c = \alpha_k \cdot \frac{m_c}{\bar{D}} \quad (24)$$

После подстановки (23) и (24) в (22) получаем

$$\sum_j d_j^2 \cdot m_j = \bar{D}^2 \cdot m_c. \quad (25)$$

Поскольку  $m_c = \sum_j m_j$ , из (25) следует, что

$$\bar{D}_{ст} = \sqrt{\sum_j q_j \cdot d_j^2} \quad (26)$$

В (26) использовано обозначение  $\bar{D}_{ст}$ , поскольку найденная из материального баланса (19) величина является взвешенным степенным средним.

Чтобы убедиться в этом, принимаем  $q_j = p_j$ ,  $d_j = a$  и  $2 = \alpha$ .

Тогда (26) принимает вид

$$\bar{D}_{ст} = \left( \frac{\sum_j p_j \cdot a^\alpha}{\sum_j p_j} \right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (27)$$

который полностью совпадает с выражением для взвешенного степенного среднего, приведенным в [4, стр.51].

Теперь положим, что смешивание классов крупности кокса не меняет суммарную площадь его свободной поверхности, т.е.

$$\sum_j S_j = S_c, \quad (28)$$

где площадь поверхности кусков  $j$ -того класса

$$S_j = \varphi_s \cdot d_j^2 \cdot n_j. \quad (29)$$

В (29)  $\varphi_s$  – параметр формы поверхности куска кокса (например, для куба  $\varphi_s = 6$ , для шара  $\varphi_s = 4\pi$  и т.д.).

Пусть в (28)

$$S_c = \varphi_s \cdot \bar{D}^2 \cdot n_c. \quad (30)$$

Тогда, подставляя (29) и (30) в (28), получаем балансовое соотношение в виде

$$\sum_j d_j^2 \cdot n_j = \bar{D}^2 \cdot n_c, \quad (31)$$

или с учетом (23) и (24):

$$\sum_j d_j^2 \cdot \alpha_k \cdot \frac{m_j}{\alpha_j} = \bar{D}^2 \cdot \alpha_k \cdot \frac{m_c}{\bar{D}}. \quad (32)$$

Из (32) следует, что, используя баланс по величине суммарной площади поверхности кусков кокса как физическую основу процесса смешения их классов крупности, получаем

$$\bar{D}_B = \sum_j q_j \cdot d_j. \quad (33)$$

Это – средневзвешенный размер кусков кокса (ср. с уравнением (17)) или взвешенное степенное среднее при  $\alpha = 1$  (уравнение (27)).

Как видно из полученных результатов, разные исходные предположения о “сохранении” массы или поверхности приводят к разным оценкам среднего размера куска кокса: постоянство массы к  $\bar{D}_{CT}$  по (26), а постоянство площади поверхности к  $\bar{D}_B$  по (33).

Представляется естественным найти средний размер куска кокса, одновременно удовлетворяющий обоим этим условиям. Для этого запишем систему уравнений балансов по массе и по площади:

$$\left. \begin{aligned} \sum_j m_j &= m_c \\ \sum_j S_j &= S_c \end{aligned} \right\}. \quad (34)$$

С использованием введенных ранее обозначений перепишем (34) в виде:

$$\left. \begin{aligned} \sum_j d_j^3 \cdot n_j &= \bar{D}^3 \cdot n_c \\ \sum_j d_j^2 \cdot n_j &= \bar{D}^2 \cdot n_c \end{aligned} \right\}. \quad (35)$$

Искомое решение системы (35) получается после деления 1-го уравнения на 2-ое:

$$\bar{D} = \frac{\sum_j d_j^3 \cdot n_j}{\sum_j d_j^2 \cdot n_j}. \quad (36)$$

Чтобы ввести в (36) массовые доли классов крупности, домножим и разделим (36) на  $\varphi_V \cdot \rho$ , а знаменатель, дополнительно, на  $d_j$ :

$$\bar{D} = \frac{\sum_j \varphi_V \cdot d^3 \cdot \rho \cdot n_j}{\sum_j \varphi_V \cdot d_j^2 \cdot \rho \cdot n_j \cdot \frac{d_j}{d_j}} = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j \frac{m_j}{d_j}}. \quad (37)$$

Из (37) получаем:

$$\bar{D}_r = 1 / \sum_j \frac{q_j}{d_j}. \quad (38)$$

Таким образом, используя совместно в качестве физической основы “процесса смешения” классов крупности кусков кокса условия сохранения их суммарных массы и площади поверхности, получаем средний размер в виде среднего гармонического или средневзвешенного степенного при  $\alpha = -1$  (см. (27))<sup>2</sup>.

Связь гранулометрического состава кокса с показателями его прочности. По формулам (26), (33), (38) и экспериментальным данным об исходном гранулометрическом составе кокса (табл.2) нашли средние размеры кусков коксов, полученных из шихт разного состава (табл.3).

Таблица 3 – Характеристики качества кокса, полученного из шихт разного состава

Вариант состава шихты	$\bar{D}$	$\bar{D}_{ст}$	$\bar{D}_r$	$x$	M25	M10
I	55,7	57,84	49,68	0,527	88,7	5,5
II	53,4	55,89	46,27	0,640	87,4	6,2
III	52,2	55,10	45,08	0,813	86,4	6,5
IV	51,7	54,37	44,10	1,100	85,1	6,7
V	51,3	53,91	43,84	1,867	84,5	7,3

Для удобства в табл.3 повторены данные по параметру состава шихты и прочности по показателям M25 и M10. По этим данным нашли зависимости прочности кокса по M25 от среднего размера кусков кокса, найденного на основе разных физических соображений (рис.4, а-в). Из информации о характеристиках этих зависимостей следует, что остаточная дисперсия показателя M25 ( $S_{ост}^2$ ) во всех случаях во много раз меньше исходной:  $13,34 < S_{ост}^2 / S_y^2 \leq 27,60$ .

Вместе с тем, на всех рисунках расположение экспериментальных точек тяготеет к кривой, говорящей о некотором снижении скорости роста M25 с увеличением среднего размера кусков кокса при снижении доли газовых углей в угольной шихте.

Аналогичное замечание можно сделать по поводу возможной нелинейности зависимости показателя M10 от среднего размера кусков кокса (рис.5).

Это предположение имеет существенное значение в свете соображений, изложенных в [6, 7]:

– в сечениях, по которым осуществляется сцепление отдельных<sup>3</sup>, действуют силы, существенно меньшие, чем внутри отдельных, из-за чего крупные куски кокса оказываются менее прочными, чем отдельные;

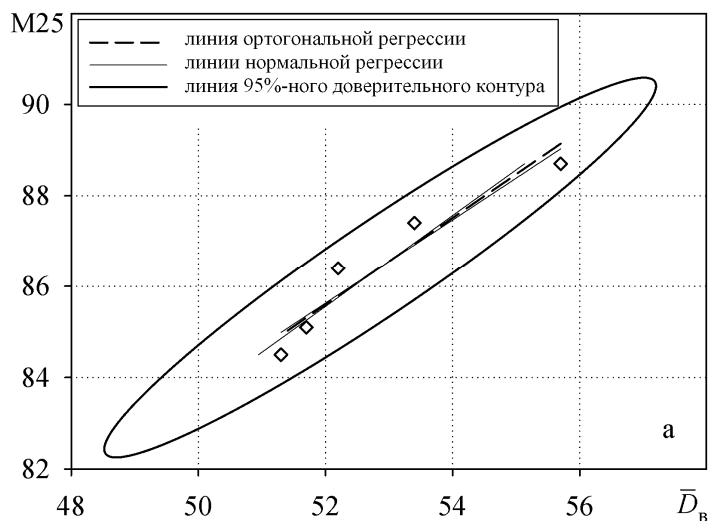
– из отдельных разных размеров более прочными оказываются крупные, так как силы сцепления в них действуют в сечениях разлома на площадях, всегда больших, чем в мелких отдельных.

В связи с этим линейные зависимости, представленные на рис.4, могут говорить о том, что испытуемый кокс из всех вариантов шихт представлен в основном отдельностями, прочность которых (по M25) растет с ростом их размера, вне зависимости от типа среднего значения.

<sup>2</sup> С точки зрения приведенных результатов текст на стр. 34, 35 в [5] представляется не вполне корректным.

<sup>3</sup> Отдельностью называют кусок кокса или его часть с относительно равномерным распределением в его объеме сил сцепления.



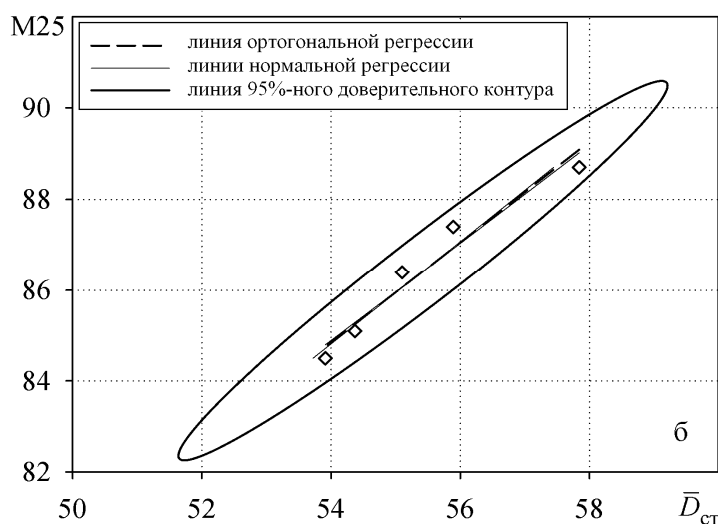


$$M25 = 35,765 + 0,958\bar{D}_B ;$$

$$S_{\text{ост}} = 0,430;$$

$$r_{xy} = 0,956;$$

$$\frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = 15,67$$

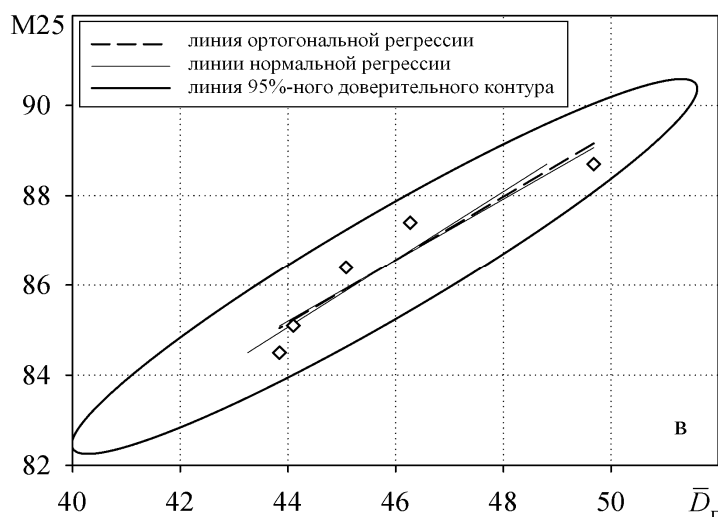


$$M25 = 25,263 + 1,103\bar{D}_{\text{CT}} ;$$

$$S_{\text{ост}} = 0,324;$$

$$r_{xy} = 0,976;$$

$$\frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = 27,60$$



$$M25 = 54,136 + 0,705\bar{D}_T ;$$

$$S_{\text{ост}} = 0,466;$$

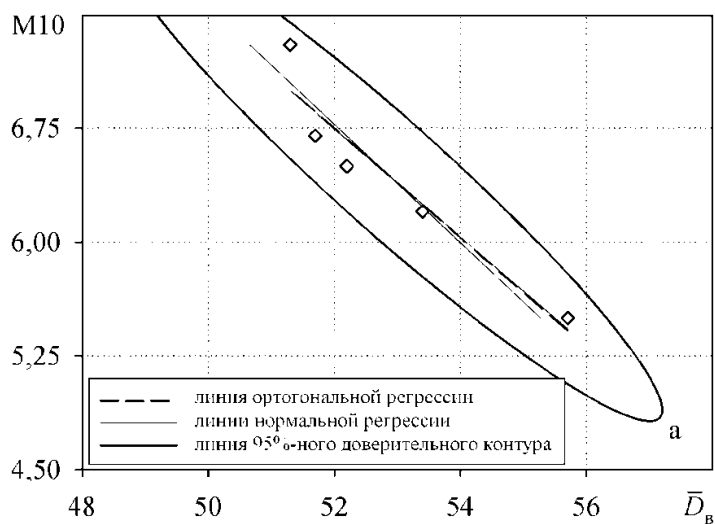
$$r_{xy} = 0,949;$$

$$\frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = 13,34$$

Рисунок 4 – Зависимость показателя M25 от: а) средневзвешенного  $\bar{D}_B$  ;

б) взвешенного степенного среднего  $\bar{D}_{\text{CT}}$  ;

в) гармонического среднего  $\bar{D}_T$  размера куска кокса

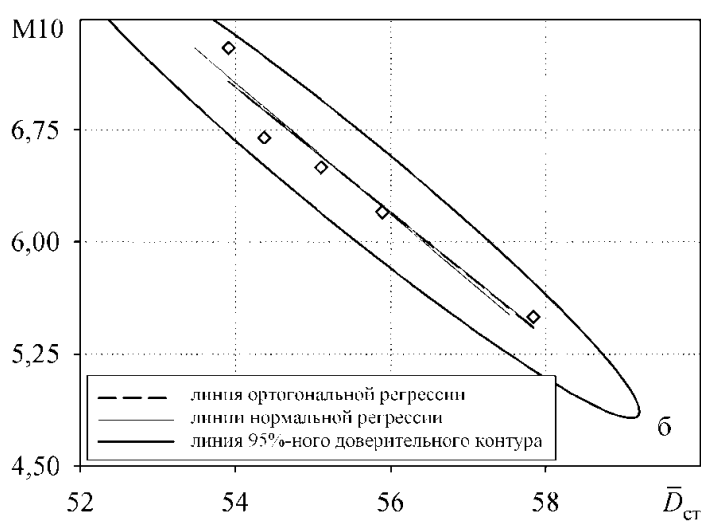


$$M10 = 25,495 - 0,360\bar{D}_B ;$$

$$S_{\text{ост}} = 0,170;$$

$$r_{xy} = -0,955;$$

$$\frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = 15,16$$

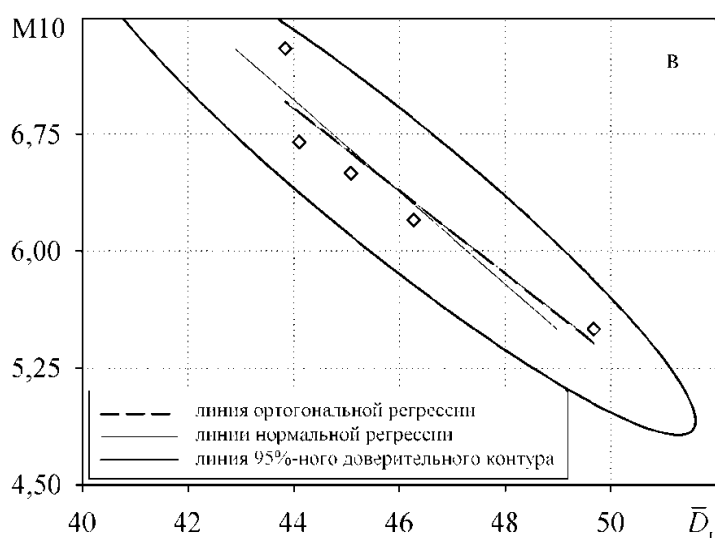


$$M10 = 29,699 - 0,42\bar{D}_{CT} ;$$

$$S_{\text{ост}} = 0,135;$$

$$r_{xy} = -0,972;$$

$$\frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = 24,03$$



$$M10 = 18,593 - 0,265\bar{D}_G ;$$

$$S_{\text{ост}} = 0,189;$$

$$r_{xy} = -0,944;$$

$$D_y = 0,438;$$

$$\frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = 12,26$$

Рисунок 5 – Зависимость показателя M10 от: а) средневзвешенного  $\bar{D}_B$  ;  
 б) взвешенного степенного среднего  $\bar{D}_{CT}$  ;  
 в) гармонического среднего  $\bar{D}_G$  размера куска кокса

Если же имеет место нелинейность этих зависимостей, то это означает, что с ростом средней крупности кокса в нем снижается доля прочных отдельностей и увеличивается содержание менее прочных кусков, состоящих из нескольких отдельностей.

Общим выводом из приведенных выше результатов является утверждение о высокой информативности средних  $\bar{D}_B$ ,  $\bar{D}_{CT}$  и  $\bar{D}_Г$  как оценок гранулометрического состава кокса и, как следствие, его прочности.

*Зависимость среднего размера кусков кокса от состава коксующей шихты.* В связи с приведенным выше выводом искали связь средних размеров кусков кокса с составом коксующей шихты, оцениваемым по отношению содержания в ней углей разных марок (параметр состава шихты  $x$ ). В качестве математической модели этой связи считаем полностью обоснованным использование уравнения (11).

По значениям параметра  $x$  из табл.1 и средних  $\bar{D}_B$ ,  $\bar{D}_{CT}$  и  $\bar{D}_Г$  из табл.3 нашли зависимости:

$$\bar{D}_B = 51,00 \cdot \exp(0,013 \cdot x^{-3}) \quad (39)$$

$$\bar{D}_{CT} = 53,50 \cdot \exp(0,020 \cdot x^{-2}) \quad (40)$$

$$\bar{D}_Г = 43,35 \cdot \exp(0,020 \cdot x^{-3}). \quad (41)$$

Как видно из рис.6-8 уравнения (39)-(41) с высокой точностью описывают экспериментальные данные.

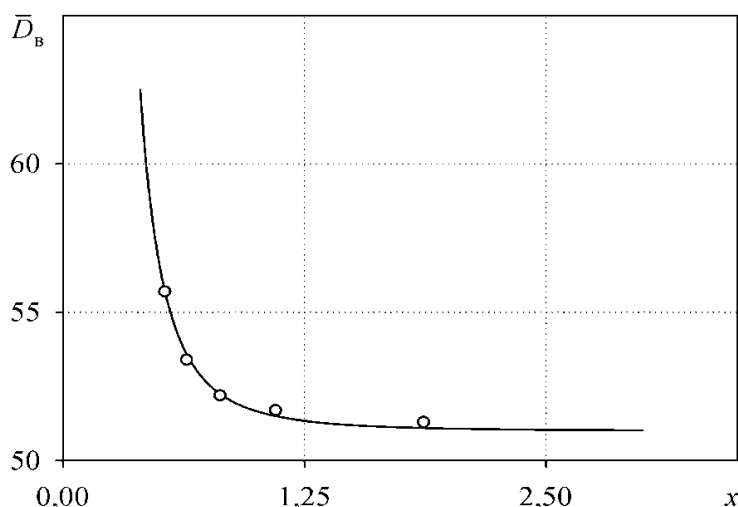


Рисунок 6 – Зависимость средневзвешенного размера кусков кокса  $\bar{D}_B$  от параметра  $x$ :  $S_{ост} = 0,245$  с  $f = 2$

Экспоненциальный характер полученных уравнений показывает, что увеличение соотношения углей марок Г и Ж+К в шихте вплоть до  $x = 1$  приводит к интенсивному “измельчению” кокса до размеров “отдельностей”, прочность которых практически не меняется при дальнейшем увеличении доли газовых углей в шихте (рис.2). Это объясняет постоянное значение среднего размера кусков кокса при  $x > 1$  при всех способах его оценки.

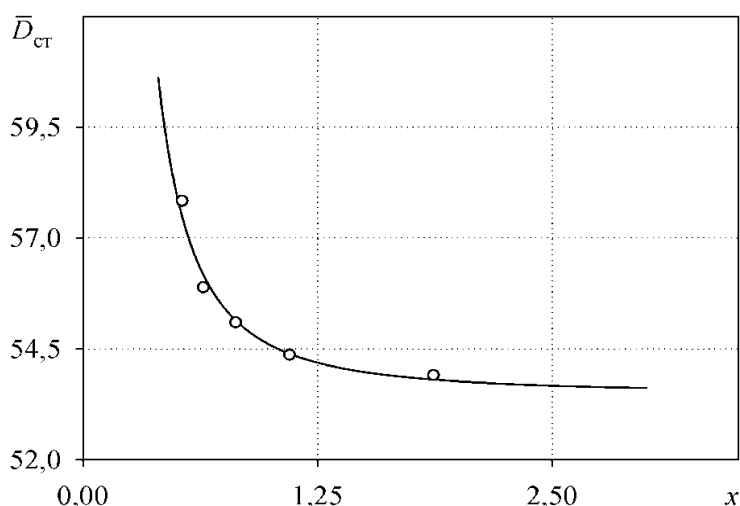


Рисунок 7 – Зависимость взвешенного степенного среднего размера кусков кокса  $\bar{D}_{ст}$  от параметра  $x$ :  $S_{ост} = 0,327$  с  $f = 2$

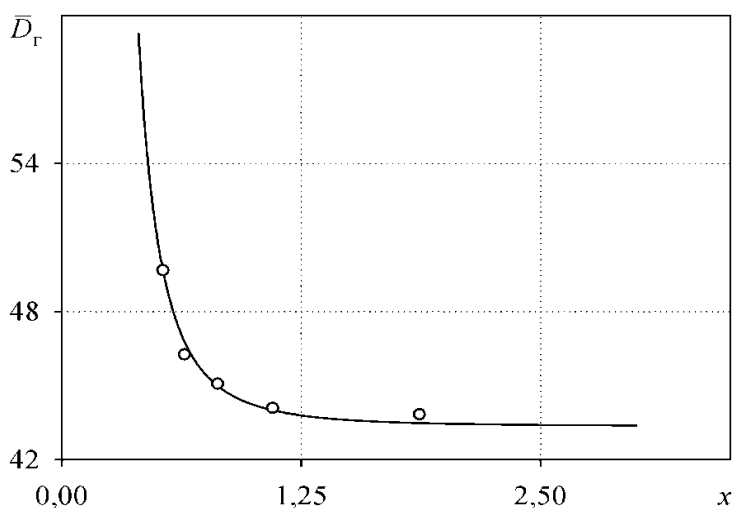


Рисунок 8 – Зависимость среднего гармонического размера кусков кокса  $\bar{D}_r$  от параметра  $x$ :  $S_{ост} = 0,453$  с  $f = 2$

### Выводы.

1. Для количественного описания изменений состава угольной шихты предложен параметр состава как отношение содержания газовых углей к суммарному содержанию жирных и коксовых. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены уравнения, описывающие связи показателей М25 и М10 с этим параметром состава шихты. Нелинейный (экспоненциальный) характер этих уравнений говорит о том, что механическая прочность по М25 и М10 и, как следствие, склонность кокса к газификации, является функцией термохимических и физико-химических превращений ОМУ.

2. Показано, что гранулометрический состав как основу механической прочности и РСК можно представлять средними размерами кусков кокса, найденными из балансовых физически обоснованных соотношений между классами крупности и общим количеством кокса: баланс по массе дает средневзвешенный размер куска, баланс по площади поверхности – взвешенное степенное (квадратичное) среднее, а баланс одновременно по массе и по площади поверхности – гармоническое среднее.

Исследование зависимостей между этими средними и М25 показало, что с ростом крупности кокса прирост его прочности снижается, что вызвано снижением доли прочных “отдельностей” и увеличением содержания кусков, ослабленных трещинами.

Снижение истираемости по М10 при этом также замедляется, но уже из-за уменьшения суммарной площади поверхности куска кокса.

3. Найдены математические модели, описывающие с высокой точностью зависимости средних размеров кусков кокса от параметра состава коксующей шихты. В соответствии с этими моделями увеличение в шихте доли углей марки Г за счет снижения содержания марок Ж и К вплоть до соотношения, равного 1, приводит к интенсивному “измельчению” кокса до размеров “отдельностей”, прочность которых практически не меняется при дальнейшем увеличении доли газовых углей.

4. Используя модифицированный нами метод определения среднего размера кусков кокса после его обработки за счет механических воздействий при транспортировке, описали зависимость прочности скипового кокса от величины разрушающих воздействий и состава коксующей шихты.

Показано, что увеличение доли газовых углей в шихте уменьшает прочность “отдельностей”, так что крупные куски скипового кокса оказываются прочнее мелких.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуляев В.М. О влиянии группового химического состава органической массы угля на реакционную способность и прочность кокса / В.М.Гуляев, В.Д.Барский // УглеХимический журнал. – 2008. – № 3-4. – С.30-41.
2. Гуляев В.М. Влияние состава угольных шихт и особенностей их подготовки к коксованию на качество кокса / В.М.Гуляев, Ю.С.Нагорный, Л.И.Глуценко // Кокс и химия. – 1992. – № 11. – С.11-13.
3. Барский В.Д. Теоретические основы и разработка метода прогноза качества кокса и рационального использования сырьевой угольной базы коксования / В.Д. Барский. – М.: МХТИ, 1982. – 390с.
4. Толковый словарь математических терминов / О.В.Мантуров, Ю.К.Солнцев, Ю.И.Сорокин [и др.]. – М.: Просвещение, 1965. – 539с.
5. Иванов Е.Б. Технология производства кокса / Е.Б.Иванов, Д.А.Мучник. – К.: Вища школа, 1976. – 232с.
6. Андреев С.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С.Е.Андреев, В.В.Товаров. – М.: Недра, 1966. – 290с.
7. Барский В.Д. Прочность кокса. Методы оценки и показатели / В.Д.Барский, Р.В.Мочалова, Н.С.Грязнов // Кокс и химия. – 1982. – № 4. – С.12-15.

Дніпродзержинський державний технічний університет

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РЕАГЕНТНОЇ ОБРОБКИ АКТИВНОГО МУЛУ НА ЙОГО ВОДОВІДДАЧУ

**Вступ.** У всьому світі комунальні очисні споруди виробляють щорічно 200 млн. тонн осадів. Обробка осадів стічних вод міських очисних споруд і їх утилізація – загальновізнана проблема. Основним моментом у всіх схемах утилізації зневодненого осаду каналізаційних очисних споруд являється мінімізація об'ємів осадів, що утилізуються, а відповідно і його вологості [1]. На виході із очисних споруд осади стічних вод являють собою рідку фазу, в якій вміст сухих речовин не перевищує 1%. Як правило, такі осади підлягають обробці з метою максимального зниження їх вологості при мінімальних витратах.

Біля 90% осадів після біологічної очистки зневоднюють на традиційних спорудах – мулових майданчиках. Такий метод потребує великих територій і погіршує стан навколишнього середовища і процес сушки осаду протікає дуже повільно. Тому процесу зневоднення осадів приділяється значна увага.

В теперішній час застосовується багато методів обробки осадів з метою їх подальшого використання в господарській діяльності [2]. Інтенсифікувати процес зневоднення можливо при застосуванні методу коагуляції [3]. Коагуляція осадів перед механічним зневодненням дозволяє знизити вологість осадів і збільшити продуктивність вакуум-фільтрів.

**Постановка задачі.** Об'єктом дослідження являється активний мул після мулових камер вторинних відстійників біологічної очистки стічних вод. Концентрація активного мулу складає 1,5-2 г/дм<sup>3</sup>.

Метою роботи є дослідження впливу реагентної обробки осадів розчинами хлориду та сульфату заліза на водовіддачу осадів. В ході виконання роботи були поставлені наступні задачі:

1. Визначити питомий опір активного мулу при обробці його розчинами FeCl<sub>3</sub> і FeSO<sub>4</sub> різної концентрації.
2. Визначити оптимальну концентрацію коагулянтів для максимального зниження питомого опору активного мулу.

**Результати роботи.** Для виконання дослідів відбирали проби активного мулу на станції біологічної очистки стічних вод м. Дніпродзержинська (правий берег). Визначали його вологість до реагентної обробки та після неї. Вологість сирого активного мулу становила 99,6%, а після обробки – 90%. Питомий опір активного мулу визначали на установці, яка зображена на рис. 1.

Відповідно до сучасної теорії фільтрації суспензій питомий опір, який характеризує опір фільтрації і водовіддачу осадів, визначається за формулою [4]:

$$r = \frac{2 \cdot P \cdot F^2}{\eta \cdot c} \cdot b, \quad (1)$$

де  $P$  – тиск, при якому проходить фільтрація, в даному досліді  $P=0,052$  МПа (400 мм.рт. ст.);

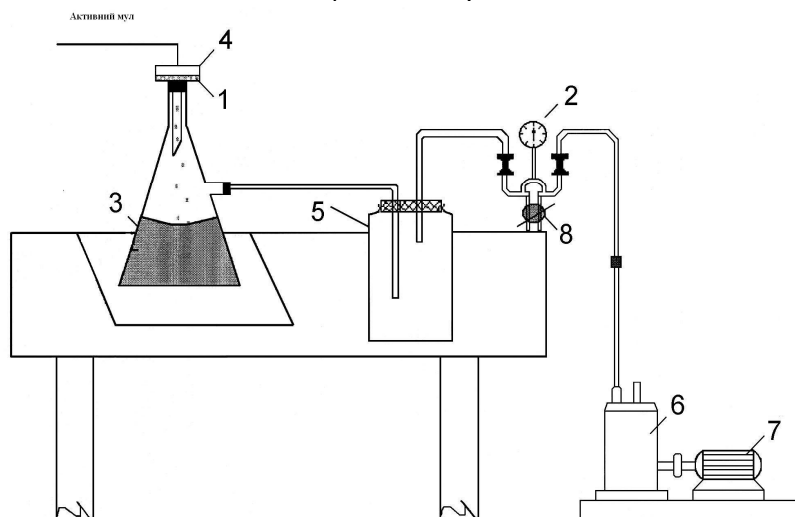
$\eta$  – в'язкість фільтрату, сп;

$c$  – концентрація твердої фази осаду, г/см<sup>3</sup>;

$b$  – параметр, який визначається дослідним шляхом, або  $b = \frac{\tau}{V^2}$ ;

$F$  – площа фільтру,  $\text{см}^2$ , яка визначається так:

$$F = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 7,4^2}{4} = 43 \text{ см}^2.$$



1 – фільтр; 2 – манометр; 3 – колба для фільтрату; 4 – лійка;  
5 – бутиль-ресивер; 6 – насос; 7 – електродвигун

Рисунок 1 – Схема установки для визначення питомого опору осаду

Позначимо постійні  $\frac{2 \cdot P \cdot F^2}{\eta}$  через «К», тоді формула (1) приймає вигляд:

$$r = K \cdot \frac{b}{c}, \text{ см/г.}$$

Підставимо необхідні величини в формулу:

$$K = \frac{2 \cdot 400 \cdot 1328,87 \cdot 43^2}{0,01} = 19,65 \cdot 10^{10}.$$

Для визначення питомого опору відбирали  $100 \text{ см}^3$  активного мулу, який обробляли реагентами  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{FeSO}_4$  концентрацією 5,5; 3,2; 1,2%. Фільтрацію проводили під вакуумом 0,052 МПа.

Показники фільтрації для визначення питомого опору активного мулу без обробки реагентами представлені в табл.1.

Таблиця 1 – Показники процесу фільтрації активного мулу під вакуумом 0.0052 МПа для визначення питомого опору

Час фільтрації, с	Об'єм фільтрату $V$ , $\text{см}^3$	$V=V_1-V_0$ , $\text{см}^3$	$\frac{\tau}{V}$	$r \cdot 10^{-10}$ см/г
0		-	-	510,9
30	35	30	1,0	
60	45	40	1,5	
90	57	52	1,7	
120	65	60	2,0	
150	80	75	2,0	
180	89	84	2,1	
210	96	91	2,3	

На основі даних табл.1 визначаємо параметр  $b$ , для чого будуємо графік (рис.2).

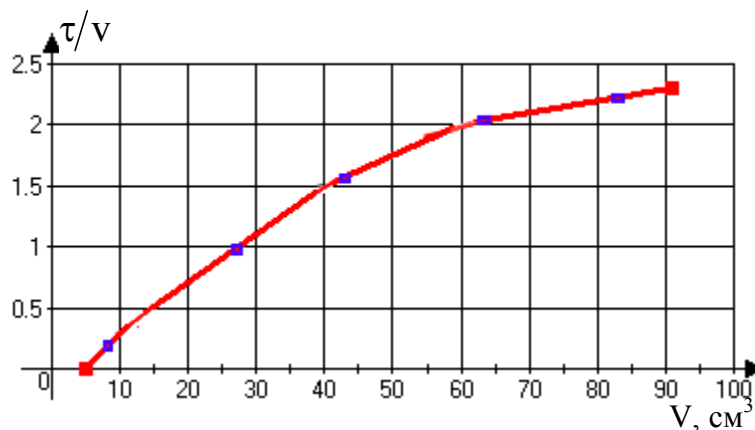


Рисунок 2 – Графік побудови параметру  $b$  при визначенні питомого опору

$$b_1 = \frac{\tau_1}{V_1} = \frac{0,4}{12-5} = 0,057;$$

$$b_2 = \frac{\tau_2}{V_2} = \frac{1}{30-5} = 0,04;$$

$$b_3 = \frac{\tau_3}{V_3} = \frac{1,6}{48-5} = 0,037;$$

$$b_4 = \frac{\tau_4}{V_4} = \frac{2,0}{68-5} = 0,032;$$

$$b_5 = \frac{\tau_5}{V_5} = \frac{2,25}{89-5} = 0,027.$$

Середнє значення  $b=0,039$ .

Підставимо це значення в формулу (1):

$$r = K \cdot \frac{b}{c};$$

$$r = 19,65 \cdot 10^{10} \cdot \frac{0,039}{0,0015} = 510,9 \text{ см/г.}$$

Таблиця 2 – Показники процесу фільтрації активного мулу, обробленого 1,2%-вим розчином  $\text{FeCl}_3$ , для визначення питомого опору

Час фільтрації, с	Об'єм фільтрату $V$ , $\text{см}^3$	$V=V_1-V_0$ , $\text{см}^3$	$\frac{\tau}{V}$	$r \cdot 10^{-10}$ см/г
0	5			39,8
30	65	60	0,5	
60	90	85	0,7	
90	103	98	0,9	
120	115	110	1,0	

Будуємо графік параметру  $b$  для визначення питомого опору активного мулу при обробці 1,2%-вим розчином  $\text{FeCl}_3$  (рис.3).



Рисунок 3 – Графік побудови параметру  $b$  при визначенні питомого опору

$$b_1 = \frac{\tau_1}{V_1} = \frac{0,18}{30-5} = 0,007;$$

$$b_2 = \frac{\tau_2}{V_2} = \frac{0,4}{50-5} = 0,0089;$$

$$b_3 = \frac{\tau_3}{V_3} = \frac{0,5}{60-5} = 0,009;$$

$$b_4 = \frac{\tau_4}{V_4} = \frac{0,7}{72} = 0,0097;$$

$$b_5 = \frac{\tau_5}{V_5} = \frac{0,9}{100} = 0,009.$$

Середнє значення  $b=0,00872$ .

Питомий опір складає:

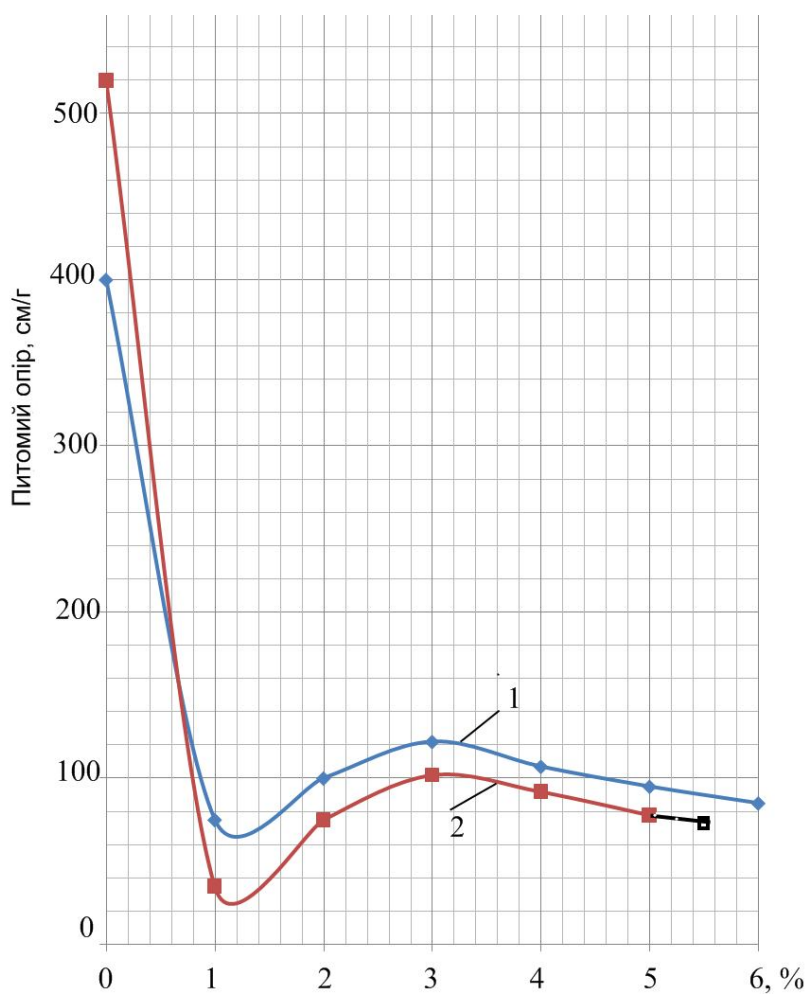
$$r = 19,65 \cdot 10^{10} \cdot \frac{0,00872}{0,0043} = 39,8 \text{ см/г.}$$

Аналогічно розраховується питомий опір активного мулу при обробці розчином  $\text{FeCl}_3$  концентрацією 5,5 та 3,2%.

Отримані дані показують, що мінімальний опір активного мулу складає 39,8 см/г при обробці його 1,2%-вим розчином  $\text{FeCl}_3$ .

Обробка активного мулу сульфатом феруму вказаної вище концентрації показала, що питомий опір при оптимальній концентрації 1,2% склав  $77,0 \cdot 10^{-10}$  см/г проти  $39,8 \cdot 10^{-10}$  см/г (рис.4).

**Висновки.** Реагентна обробка активного мулу після вторинних відстійників дає позитивні результати. Вологість осаду після реагентної обробки знизилась з 99,9 до 90,0%. Так питомий опір зменшився в 13 разів при оптимальній концентрації  $\text{FeCl}_3$  1,2%. Обробка осаду розчином хлориду феруму дає кращі результати, ніж обробка сульфатом феруму. Питомий опір при обробці  $\text{FeCl}_3$  складає  $39,8 \cdot 10^{-10}$  проти  $77,0 \cdot 10^{-10}$  см/г при обробці  $\text{FeSO}_4$ .



1 – при обробці FeSO<sub>4</sub>; 2 – при обробці FeCl<sub>3</sub>

Рисунок 4 – Порівняння питомого опору активного мулу при обробці реагентами FeCl<sub>3</sub> і FeSO<sub>4</sub>

Таким чином, водовіддача активного мулу при обробці хлоридом феруму збільшилась приблизно в 15 разів і відповідно зменшився об'єм осаду, що дозволяє зменшити територію, яка виділяється під мулові майданчики. Показники, отримані в даній роботі, співпадають з висновками авторів [4], що для безперервної роботи вакуум-фільтрів питомий опір осадів стічних вод повинен знаходитись в межах  $(5-60) \cdot 10^{-10}$  см/г, якщо на очисних спорудах застосовується механічне зневоднення.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Использование нового метода обезвоживания осадков сточных вод / [Ю.М.Мешенгиссер, Ю.В.Колесник, Д.Б.Зинченко и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – № 4. – С.55-59.
2. Герасимов Г.Н. Очистка хозяйственно-бытовых сточных вод и обработка осадков / Г.Н.Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – №5. – С.43-47.
3. Герасимов Г.Н. Способ сокращения объема осадков сточных вод / Г.Н.Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 5. – С.41-44.
4. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод / Туровский И.С. – М.: Стройиздат, 1982. – 223с.

Дніпродзержинський державний технічний університет

**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ  $\beta$ -КАРОТИНУ  
З ОЛІЙНИХ РОЗЧИНІВ**

**Вступ.** Основним джерелом вітаміну А в організмі людини є каротиноїди і серед них головним чином  $\beta$ -каротин ( $C_{40}H_{56}$ ) – поліненасичений вуглеводень терпенового ряду, транс-ізомер за всіма подвійними зв'язками. Чисельними дослідженнями встановлена і підтверджена його багатofункціональна роль в регуляції обміну речовин, профілактиці різних захворювань, тому в останні роки стрімко зростає практичний інтерес і попит на кристалічний  $\beta$ -каротин для створення високоефективних біологічно-активних добавок, лікарських засобів широкого спектру дії з радіопротекторними, антиоксидантними та імуномодуючими властивостями [1]. Вихідною сировиною для одержання цієї сполуки у промислових масштабах виступає біомаса міцеліального гриба *Blakeslea trispora*, здатного при вирощуванні на відходах крохмале-патокового виробництва (патока зелена, екстракт кукурудзяний) накопичувати значну кількість метаболіту (до 2000-2500 мг/л), утилізуючи поживні компоненти середовища [2]. Технологія одержання кристалів  $\beta$ -каротину заснована на екстракції його з грибної маси рослинною олією, наступній кристалізації з олійних розчинів (міцел) і для підвищення виробітку кінцевого продукту важливим є збільшення кількості цільової речовини, переведеної з розчинної форми у кристалічну [3].

Кількість утвореної кристалічної маси залежить як від початкової концентрації міцел, тобто ступеня їхнього пересичення, так і від ефективності фазових перетворень в системі, збільшити яку можна дією зовнішніх чинників, що впливають на інтенсивність протікання окремих етапів процесу кристалізації – формування зародків і росту кристалів. Для підвищення виходу кристалічного  $\beta$ -каротину по відношенню до його кількості, вилученої з біомаси під час екстракції, необхідне удосконалення технологічного режиму в першу чергу за температурою і перемішуванням розчинів, оскільки в умовах промислового обладнання ці фактори є основним важелем впливу на кінетику кристалізації, яка може бути описана зміною концентрації речовини у часі, тривалістю періоду індукції, часом половини перетворення, швидкістю процесу та іншими показниками.

**Постановка задачі.** Встановити вплив технологічних факторів на кінетику кристалізації  $\beta$ -каротину, визначити режим процесу, за якого відбувається зростання зняття кристалів цільового компоненту.

**Результати роботи.** Кристалізацію міцел, одержуваних на стадії екстракції (ділянка каротинвмісних продуктів, ТОВ "НВП "Вітан", смт. Дніпровське), проводили періодичним способом у кристалізаторах – вертикальних циліндричних апаратах об'ємом 100 л (коефіцієнт заповнення 0,75), оснащених рубашкою для підведення охолоджуючої води та одноярусною турбінною мішалкою. Дослідження впливу температури, інтенсивності і періодичності перемішування розчинів на зміну концентрації в них метаболіту, пошук оптимальних умов процесу кристалізації здійснювали із використанням модулю планування експериментів комп'ютерної програми STATISTICA-6.0. Вміст  $\beta$ -каротину в міцелах визначали фотометричним методом (вимірювання оптичної густини розчину  $\beta$ -каротину, вилученого ацетоном з досліджуваної проби, на фотометрі КФК-3.01-3 при довжині хвилі 450 нм) [4].

Першою стадією процесу кристалізації, коли не спостерігається безпосереднього формування нової фази і початкова концентрація міцели лишається сталою, є індукційний період, під час якого асоціати, що складаються з різного числа молекул розчинної речовини, по мірі переходу розчину зі стабільного стану в нестабільний, поступово починають

збільшуватись в розмірах, утворюючи часточки нової фази [5]. Перехід від асоціату до найдрібнішого кристалу здійснюється в результаті фазового перетворення, тривалість якого залежить від ступеня пересичення і швидкості його створення: зростання інтенсивності охолодження вихідного розчину сприяє формуванню більшого числа зародків і скорочує час, потрібний для досягнення концентрації цільового компонента, вищої за рівноважну (розчинність при даній температурі), тобто пересичення. Оскільки екстракція β-каротину з біомаси здійснюється при 95<sup>0</sup>С, міцели на кристалізацію надходять за високої температури і початку цього процесу передують їхнє охолодження, яке у виробничих умовах може бути реалізоване як самоохолодження або примусове – з подачею холодоносія в рубашку апарату. З температурних кривих видно (рис.1), що введення примусового охолодження розчину від 95<sup>0</sup>С до 30<sup>0</sup>С з інтенсивністю 0,4-0,45<sup>0</sup>С/хв. прискорює формування зародків твердої фази: тривалість індукційного періоду скорочується на 8 годин, зниження вмісту розчинної форми метаболіту відмічається вже з 16-тої години процесу і наприкінці першої доби кристалізації становить 5% (при самоохолодженні – лише 1,5%).

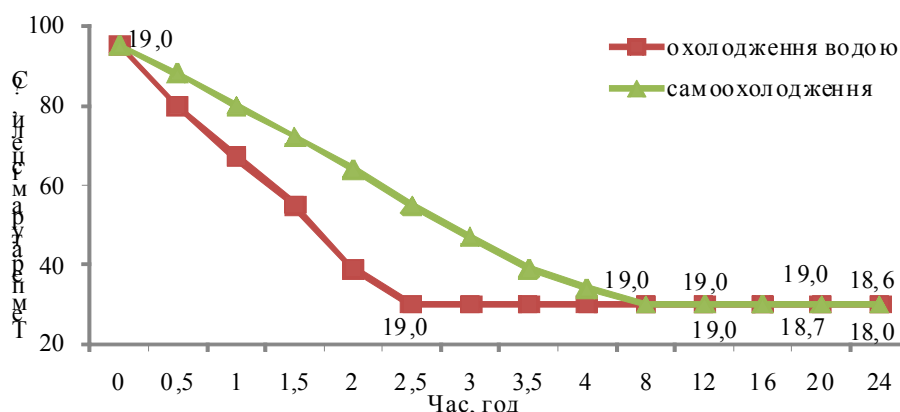


Рисунок 1 – Криві охолодження міцел

Однією з причин початку фазових перетворень в системі можуть слугувати також механічні коливання, адже в результаті їх дії в об'ємі рідини з'являються флуктуації концентрації, виникають зони підвищеного пересичення, в яких розпочинається формування нової фази. Так, механічне перемішування пересиченого розчину прискорює дифузію та вирівнює концентрацію твердих часточок у рідині: коли розчин знаходиться в стані спокою, утворювані часточки опускаються на дно кристалізатора і в меншій мірі впливають на зародкоутворення, при обертанні ж мішалки вони переходять в об'єм рідини і беруть активну участь в процесах росту кристалів [6]. Введення в технологічний режим кристалізації постійного перемішування розчину при 30 об/хв. роботи мішалки дозволило (рис.2) за однакової тривалості процесу збільшити кількість переведеного у кристалічну форму β-каротину на 24%.

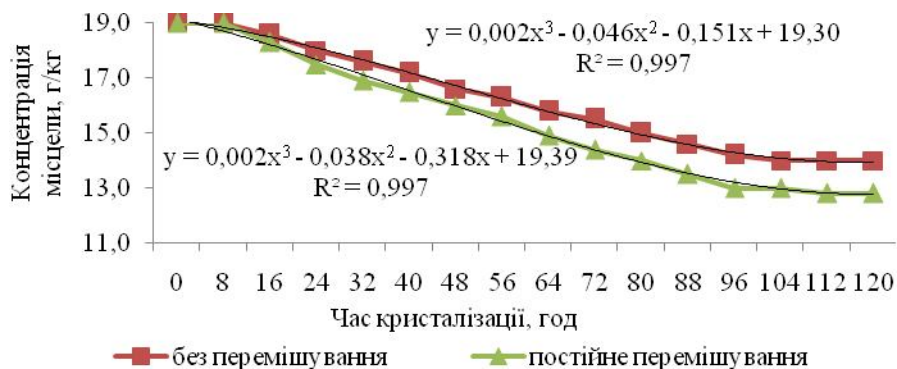


Рисунок 2 – Вплив перемішування розчину на процес кристалізації β-каротину

Для ефективного протікання кристалізації має значення не тільки наявність перемішування, але й його інтенсивність, тобто швидкість руху рідинної фази відносно поверхні часточки, і періодичність. Згідно з чисельними дослідженнями кінетики утворення різних речовин швидкість росту кристалів зростає зі збільшенням числа обертів мішалки лише до певного значення, вище якого перестає залежати від цього параметру, до того ж, як правило, не існує необхідності в постійному перемішуванні розчину, достатнім виявляється його періодичне збовтування через певні проміжки часу. Крім того, суттєвий вплив на кількість утворених кристалів здійснює температура, з підвищенням якої, з одного боку, швидкість росту повинна збільшуватись у зв'язку з прискоренням процесів дифузії і взаємодії часточок, а з іншого, сповільнюватись через супутнє збільшення температури зниження пересичення.

В серії промислових експериментів (табл.1) встановлена математична залежність зняття кристалів ( $C_k$ ) від технологічних параметрів, яка має вигляд:

$$C_k = 1,872 + 4,715LgT + 2,621Lgn - 2,051Lgt, \quad R^2 = 0,985. \quad (1)$$

Таблиця 1 – Фактори та їх рівні у промисловому експерименті на стадії кристалізації

Технологічні фактори	Позначення	Рівні		
		низький	середній	високий
Температура кристалізації, $^{\circ}C$	T	10	20	30
Швидкість обертання мішалки, об/хв	n	30	80	130
Періодичність перемішування розчину, 30 хвилин кожні ... хвилин	$\tau$	60	240	480

Так, видно, що найбільший вплив на кількість утворених кристалів здійснює температура процесу, в меншій мірі – швидкість обертання мішалки, періодичність же перемішування розчину не чинить впливу на показник, що розглядається, (коефіцієнти при відповідних параметрах розташовуються у ряд  $4,715 > 2,621 > (-2,051)$ , в якому зменшується їх вагомість).

Як видно з поверхні відгуку (рис.3), вона має екстремум, рівний 8 г/кг. Найбільша кількість кристалів формується при зміні технологічних параметрів в центральному еліпсі, тобто всі значення незалежних змінних, які потрапляють в зазначену область, призводять до перетворення більшої кількості розчинної форми  $\beta$ -каротину у кристалічну, і в умовах даної установки мають наступні значення: температура –  $20^{\circ}C$ , швидкість перемішування –  $80 \text{ хв}^{-1}$ .

Зменшення температури розчину розширює діапазон концентрацій, в якому триває кристалізація: якщо в інтервалі  $28-30^{\circ}C$  процес самоприпиняється при досягненні вмісту метаболіту у місцелі 14 г/кг, то за  $18-20^{\circ}C$  ця величина становить 11 г/кг і, таким чином, зняття кристалічної фази зростає на 60%.

Разом з тим, при подальшому охолодженні місцелі (до  $10^{\circ}C$ ) кількість утворених кристалів  $\beta$ -каротину дещо знижується, що, на нашу думку, можна пояснити конкуренцією цього процесу з кристалізацією низькоплавких жирів – домішок до основного метаболіту – за таких температур істотно знижується розчинність жирових компонентів клітин продуценту, вилучених розчинником на стадії екстракції, їх кристалізація пригнічує нарощування кристалів цільового компоненту.

Відмічене збільшення кількості кристалів при зміні інтенсивності перемішування пов'язане з покращенням умов масопереносу речовини в системі, зниженням товщини приповерхневого шару рідини при зростанні числа обертів з 30 до  $80 \text{ хв}^{-1}$ . Більш енергійне перемішування при підвищенні значення технологічного параметру у 1,5-2,3 рази призводить, мабуть, до механічного руйнування сформованих часточок, дезінтеграції їх на більш дрібні структури – уламки кристалів, відновлення їхнього росту в

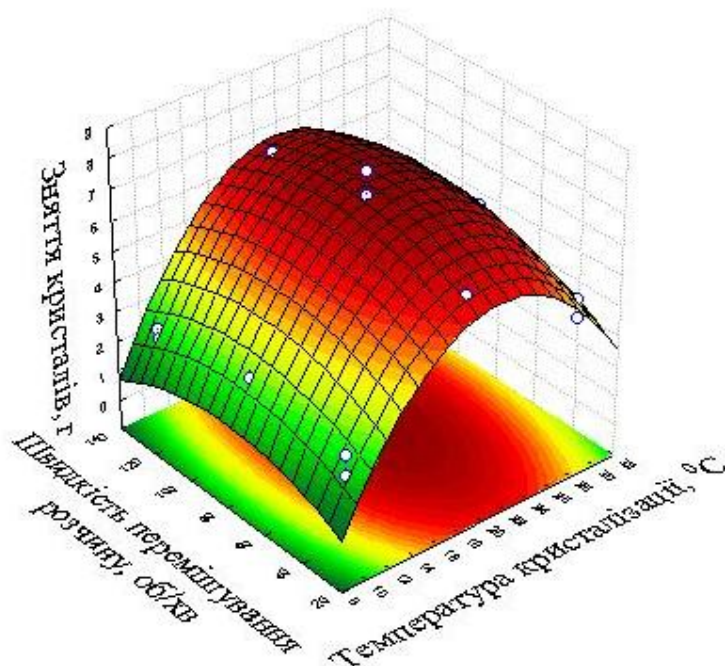


Рисунок 3 – Зняття кристалічного  $\beta$ -каротину за різних режимів кристалізації

інших точках об'єму, що, в цілому, сповільнює кристалізацію, тому за однакової тривалості процесу одержуємо меншу кількість кристалічної маси.

Також встановлено, що не існує необхідності в постійній роботі мішалки, достатньо проводити періодичне, кожні 4 години, розмішування місцели, перевага якого полягає у почерговому забезпеченні умов для транспорту молекул до часточок нової фази і нарощуванні розмірів кристалів.

#### Висновки.

1. Досліджено кінетику кристалізації  $\beta$ -каротину з олійних розчинів, одержано математичну залежність зняття кристалів від основних технологічних параметрів процесу. Показано, що найбільший вплив на фазоутворення здійснює температура розчину, зниження якої розширює діапазон концентрацій, в якому триває кристалізація.

2. Встановлено, що переходу більшої кількості розчинної форми  $\beta$ -каротину в кристалічну сприяє підтримання мінімальної в умовах промислової установки температури процесу і періодичне (кожні 4 години) перемішування суміші при 80 об/хв. За такого режиму при тривалості кристалізації 120 годин стає можливим порівняно з контролем збільшення зняття кристалів з місцел на 60%, скорочення часу індукційного періоду і половини перетворення на 8 і 6 годин відповідно, зростання загальної швидкості процесу в 1,5 рази.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Егоров Н.С. Промышленная микробиология / Егоров Н.С. – М.: Высшая школа, 1989. – 688с.
2. Бондар І.В. Промислова мікробіологія. Харчова і агро біотехнологія / І.В.Бондар, В.М.Гуляев. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2004. – 280с.
3. Деев С.В. Способы получения вододиспергируемых антиоксидантов липидной природы на основе компонентов биомассы гриба *Blakeslea trispora* / С.В.Деев, М.И.Авчиев, И.А.Буторова // Биотехнология. – 2004. – №1. – С.58-69.
4. Скурихин В.Н. Методы анализа витаминов А, Е, D и каротина в кормах, биологических объектах и продуктах животноводства / В.Н.Скурихин, С.В.Шабаев. – М.: Химия, 1996. – 96с.

5. Тодес О.М. Кристаллизация из растворов / Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. – Л.: Химия, 1984. – 232с.
6. Веригин А.Н. Кристаллизация в дисперсных системах / Веригин А.Н., Щупляк И.А., Михалев М.Ф. – Л.: Химия, 1986. – 256с.

УДК 628.34:66.081.6

ЗЕЛЕНСЬКА Л.О., ст. викладач  
ПУРИС Ю. М., студент  
ВЛАСЯН С. В., аспірант

Дніпродзержинський державний технічний університет

## ДОСЛІДЖЕННЯ МЕМБРАННОГО МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІДДІЛЕННЯ ВОДОПІДГОТОВКИ У ВИРОБНИЦТВІ АМІАКУ

**Вступ.** У річку Дніпро щорічно скидається 370 млн. м<sup>3</sup> забруднених стоків або 14% від їх обсягу по країні. Це впливає негативно не тільки на якість питної води, але і на якість води, яка використовується в промисловості для охолодження машин та механізмів, функціонування технологічних процесів, а також входить до складу продукції, що виробляється. Велику кількість води споживають теплові та атомні електростанції. На даний момент в Україні діє понад 2,8 тис. очисних споруд з випусканням очищених стічних вод у водні об'єкти.

Наразі запроваджуються процеси, які передбачають використання очищених стічних вод в технологічних процесах та системах оборотного водопостачання.

Вченими розроблені і втілені у виробництво методи механічного, фізико-хімічного і біологічного очищення стічних вод, які дозволяють утилізувати цінні домішки, надійно і ефективно очистити стічні води від шкідливих домішок [1].

В останні роки все більшого значення набуває мембранна технологія очищення стічних вод. Мембранні методи проникли практично в усі галузі народного господарства, в яких виникає необхідність розподілу, очищення і концентрування речовин, одержання води підвищеної якості [2].

Найперспективнішим методом мембранного очищення стічних вод є зворотний осмос, який дозволяє видалити забруднюючі речовини як у завислому, так і в колоїдному стані. Цей метод дозволяє одночасно очищати стічні води від органічних, неорганічних і бактеріальних забруднень.

Сучасне виробництво синтетичного аміаку є одним із багатотоннажних промислових об'єктів, що створює велику кількість стічних вод.

**Постановка задачі.** Об'єкт дослідження – стічні води відділення водопідготовки виробництва аміаку.

Мета роботи – дослідження ефективності мембранного методу, зокрема зворотного осмосу при застосуванні його для очищення стічних вод відділення водопідготовки.

В ході виконання роботи вирішувалися наступні задачі:

1. Визначення показників якості стічної води до та після очищення методом зворотного осмосу.
2. Визначення основних показників мембранного процесу при застосуванні мембран типу «Халіпор» і «МК-225».

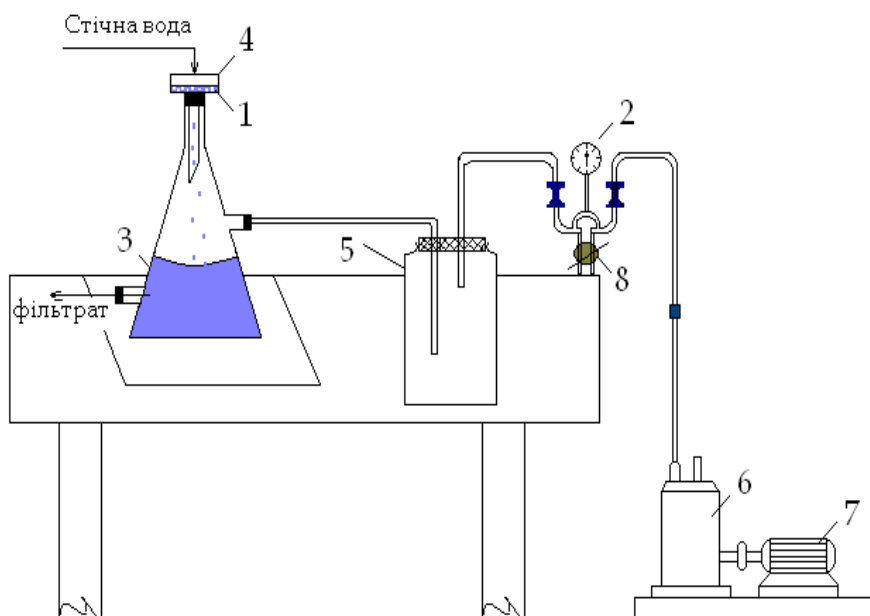
**Результати роботи.** Усереднені показники якості стічної води, що виходить з цієї установки: сухий залишок 1850 мг/дм<sup>3</sup>; твердість – 19,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>; Cl<sup>-</sup> – 110 мг/дм<sup>3</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1168 мг/дм<sup>3</sup>. Такі показники не дозволяють випускати стічну воду безпосередньо в річку Дніпро. Показники якості води визначались за методиками [3].

Для дослідження характеристик напівпроникних мембран при фільтрації стічної води використовували лабораторну установку, схема якої представлена на рис. 1.

Установка складається із колби Бунзена 3 об'ємом 1 л з фарфоровою лійкою 4 та фільтрувальною перегородкою 1 діаметром 0,73 дм, яка приєднується до вакуум-насосу 6 через порожню ємність 5. Тиск (розрідження), який підтримували за допомогою регулювального вентиля 8, вимірювали технічним вакуумметром 2.

Щоб запобігти пошкодженню мембран, проби стічної води (150-200 мл) фільтрували спочатку через паперовий фільтр, потім пропускали через мембрану 1.

Процес зворотного осмосу проводили при кімнатній температурі і під вакуумом 0,08 МПа, який створюється насосом 6 з електродвигуном 7. Значення вакууму визначаємо по установленому вакуумметру 2. По закінченні фільтрації в очищеній стічній воді визначали показники якості: сухий залишок, твердість, сульфат- та хлорид- іони.



- 1 – фільтрувальна перегородка (мембрана); 2 – вакуумметр;  
 3 – колба для фільтрату; 4 – лійка;  
 5 – колба для досягнення рівномірного вакууму;  
 6 – вакуум-насос; 7 – електродвигун; 8 – вентиль

Рисунок 1 – Лабораторна установка мембранного способу очищення стічних вод

Результати очищення стічної води методом зворотного осмосу представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Результати дослідження очищення стічної води методом зворотного осмосу

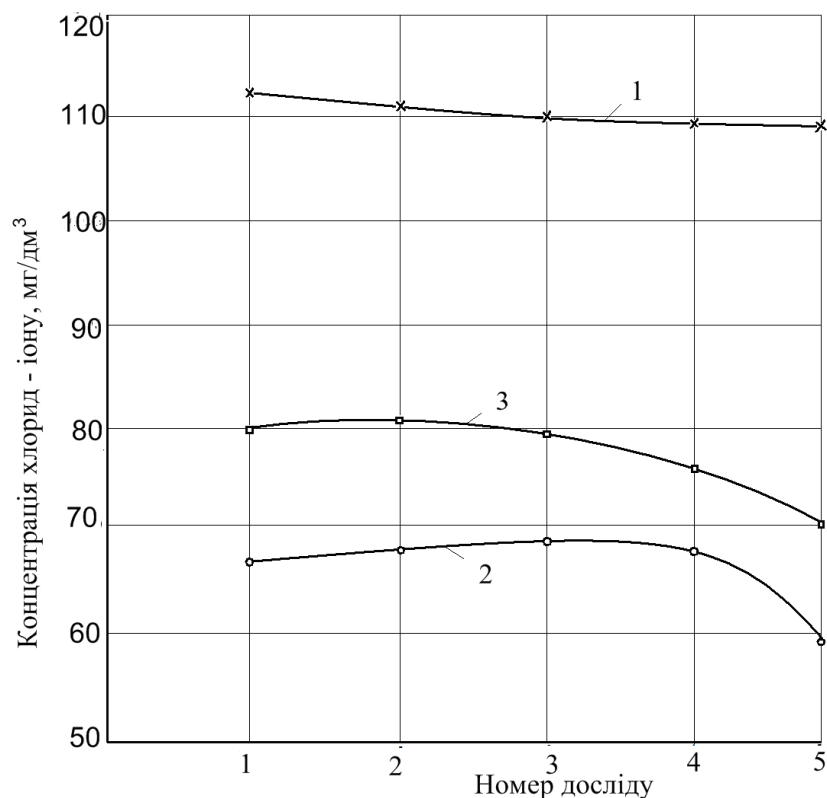
Номер досліджу	Показники якості стічної води			
	Сухий залишок, мг/л	Твердість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	СГ, мг/дм <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
1	2	3	4	5
Стічна вода до очищення				
1	2000,0	23,5	113,6	1258,8
2	1900,0	22,0	118,0	1209,0
3	1800,0	18,8	110,5	1142,0
4	1850,0	16,0	106,5	1123,0
5	1800,0	16,0	99,4	1105,0



Продовження таблиці 1

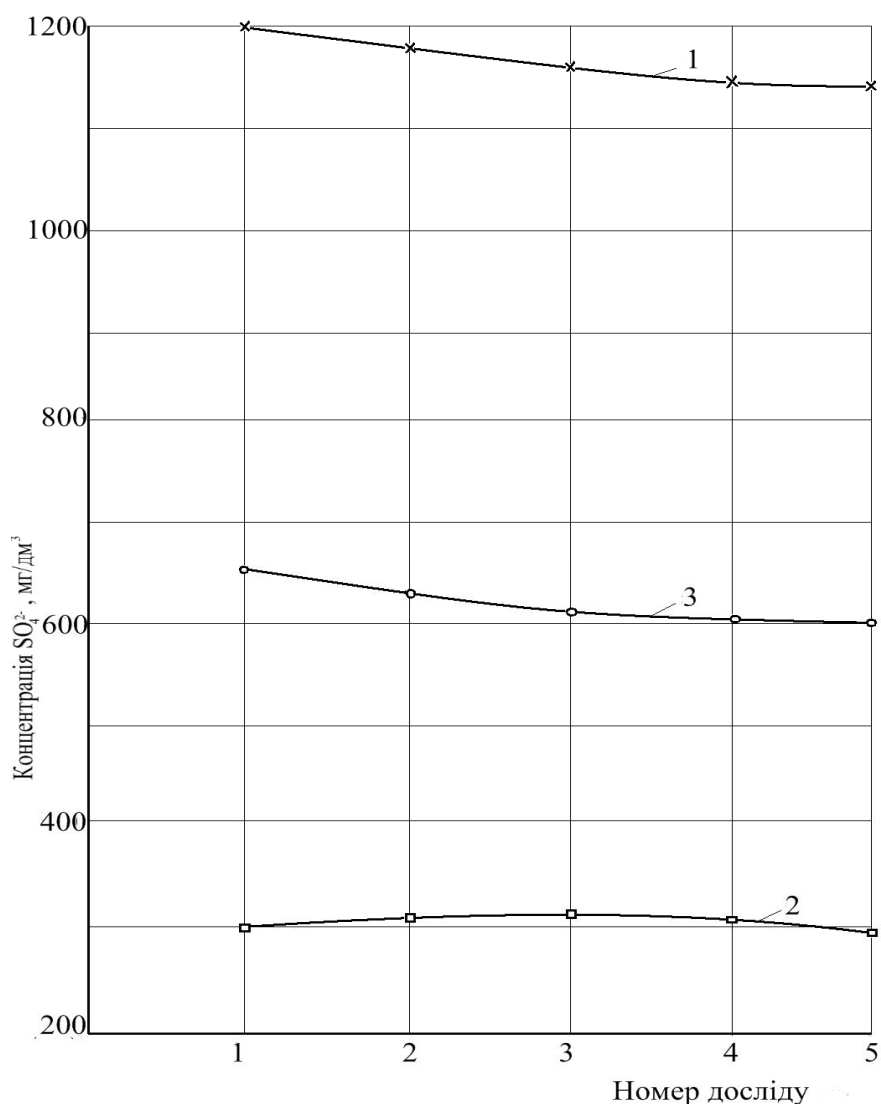
1	2	3	4	5
Після очищення на мембрані «Халіпор»				
1	1100,0	11,2	65,2	300,0
2	950,0	9,8	70,0	320,0
3	1000,0	8,3	68,0	322,0
4	1020,0	7,4	64,0	320,0
5	940,0	7,1	58,0	288,2
Після очищення на мембрані «МК-225»				
1	1400,0	18,0	80,0	680,0
2	1200,0	16,0	84,0	633,6
3	1220,0	13,9	78,0	624,0
4	1200,0	11,8	76,0	600,0
5	1160,0	11,0	69,4	604,0

З табл.1 видно, що показники очищеної води покращилися. Краще очищення спостерігається на мембрані типу «Халіпор». На ній досягнуто зниження вмісту іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$ . Вміст сухого залишку знижується в 2 рази, твердість – 2,5-3 рази, хлорид-іонів – в 2 рази, а сульфат-іонів – в 4 рази. Наглядно процес мембранного очищення стічної води показаний на графіках (рис.2, 3).



- 1 – концентрація  $\text{Cl}^-$  в стічній воді до очищення;  
 2 – концентрація  $\text{Cl}^-$  в стічній воді після очищення на мембрані типу «Халіпор»;  
 3 – концентрація  $\text{Cl}^-$  в стічній воді після очищення на мембрані типу «МК-225»

Рисунок 2 – Концентрація хлорид-іонів в стічній воді до і після очищення на мембранах



- 1 – концентрація SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в стічній воді до очищення;  
 2 – концентрація SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в стічній воді після очищення на мембрані типу «Халіпор»;  
 3 – концентрація SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в стічній воді після очищення на мембрані типу «МК-225»

Рисунок 3 – Концентрація сульфат-іонів в стічній воді до і після очищення на мембранах

На основі отриманих даних розраховано основні характеристики мембран: селективність і проникність.

Селективність  $\phi$  (%) процесу визначали за формулою

$$\phi = \left(1 - \frac{C_{\phi}}{C_0}\right) \cdot 100\% , \quad (1)$$

де  $C_0$ ,  $C_{\phi}$  – концентрація компонентів стічної води до та після очищення, мг/дм<sup>3</sup>, [1].

Селективність мембран представлена в табл.2.

Як видно з табл.2, мембрана типу «Халіпор» має значно кращі значення селективності за показниками стічної води. По сухому залишку селективність на 9-10% вища, по твердості ~ на 27%; по СГ – на 25%, по SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – на 27%.

Найкраща селективність мембран спостерігається по сульфат-іону. Вона коливається в межах 74-76%.

Таблиця 2 – Селективність мембран «Халіпор» і «МК-225» за окремими показниками при очищенні стічної води

Показники стічної води	Селективність $\varphi$ , %											
	Мембрана «Халіпор»						Мембрана «МК-225»					
	номер дослідів						номер дослідів					
	1	2	3	4	5	Сер.	1	2	3	4	5	Сер.
Сухий залишок	55	50	45	45	47	48,4	30	37	33	37	36	34,6
Твердість	52	55	56	54	56	54,6	24	23	28	27	32	26,8
Іони:												
Cl <sup>-</sup>	43	41	39	40	42	41	30	39	30	39	31	33,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	76	74	72	72	74	73,6	46	48	46	47	46	46,6

Проникність мембрани визначали за формулою

$$I = \frac{G}{S} \cdot \Delta\tau, \quad (2)$$

де  $G$  – кількість стічної води, яка профільтрується за 1 годину, визначали так:

$$G = V \cdot \frac{60}{\tau},$$

$V$  – об'єм проби, см<sup>3</sup>;

$\tau$  – час фільтрації, хв;

$S$  – площа мембрани; розрахована наступним чином:

$$S = \frac{\pi d^2}{4}; \quad (3)$$

$$S = \frac{3,14 \cdot 0,73^2}{4} = 0,42 \text{ дм}^2.$$

Дані розрахунків представлені в табл.3.

Таблиця 3 – Проникність мембран

Номер дослідів	Характеристика мембран			
	«Халіпор»		«МК-225»	
	час фільтрації, хв.	проникність, л/м <sup>2</sup> год.	час фільтрації, хв.	проникність, л/м <sup>2</sup> год.
1	1,08	2,33	0,7	3,60
2	1,3	1,94	0,83	3,04
3	1,33	1,89	0,66	3,08
4	1,41	1,78	0,77	3,27
5	1,50	1,68	0,92	2,74

Дані табл.3 показують, що мембрана типу «МК-225» має значення проникності вищі, ніж мембрана типу «Халіпор», що свідчить про її гіршу селективність.

**Висновки.** На основі проведених дослідів встановлено, що використання мембран для очищення стічних вод дає можливість зменшити вміст окремих компонентів.

Кращі результати маємо при застосуванні для очищення стічних вод мембрани типу «Халіпор». На ній досягнуто зниження концентрації хлорид-іонів на 41%; сульфат-іонів – до 74-76,0%. Зменшується кількість сухого залишку і твердість. Селективність мембрани «Халіпор» значно вища, ніж мембрани типу «МК-225». Таким чином, дослідження показали можливість застосування мембранного методу для очищення стічних вод відділення водопідготовки.

Відповідно до ДСТУ 2761-84 в річній воді концентрація сульфат-іонів повинна бути не більше 500,0 мг/дм<sup>3</sup>, хлорид-іонів – не більше 350,0 мг/дм<sup>3</sup>, сухий залишок – 1000 мг/ дм<sup>3</sup>, твердість – 7 моль-екв/м<sup>3</sup>. Отримані нами показники якості очищеної стічної води на мембрані типу «Халіпор» знаходяться в цих межах. Враховуючи це, можна очищені стічні води повернути на станцію освітлення річної води, що призводить до її економії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Запольський А.К. – К.: Лібра, 2000. – 552с.
2. Брык М.Т. Мембранная технология в промышленности / Брык М.Т. – К.: Техніка, 1990. – 248с.
3. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / [Л.А.Кульский, И.Т.Гороновский, А.М.Когановский и др.]. – К.: Наукова думка, 1980. – 120бс.

УДК 628.31:669.624.9

АВРАМЕНКО С.Х., к.т.н., доцент  
ТКАЧЕНКО О.С., магістр  
ЛЕВИЦЬКА О.Г., магістр

Дніпродзержинський державний технічний університет

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИБІР МЕТОДІВ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН ТА МАСТИЛ НА ПРИКЛАДІ ПРОКАТНОГО ВИРОБНИЦТВА**

**Вступ.** Вода відіграє вирішальну роль в багатьох процесах, що протікають в природі, і в забезпеченні життя людини. У промисловості воду використовують як сировину і джерело енергії, як холодоагент, розчинник, екстрагент, для транспортування сировини і матеріалів та т. ін. Унаслідок антропогенної дії природна вода забруднюється різними речовинами, що призводить до погіршення її якості. Слід виділити наступні тенденції в зміні якості природних вод під впливом господарської діяльності людей:

- зниження рН прісних вод в результаті їх забруднення сірчаною і азотною кислотами з атмосфери, збільшення вмісту в них сульфатів і нітратів;
- підвищення вмісту іонів кальцію, магнію, кремнію в підземних і поверхневих водах унаслідок вимивання і розчинення дощовими водами карбонатних і інших гірських порід;
- підвищення вмісту в природних водах іонів важких металів: свинцю, кадмію, ртуті, миш'яку і цинку, а також фосфатів, нітратів, нітриту і ін.;
- підвищення вмісту солей в поверхневих і підземних водах в результаті їх надходження із стічними водами, з атмосфери і за рахунок змиву твердих відходів;

- підвищення вмісту у водах органічних сполук, перш за все біологічно стійких (ПАР, пестицидів, продуктів їх розпаду і інших токсичних, канцерогенних і мутагенних речовин);
- зниження вмісту кисню в природних водах, перш за все в результаті підвищення його витрати на окислювальні процеси, пов'язані з евтрофікацією водоймищ, з мінералізацією органічних сполук, а також унаслідок забруднення поверхні водоймищ гідрофобними речовинами і скорочення доступу кисню з атмосфери (за відсутності кисню у воді розвиваються відновні процеси, зокрема сульфати відновлюються до сірководню);
- зниження прозорості води у водоймищах (у забруднених водах розмножуються віруси і бактерії, збудники інфекційних захворювань);
- потенційна небезпека забруднення природних вод радіоактивними ізотопами хімічних елементів.

**Постановка задачі.** Найбільш крупними промисловими споживачами води, а отже і джерелами утворення значних кількостей забруднених стічних вод, є металургійні підприємства. У прокатних цехах стічні води утворюються від ряду виробничих процесів, таких як охолодження нагрівальних печей, підшипників і валків прокатних станів, змив і гідротранспорт окалини [1-4].

Наявність у воді окалини викликає механічний знос шийок валків і текстолітових вкладишів підшипників і, отже, частіші зупинки станів для їх заміни, перевалки валків і проточки їх шийок. Наявність у воді мастила неприпустимо з огляду на те, що в ньому завжди містяться різні волокна, які забивають отвори в зрошувальних трубках прокатних станів; мастила і волокна, що пройшли через трубки, згорають на розжареному металі.

Задача роботи полягає у визначенні найбільш ефективних методів та основних режимів видалення завислих речовин та мастил із стічних вод, що утворюються у прокатному виробництві, на прикладі ВАТ „Дніпровський меткомбінат”.

**Результати роботи.** Нами виконано дослідження та визначено основні режими вилучення завислих речовин із стічних вод прокатного виробництва. Для досліду готували модельні розчини: брали по 1000мл дистильованої води, до якої попередньо вносили пил вказаних виробництв або окалину з прокатного виробництва (зокрема з новопрокатного цеху “Блюмінг 1150”) ВАТ “Дніпровський меткомбінат”. Розчин ретельно перемішували. Визначали концентрацію завислих речовин у пробах води після відстоювання, що відбирали з верхнього, просвітленого, шару води у циліндрах. Інтервал відбору проб складав 1 хвилину. Загальний термін відстоювання води складав 4 хвилини, що перевищує час відстоювання забрудненої води у цехах, зокрема у прокатному виробництві, у 2-2,5 рази. Відібрані проби води наливали у попередньо висушені до постійної маси тиглі і випарювали при 102-105°C у сушильній шафі до постійної маси, охолоджували в ексікаторі і зважували. Розрахунок концентрації завислих речовин та ефективності очистки здійснювали за відомими формулами [2].

*Аналіз результатів дослідження очищення води від завислих речовин відстоюванням без та з попередньою обробкою коагулянтном.* Для досліду було взято 5 проб по 1000 мл дистильованої води, до якої попередньо була внесена окалина прокатного виробництва. Концентрація окалини складала 280, 380, 500, 580 та 720 мг/л. Розчини ретельно перемішували. В інші 5 проб додавали коагулянт  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  з концентрацією 30 мг/л, 60 мг/л та 90 мг/л і відстоювали воду протягом 4 хв. Визначали концентрацію завислих речовин у пробах води.

Залежність ефективності очистки води від тривалості відстоювання та вихідної концентрації завислих речовин представлена на рис.1.

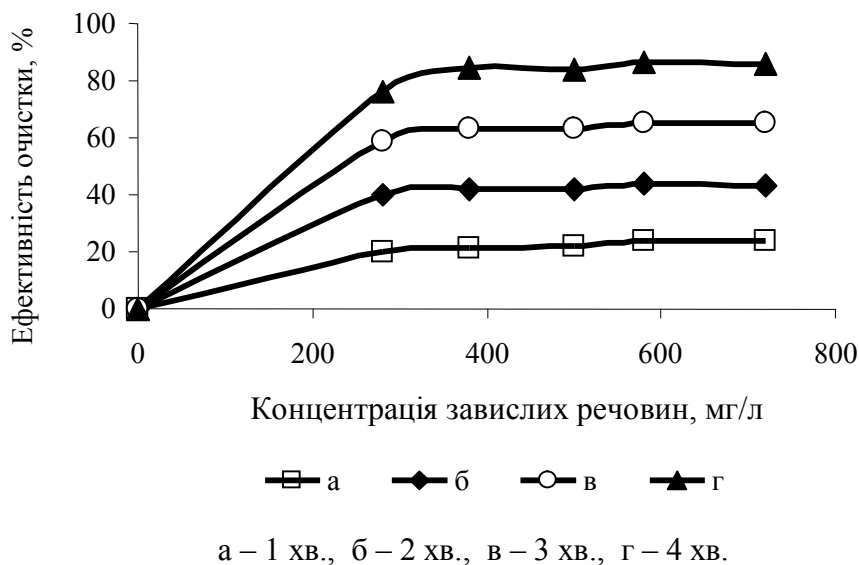


Рисунок 1 – Залежність ефективності очистки води від вихідної концентрації та тривалості відстоювання завислих речовин

Залежність ефективності очищення води від завислих речовин з попередньою обробкою коагулянтном дозою 30, 60 та 90 мг/л в залежності від тривалості відстоювання та вихідного складу води представлена на рис.2-4.

Як видно з наведених графіків, відстоюванням протягом 4 хвилини досягається очистка води від окалини на 78-86% без попередньої обробки коагулянтном, 79-89% – при попередній обробці коагулянтном дозою 30 мг/л; 91-94% – при попередній обробці коагулянтном дозою 60 мг/л; 92-99% – при попередній обробці коагулянтном дозою 90 мг/л. Слід відзначити, що для досягнення ступеню очистки води від окалини 98-99% необхідно час відстоювання збільшити до 4 хвилин. У виробництві цей термін складає 1,5-2 хвилини, що, як видно, недостатньо.

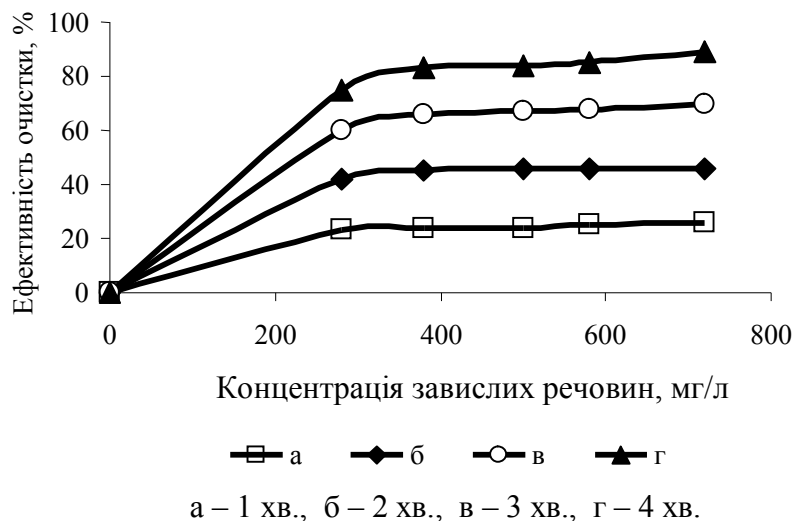


Рисунок 2 – Ефективність очистки води від завислих речовин з попередньою обробкою коагулянтном дозою 30мг/л в залежності від вихідного складу води та тривалості відстоювання

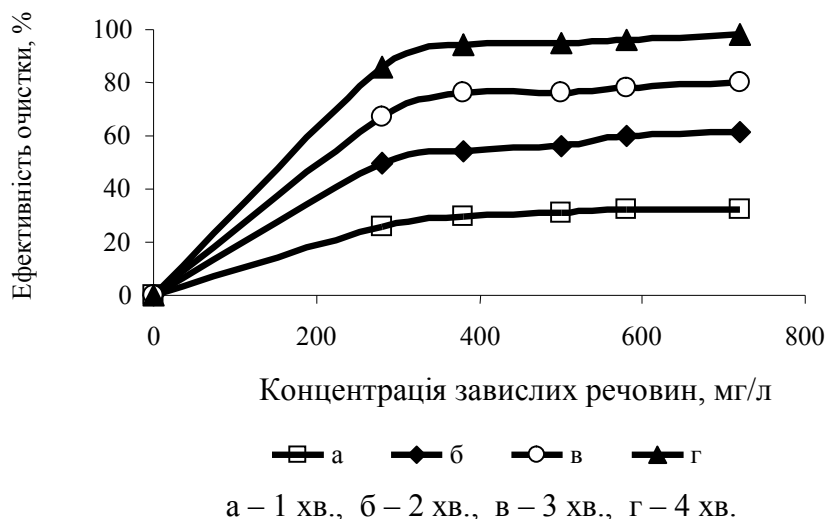


Рисунок 3 – Ефективність очищення води від завислих речовин з попередньою обробкою коагулянтном дозою 60 мг/л в залежності від вихідного складу води та тривалості відстоювання

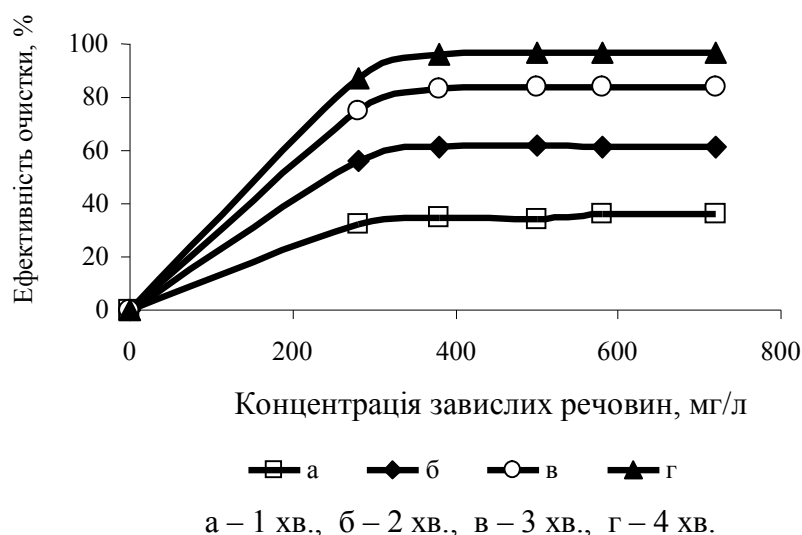
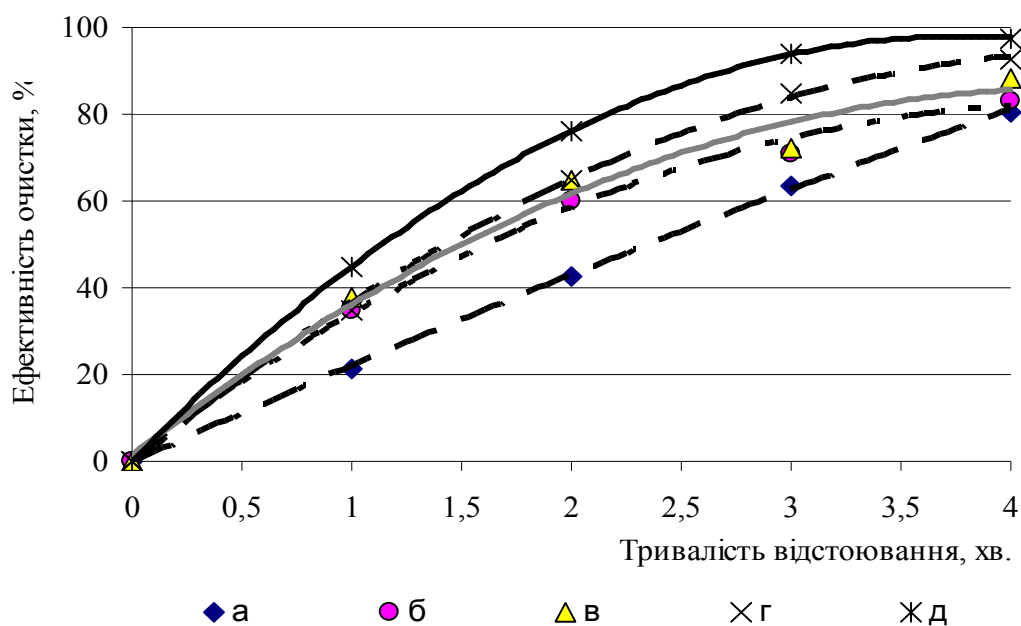


Рисунок 4 – Ефективність очищення води відстоюванням від завислих речовин з попередньою обробкою коагулянтном дозою 90 мг/л в залежності від вихідного складу води та тривалості відстоювання

Аналіз результатів дослідження очищення стічних вод, забруднених мастилами, відстоюванням. Для досліду було взято 5 проб по 100 мл дистильованої води, до якої попередньо були внесені мастила прокатного виробництва. Концентрація мастил складала 420, 920, 1020, 1060 та 2520 мг/л. Розчини ретельно перемішували. Відстоювали воду протягом 4 хв. Визначали концентрацію мастил у пробах води. Інтервал відбору проби складав 1 хвилину. Відібрані проби води наливали у висушені тиглі і випаровували при 102-105°C у сушильній шафі, охолоджували в ексікаторі і зважували.

Залежність ефективності очищення води від тривалості відстоювання та вихідної концентрації мастил представлена на рис.5.



а) 420 мг/л; б) 920 мг/л; в) 1020 мг/л; г) 1060 мг/л; д) 2520 мг/л

Рисунок 5 – Залежність ефективності очистки води від тривалості відстоювання та вихідної концентрації мастил

Як видно, ефективність очистки води від мастил з вихідною концентрацією 420-2520 мг/л складає 80-97%, а середня ефективність очистки води від мастил складає 88% на 4-й хвилині відстоювання, що недостатньо в промислових умовах для подачі води у водозворотній цикл цехів.

*Аналіз результатів дослідження очистки стічних вод від мастил флотацією.* Для досліджу було взято 6 проб по 100 мл дистильованої води, до якої попередньо були внесені мастила прокатного виробництва. Концентрація мастил складала 420, 540, 600, 900, 1140 та 2640 мг/л. Дослідження виконані на лабораторній установці. Проби води продували повітрям з витратою 0,8-0,9 та 3,1 л/хв. Тривалість флотації складала 1, 2 та 3 хвилини. Проби очищеної води відбирали, сушили та ваговим методом визначали концентрацію залишкового масла у воді [2]. Результати дослідження представлені у табл.1.

Таблиця 1 – Результати визначення ефективності очистки води флотацією за умов різної вихідної концентрації мастил

Середня вихідна концентрація мастил, мг/л	Тривалість флотації, хв.	Кількість паралельних проб, шт.	Швидкість подачі повітря, л/хв.	Середня концентрація мастил у очищеній воді, мг/л	Середня ефективність очистки, %
420	1	7	0,8-0,9	177,14	57,82
1140	2	7	0,8-0,9	185,71	83,71
2640	3	7	0,8-0,9	182,86	93,07
600	1	4	3,1	350,00	41,67
900	2	4	3,1	250,00	72,22
540	3	4	3,1	100,00	81,48



Як видно з одержаних даних, ефективність очистки води флотацією для різної вихідної концентрації мастил залежить від швидкості подачі повітря, при цьому вона вища, ніж відстоюванням у стаціонарному шарі за умов однакового терміну обробки води. При витраті повітря 0,8-0,9 л/хв. ефективність очистки води від мастил з вихідною концентрацією 420, 1140, 2640 мг/л відповідно складає 57,82; 83,71; 93,07%, а при витраті повітря 3,1 л/хв. з вихідною концентрацією мастил 600, 900, 540 мг/л складає відповідно 41,67; 72,22; 81,48%. Тобто, витрата повітря і термін флотації впливають на ефективність очистки: більш висока швидкість подачі повітря для флотації знижує ефективність виділення мастил.

**Висновки.** Результати виконаних досліджень свідчать, що найбільш ефективним методом очистки від завислих речовин є відстоювання з додаванням коагулянту дозою не менше 90 мг/л. Ефективність очистки складає 90-96% на 4-й хвилині відстоювання. Ефективність очистки води від мастил відстоюванням складає 83-97% на 4-й хвилині, а флотацією – 93% на 3-й хвилині зі швидкістю подачі повітря 0,8-0,9 л/хв. Аналіз одержаних даних показав, що більш ефективним методом очистки від мастил є флотація. Підприємству надані рекомендації з очищення стічних вод від мастил за допомогою флотації та від завислих речовин за допомогою відстоювання з додаванням коагулянту.

Подальші дослідження будуть направлені на визначення більш ефективних коагулянтів та зменшення їх витрат.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шабалин А.Ф. Очистка сточных вод предприятий черной металлургии / Шабалин А.Ф. – М.: Металлургиздат, 1953. – 375с.
2. Авраменко С.Х. Промислова екологія. Практикум / Авраменко С.Х., Гуляєв В.М., Кльопа Т.П. – Київ: НМЦ ВО – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2005. – 186с.
3. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки / Долина Л.Ф. – Днепропетровск, 1998. – 44с.
4. Бахтинов В.Б. Прокатное производство / Бахтинов В.Б. – М.: Металлургия, 1987. – 416с.

УДК 628.31

АВРАМЕНКО С.Х., к.т.н., доцент  
ВОЛОХ Ю.В.\*, ст. лаборант  
ЛЕВИЦЬКА О.Г., аспірант

Дніпродзержинський державний технічний університет  
\*ВАТ „Дніпровський меткомбінат”

### ПРОБЛЕМА ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД СКИДАМИ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ ТА ШЛЯХИ ЇЇ ВИРІШЕННЯ

**Вступ.** Вода є одним з найзагадковіших явищ природи, без якого неможливе наше життя. Склад природних вод безперервно змінюється. Хімічні речовини у воді водойм можуть бути різного походження: як природного, так і техногенного, зумовленого надходженням із стічними водами промислових підприємств, із сільськогосподарських ланів та вулиць.

В теперішній час у водойми надходить така величезна кількість стічних вод, настільки забруднених різними токсичними речовинами, що багато водойм почали деградувати. Так, фізичне забруднення знижує прозорість води, пригнічує розвиток водяних рослин, негативно впливає на фауну водойм, погіршує смакові властивості води, а іноді робить її взагалі непридатною для споживання.

В той же час вода відіграє надзвичайну роль і посідає особливе місце серед усіх сполук як абсолютно необхідна для підтримування життєдіяльності живих організмів. Але позитивну роль у збереженні та зміцненні здоров'я людей, у профілактиці інфекційних та неінфекційних хвороб, у створенні належних санітарно-побутових умов вода відіграватиме лише в разі відповідності її якості певним вимогам.

Питна вода, яку безпосередньо використовує населення, повинна бути доброякісною, тобто мати хороші органолептичні властивості, бути нешкідливою за хімічним, у тому числі радіонуклідним, складом, безпечною в епідемічному плані та фізіологічно повноцінною.

Якість питної води залежить від якості води джерела водопостачання. Отже, в результаті забруднення поверхневих водойм забезпечення людини якісною питною водою стає все більш актуальною і гострою проблемою.

За останні десятиріччя водогосподарська проблема в Україні надзвичайно ускладнилась і загострилась, а водоекологічна ситуація катастрофічно погіршилась і характеризується нині як кризова за всіма аспектами: оптимального задоволення потреб суспільства у якісних водних ресурсах; всебічної охорони водоймищ від забруднення, виснаження і вичерпання; збалансованого і врівноваженого розвитку та ефективного використання водних ресурсів.

Подолати екологічну кризу, що охопила всі водоймища країни (а найбільшою мірою – басейн Дніпра), за допомогою традиційних підходів вже неможливо. На сьогодні необхідна принципово нова еколого-економічна концепція розвитку та функціонування водного господарства України і широкомасштабні заходи з її реалізації.

**Постановка задачі.** Проблема забезпечення належного екологічного стану водно-ресурсного потенціалу залишається актуальною для всіх регіонів України. Практично всі поверхневі і значна частина підземних водних ресурсів, особливо в районах розміщення потужних промислових і сільськогосподарських комплексів, відчувають антропогенний вплив, що проявляється у забрудненні, виснаженні й деградації цих об'єктів.

Тому однією з головних екологічних проблем залишається забруднення природних водних об'єктів неочищеними і недостатньо очищеними стічними водами промислових підприємств, підприємств житлово-комунального комплексу та нераціональне їх використання [1].

Проблеми водоспоживання та водовідведення мають місце і в м. Дніпродзержинську. Тому задача даної роботи полягає у аналізі шляхів, заходів, що здійснює металургійний комплекс як один з вагомих забруднювачів навколишнього середовища, в тому числі водного басейну, а також у визначенні загальних заходів, що можуть здійснювати підприємства для зменшення забруднення р. Дніпро.

**Результати роботи.** Як показують дослідження, екологічна ситуація у природному доквіллі все ще залишається досить складною, про що свідчать дані, наведені у табл.1.

Таблиця 1 – Скидання забруднених зворотних вод у поверхневі водні об'єкти

Роки	2007	2008	2009
Скидання забруднених зворотних вод у поверхневі водні об'єкти, млн. м <sup>3</sup>	3854	2728	1766
Їхня частка у загальному водовідведенні, %	43	32	24

У 2009р. із природних водних об'єктів було забрано 14,5 млрд. м<sup>3</sup> води (13,7 млрд. м<sup>3</sup> прісної та 0,8 млрд. м<sup>3</sup> морської), що на 8,0% менше порівняно з 2008р. (рис.1).

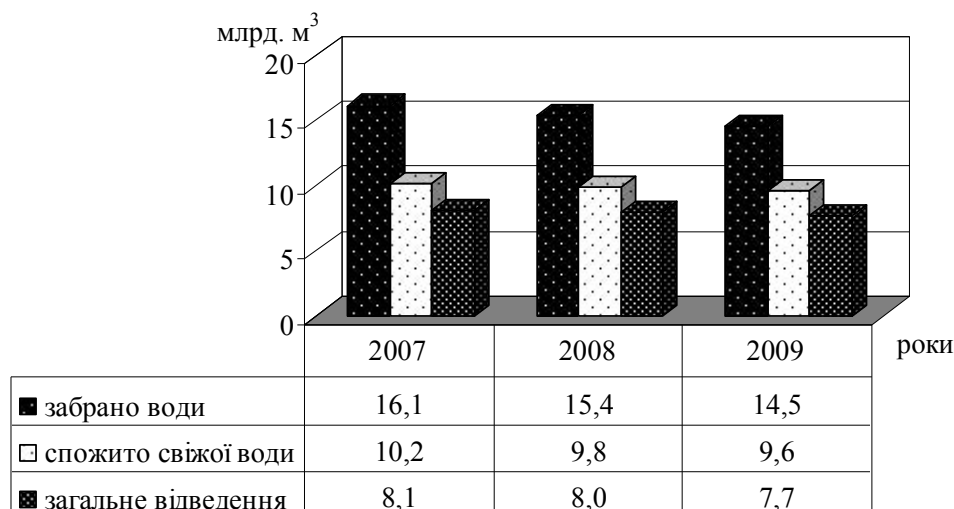


Рисунок 1 – Характеристика водоспоживання та водовідведення в Україні у 2007-2009 роках

Зменшення використання води, в основному, відбулося за рахунок скорочення її витрат на виробничі (на 0,8 млрд. м<sup>3</sup> або на 13,8%) та побутові і питні потреби (на 0,1 млрд. м<sup>3</sup> або на 7,0%).

Потреби промисловості задовольнялися шляхом залучення води в оборотні і повторно-послідовні системи. За рахунок цього протягом 2009р. зекономлено 41,4 млрд. м<sup>3</sup> свіжої води.

Загальне водовідведення у 2009р. склало 7,7 млрд. м<sup>3</sup>, що на 1,0 млрд. м<sup>3</sup> (на 11,1%) менше, ніж у попередньому році.

Скидання забруднених стоків та безповоротний водозабір негативно впливають на водні ресурси. Тому приймаються різні заходи для зменшення скиду неочищених та недостатньо очищених стоків. Це дозволило у 2009р. у водойми скинути 1,8 млрд. м<sup>3</sup> забруднених стоків, що в 1,5 рази менше, ніж у 2008р.

Дніпродзержинський промвузол є одним з найбільших промислових центрів України, що має у своєму складі підприємства різних галузей промисловості (металургійної, хімічної, машинобудівної, будматеріалів, енергетики та ін.).

Найбільш великим промисловим об'єктом-забруднювачем є металургійний комбінат ім. Дзержинського. ВАТ „ДМКД” – одне із провідних підприємств металургійного комплексу України з повним циклом виробництва і випуском сталевих гарячекатаної металопродукції з широким сортаментом.

На комбінаті впроваджена та успішно функціонує система екологічного менеджменту, сертифікована згідно з вимогами міжнародного стандарту ISO 14001, функції якого покладені на службу охорони навколишнього середовища. Основною задачею є охорона водних ресурсів та раціональне їх використання.

На комбінаті використовується система очистки стічних вод з використанням ставка-освітлювача і біологічного ставка, що дозволяє не тільки значно зменшити забрудненість стічних вод, але й використовувати твердий осад у вторинному виробництві.

ВАТ „ДМКД” проводить активну роботу із захисту водного басейну р. Дніпро. Побудована рибозахисна дамба з захисними огорожувальними сітками дозволяє при заборі води з Дніпра виключити попадання мальків, риб та інших мікроорганізмів в трубо-

проводити підприємства. Однак слід відмітити, що загальний об'єм забраної та води, що скидається, зростає: протягом останніх 3-х років забір води виріс на 5.5%, а скид – на 3.8%, скид стічних вод металургійного комбінату за 2009 рік склав 137,9 млн. м<sup>3</sup> (рис.2).

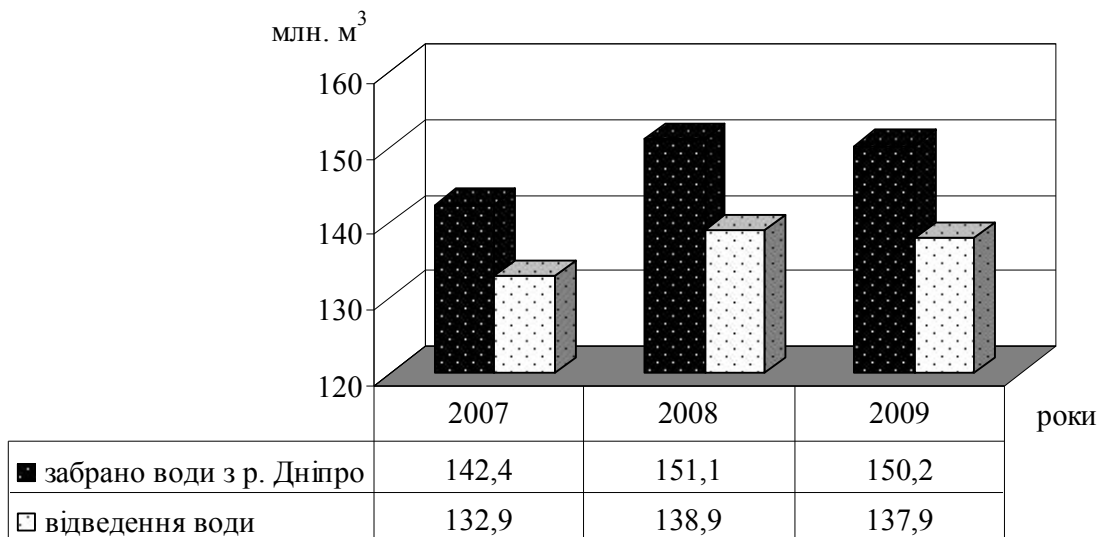


Рисунок 2 – Динаміка водопостачання та водовідведення ВАТ „ДМКД”

Значна кількість зворотних вод, які скидаються у р. Дніпро, є недостатньо очищеною, нормативно очищені води складають у 2009 році лише 7,3% від загального відведення зворотних вод, у 2008 році – 6,7%, а решта 1,71 млн. м<sup>3</sup> чи 1,2% надійшла у водойми без будь-якого очищення, що менше, ніж у 2008 році (рис.3).

Знизити водозабір дозволили заходи з модернізації газоочисних споруд конвертерного цеху і перехід стану 350 на зворотний цикл, що дозволяє зменшити використання річкової води на 2,5-3 млн. м<sup>3</sup> за рік.

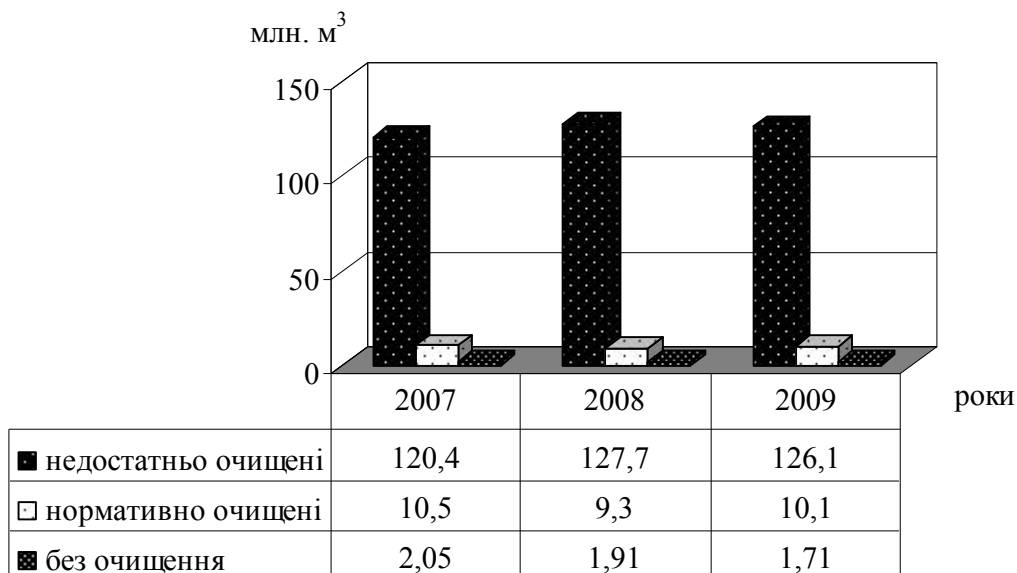


Рисунок 3 – Стан загального водовідведення зворотних вод ВАТ „ДМКД”

На комбінаті існує також гідрозмив вагонів (промив вагонів після розвантаження з них сировини) із зворотним циклом водопостачання; з 2008 року реалізовані заходи щодо мінімізації використання свіжих водних ресурсів на гідрозмив вагонів за

рахунок використання води із ставка-освітлювача з ефектом зменшення забору води з р. Дніпро на 2,5 млн. м<sup>3</sup> за рік.

З метою аналізу впливу стічних вод на якість поверхневих вод були проаналізовані та узагальнені одержані дані щодо показників скиду по основним забруднюючим речовинам. Найбільш поширеними забруднюючими речовинами в р. Дніпро є азот амонійний, фосфати, залізо загальне, нафтопродукти (табл.2).

Таблиця 2 – Загальна характеристика вмісту забруднюючих речовин у стічних водах після біологічного ставка ВАТ „ДМКД”

Рік	Забруднюючі речовини, мг/дм <sup>3</sup>			
	Азот нітритний	Фосфати	Залізо загальне	Нафто-продукти
2008	0,106	0,249	0,351	0,33
2009	0,109	0,234	0,358	0,31

Як видно, у 2009 році спостерігається зменшення скиду забруднюючих речовин, що містять нафтопродукти та фосфати, зі стічними водами від господарської діяльності ВАТ „ДМКД”. Ця ситуація обумовлена тим, що комбінат впровадив заходи з очистки стічних вод прокатних цехів від нафтопродуктів, що дозволило зменшити об’єм їх скидів з біологічного ставка на 7,8 т за рік. Однак, скид азоту нітритного та заліза загального збільшився, що говорить про недостатню роботу підприємства з питань зменшення забруднення р. Дніпро. Аналізи показують, що доочистка стічних вод у біологічних ставках не забезпечує нормативну якість стоків, що скидаються у водойму. Отже, необхідно удосконалювати діючі системи локальної очистки води в місцях їх утворення до скиду стоків у загальнозаводські біологічні ставки.

Слід відмітити, що на сьогодні найпрогресивнішими з точки зору раціонального використання і охорони водних ресурсів є системи оборотного водопостачання. Проте нині в промисловості ще використовують прямоточні та послідовні системи водопостачання, які прості і економічні, але забруднюють стічними водами водні об’єкти. На ВАТ „ДМКД” більш як 10 років тому розроблено проект замкнутого оборотного циклу водопостачання, але брак коштів не дозволяє впровадити це технічне рішення.

Поступове виснаження та зростаюче забруднення джерел прісної води, однією з причин яких є недостатньо оброблені стічні води та промислові відходи, втрата природних водозабірних площ, зміна природного режиму річок та т. ін. впливають на якість питної води, отже і на здоров’я людини. Так, за даними Всесвітньої організації охорони здоров’я 25% населення ризикує захворіти на хвороби, пов’язані із споживанням неякісної питної води. Крім того, необхідність доведення річкової води до технологічних вимог достатньо збільшує вартість продукції, що виготовляється, особливо у водовмісних процесах. Отже, підприємствам прийдеться вирішувати проблеми з водопостачанням і чим раніше, тим дешевше це їм обійдеться.

На сьогодні важливим завданням для промисловості є економічне витрачання водних ресурсів. Досягти цього можна шляхом вдосконалення технологій, впровадження сухого повітряного охолодження замість водяного, більш широкого впровадження оборотного водопостачання, від’єднання промислових підприємств від водопроводів питного призначення та переведення підприємств на використання так званої технічної води. Важливим напрямом у раціоналізації водопостачання промисловості є удосконалення існуючих і розробка нових очисних споруд, які забезпечують необхідну очистку стічних вод, і децентралізація очистки (за видами забруднювачів), котра ефективніше зменшує виснаження водних ресурсів.

**Висновки.** Дослідження показують, що для доведення якості стічних вод до нормативів по скиду у відкриті водойми, на прикладі ВАТ „ДМКД”, недостатньо очистки у біологічних ставках без належної попередньої очистки на локальних очисних спорудах після кожного джерела їх утворення. Необхідно технічне переобладнання виробництва на основі впровадження нових прогресивних наукових досягнень, енерго- і ресурсозберігаючих технологій, безвідходних і екологічно чистих технологічних процесів. Водокористувачі зобов’язані дотримуватись встановлених умов спеціального водокористування, екологічних вимог, а також вживати заходи щодо зменшення витрачання води. Вони мають також припиняти скидання забруднених стічних вод, удосконалюючи технології виробництва, схеми водопостачання та очистки стічних вод. При цьому слід враховувати, що найбільш надійним способом попередження забруднення водойм є реалізація замкнених водооборотних циклів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Національна доповідь про стан питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2003 році / [Гіроль А.М., Кравченко В.С., Кравченко Н.В. та ін.]; під ред. М.М.Гіроль. – Рівне: Національний університет водного господарства та природокористування, 2004. – 142с.
2. Охрана окружающей среды от загрязнения предприятиями черной металлургии / [Шицкова А.П., Новиков Ю.В., Климкина Н.В. и др.]; под ред. А.П.Шицковой. – М.: Металлургия, 1982. – 208с.
3. Левківський С.С. Раціональне використання і охорона водних ресурсів: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / С.С.Левківський, М. М. Падун. – К.: Либідь, 2006. – 279с.

УДК 66.92

ВОЛОШИН М.Д., д.т.н, професор  
КРЮКОВСЬКА О.А., к.т.н, доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### **РОБОТА З РЕАГЕНТАМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ РЕАГЕНТНОГО ГОСПОДАРСТВА ВОДОПІДГОТОВЧИХ СТАНЦІЙ**

**Вступ.** Водопровідно-каналізаційне господарство є однією із найважливіших галузей, яка забезпечує нормальне функціонування усього господарсько-промислового комплексу та водопостачання населення України.

Технологічний процес водопідготовки містить у собі операції, які проходять в апаратах і спорудженнях з використанням хімічних речовин, тиску, вакууму. Неправильна експлуатація машин й устаткування може викликати опіки, отруєння, ураження електричним струмом, травми, забиті місця. Основне правило безпечного ведення технологічного процесу – виконання правил регламенту, що відповідають інструкціям, правилам технічної експлуатації устаткування.

На більшості водоочисних станцій реагентне господарство складається з коагуляторної та хлораторної, в яких містяться не лише реагенти, а й обладнання та устаткування для їх зберігання та використання в технологічних процесах отримання питної води.

**Постановка задачі.** Метою роботи є надання рекомендацій щодо безпечного ведення технологічного процесу та експлуатації устаткування, створення нешкідливих й оптимальних умов праці, забезпечення вимог промислової санітарії та вдосконалення

технології водопідготовки на основі комплексного аналізу роботи реагентного господарства КП ДОР «Аульський водовід» (Україна, Дніпропетровська область), а саме: технологічного устаткування реагентного господарства, реагентів, які застосовують, оптимальні їх дози. В табл.1 наведено відомості про основне технологічне устаткування реагентного господарства підприємства КП ДОР «Аульський водовід».

Таблиця 1 – Устаткування реагентного господарства

Найменування споруд	Кількість	Основні розміри й коротка характеристика
Склад сухо-вологого зберігання й цех готування розчинів	1	На першому поверсі перебувають баки сухого й мокрого зберігання коагулянту в кількості 8 штук розміром 12 x 6 x 4 м й корисним обсягом 280м <sup>3</sup> і два баки для зберігання вугільної пульпи розміром 10 x 6 x 4 м. На другому поверсі розташовані робочі баки – 5 штук – корисний обсяг кожного 15 м <sup>3</sup>
Хлораторна	1	Розташована ізольовано в будівлі реагентного господарства. Складається з двох приміщень: на першому поверсі розміщена випарна площа 176 м <sup>2</sup> , на другому поверсі апаратна – 54 м <sup>2</sup> . Склад для зберігання контейнерів з хлором із запасом на 5-7 діб розміщений за стіною хлораторної.

**Результати роботи.** Для очищення води на очисних спорудженнях підприємства застосовуються наступні реагенти: хлор рідкий (CL<sub>2</sub>) та коагулянт сірчаноокислий алюміній (Al<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). В літньо-осінній період року, коли спостерігається погіршення якості води в поверхневому джерелі внаслідок її цвітіння та збільшення вмісту мікроорганізмів, також використовують коагулянт оксихлорид алюмінію (“Полвак”), який підвищує ефективність коагуляційних процесів.

Хлор рідкий надходить від підприємства-постачальника в сталевих контейнерах вагою по 500 кг у рідкому стані. Запас хлору здійснюється на 7 діб. Хлор має зеленувато-жовтий колір й в 2,5 рази важчий від повітря, так як маса одного літра хлору при нормальних умовах дорівнює 3,21 г. При тиску близько 0,6 МПа хлор при звичайній температурі перетворюється в рідину. Хлор є сильним окислювачем, вогнебезпечний при контакті з горючими речовинами. Належить до дуже небезпечних речовин, має подразливу й задушливу дію [1].

Коагулянт сірчаноокислий алюміній застосовується для очищення води. Він постачається в залізничних вагонах навалом або у піввагонах (тара «біг-бег») безпосередньо до споруди складу. Для розвантаження коагулянту, що надходить навалом, застосовуються розвантажувальні машини МВС і МГУ.

Застосовуваний сірчаноокислий алюміній одержується при взаємодії гідрату окису алюмінію із сірчаною кислотою. Об'ємна вага сірчаноокислого алюмінію коливається в межах 1,05-1,1 т/м<sup>3</sup>. Якість коагулянту, що надійшов, перевіряється лабораторією підприємства.

Умови розвантаження реагентів та роботи на складах для їх зберігання повинні відповідати вимогам техніки безпеки та охорони праці. Для механізмів, що використовуються при розвантаженні й переміщенні реагентів, складаються паспорта та інструкції по обслуговуванню. Реагенти з вагонів необхідно вивантажувати в терміни, що встановлені відповідними нормативними вимогами.

Кожна партія реагентів, яка завантажується на склад, повинна мати паспорт постачальника з вказаним вмістом в товарному продукті активного реагенту на основі да-

них аналізу, що проводився постачальником, сертифікат якості. Потім при прийомі реагентів необхідно відібрати пробу для проведення контрольного аналізу в лабораторії підприємства з метою перевірки даних постачальника. Контрольний аналіз повинен проводитися за методикою, яка викладена у відповідному ГОСТі. При тривалому зберіганні негашеного та хлорного вапна, а також активованого вугілля вміст активного продукту перевіряється через кожні півроку. Концентрацію розчинів реагентів контролюють за їх щільністю або титруванням.

Дози реагентів, що застосовуються, встановлюються дослідним шляхом у лабораторії підприємства згідно з розробленими і затвердженими інструкціями, наявними у переліку інструкцій технологічного регламенту. Залежно від якості вихідної води й пори року доза хлору становить 3,5-11,0 мг/дм<sup>3</sup>, а доза коагулянту – 5-80 мг/дм<sup>3</sup>. Додаткова витрата хлору узимку становить від 2000 до 3000 кг, а влітку – від 3000 до 5000 кг. На рис.1 наведена динаміка зміни витрат хлору та коагулянту.

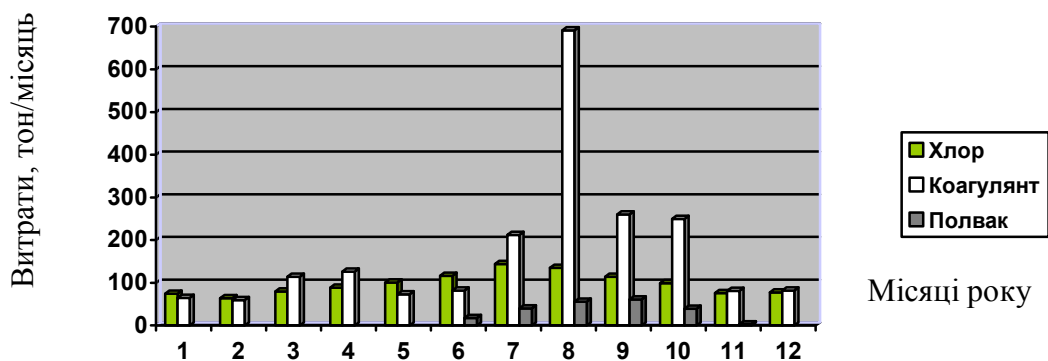


Рисунок 1 – Динаміка зміни витрат хлору та коагулянту за 2009 рік

Постійно необхідно стежити за тим, щоб склади для реагентів були завжди сухими, а реагенти, що зберігаються, не зволожувалися. В першу чергу це стосується складів негашеного та хлорного вапна, активованого вугілля, які в вологих приміщеннях втрачають свої технологічні якості. Двері складів після закінчення прийому або видачі реагентів слід щільно зачиняти. Винятком є особливі умови зберігання коагулянту сірчаноокислий алюміній  $Al_2(SO_4)_3$ , що зберігається в баках на сухо-вологому складі. Стіни баків обкладають кислотостійкою цеглою. На дні баків облаштовують повітроділяльну систему дірчастих труб для забезпечення перемішування розчину коагулянту  $Al_2(SO_4)_3$ . Над повітроділяльними трубами розташовують настил з дерев'яних брусів для захисту від ушкодження під час завантаження коагулянту. Після розчинення коагулянту і його вироблення проводиться промивання баків для подальшої їх нормальної експлуатації.

Склади реагентів й приміщення для приготування розчинів повинні бути оснащені вентиляцією, опаленням, освітленням, захисними пристроями згідно з вимогами діючих санітарних норм і правил. Вивантаження реагентів з вагонів, транспортування їх у склад повинні бути механізованими. Складування у складі повинно виконуватися під доглядом спеціально призначеної й проінструктованої особи, атестованої в навчальному комбінаті.

Схема подачі реагентів у змішувач, яка наведена на рис.2, автоматизована, тому контакт персоналу станції з реагентами мінімальний. Схема має певні недоліки, так як не контролюється якість перемішування хлору, коагулянту та води, що перебувають у змішувачі 1-2 хвилини при швидкості руху потоку 0,1-0,3 м/с, тому у камері реакції маються “мертві зони” й не в повній мірі протікають реакції взаємодії речовин. Остаточні реакції відбуваються у відстійниках.





Рисунок 2 – Принципова схема обробки питної води реагентами

При розчиненні в воді  $\text{FeCl}_3$ , який також може використовуватися в якості коагулянту, виділяються пари соляної кислоти, які не лише визивають корозію апаратури та обладнання, а й шкідливо впливають на слизові оболонки обслуговуючого персоналу. Саме тому барабани, що містять  $\text{FeCl}_3$ , необхідно розміщувати в закритому боксі на колосниковій решітці так, щоб персонал знаходився поза боксом і одночасно мав можливість вимити коагулянт струменем води з брандспойта. На вимивання з бочки 100 кг  $\text{FeCl}_3$  брандспойтом (при діаметрі на кінці 13 мм) з витратою води 2,5 л/с та тиском 0,2 МПа необхідно 15-20 хвилин. При цьому в бак стікає розчин  $\text{FeCl}_3$  концентрацією 4-5 %, який можливо без розбавлення дозувати безпосередньо в воду, що потребує очищення. Прискорити процес заготівлі розчину коагулянту можна підводом гарячої води до реагентних баків. Особливо важливим це є взимку, коли температура води досить низька. Також бокси обов'язково обладнують витяжною вентиляцією.

Використання іншого, найпоширенішого коагулянту  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  дає змогу уникнути небезпечних утворень і є менш небезпечним для працівників станцій.

Виконання робіт у емкісних спорудах при ремонті, чищенні й промиванні необхідно проводити за нарядом-допуском на виконання робіт підвищеної небезпеки після підготовки робочого місця до виконання робіт, проведення аналізу повітряного середовища місця виконання робіт на присутність токсичних газів, з використанням засобів індивідуального захисту. При проведенні робіт у емкісних спорудах необхідно забезпечити надходження свіжого повітря, для чого відкривають люки й лази, а якщо буде потреба – організують примусову його подачу.

При проектуванні й монтажі повітророзподільної системи необхідно прагнути її максимальної поширеності, що забезпечить рівномірний розподіл повітря по площі баків під час барботування. Швидкість виходу повітря з отворів повітророзподільної системи повинна бути не менше 30 м/с.

Під час експлуатації водоочисних станцій місця вводу реагентів та прийняті при проектуванні їх орієнтиривні дози слід постійно уточнювати технологічним та хімічним аналізами.

Чергові оператори по коагулюванню під час роботи повинні бути забезпечені спецодягом (гумові рукавиці, черевики, фартух з нагрудником), респираторами, захисними окулярами.

При експлуатації обладнання реагентного господарства необхідно дотримуватися всіх правил техніки безпеки й промислової санітарії (особливо при роботі з хлоратами та складі сухо-вологого зберігання коагулянту).

Дотримуватися правил безпеки слід й при використанні вапняного молока. Вапняне молоко транспортують у відкритих лотках прямокутного або трикутного розтину, які легко очищуються від опадів на дні скребками. Взимку лотки необхідно закривати й утеплювати. Лотки доцільно облаштовувати під залізобетонним перекриттям відстійників так, щоб вапняне молоко потрапляло через люки в перекриття й потім в жолоби, які встановлені перпендикулярно до потоку води в кожній секції відстійника вище максимального рівня води на 4-8 см.

Оскільки у відходах після гасіння вапна залишається від 10 до 25% СаО, осад з розчинних баків скидають в ями-накопичувачі для подальшого гасіння оксиду, що залишився. Воду потім спускають в каналізацію, а відходи використовують в будівництві. Такий підхід дозволяє майже стовідсотково використовувати товарне вапно.

При завантаженні апаратів, які призначені для гасіння вапна, комовим вапном видаляється пил. Вапняковий пил дуже шкідливо впливає на шкіру й слизові оболонки працівників. Ще значна кількість пилу утворюється при використанні сухого гашеного вапна. Гранично допустима концентрація лужних аерозолів в перерахунку на NaOH складає 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Тому при роботі з такими апаратами необхідно дотримуватися правил промислової санітарії. Весь обслуговуючий персонал повинен бути забезпечений брезентовим спецодягом, гумовими рукавицями та взуттям. При утворенні пилу необхідно відразу користуватися протипиловими респіраторами та захисними окулярами.

Систематично (бажано щоквартально, але не рідше ніж два рази на рік) необхідно перевіряти роботу дозуючих пристроїв. Перевірка передбачає огляд апаратури, встановлення причин виникнення забруднення й очистку від нього, контроль стану з'єднувальних вузлів. Бажано використовувати автоматизовані дозатори циркуляційного типу. Доза вапняного молока в ньому вимірюється поділом вільно падаючого плоского струменя ножем поділу, який переміщується електродвигуном. Такі дозатори можуть блокуватися з автоматичними рН-метрами або витратомірами води, регулюючи подачу реагенту за заданим значенням рН або пропорційно витраті води, що оброблюється.

Всі апарати й трубопроводи, що перебувають під тиском, повинні бути герметичними й проходити періодичні випробування відповідно до вимог «Правил улаштування й безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском» [2].

Дотримання вимог охорони праці та техніки безпеки під час роботи з реагентами та експлуатації обладнання реагентного господарства водопідготовчих станцій дасть змогу уникнути виробничого травматизму та професійних захворювань.

**Висновки.** 1. Принципова схема подачі реагентів у змішувачі не забезпечує повного перемішування води з реагентами й має зони, в яких досить повільно протікає процес змішування маси оброблюваної води з розчином хлору та коагулянтном. Необхідно підвищити інтенсивність змішування й час перебування води в змішувачі.

2. Повне протікання фізико-хімічних процесів в камері реакції, що причиняють утворення великих міцних пластівців гідроксидів металів з домішками, які швидко осідають, відбувається лише у центральній частині камери реакції, де швидкість руху води 0,2-0,3 м/с. У бокових частинах камери реакції швидкість руху води складає менш як 0,1 м/с, й процеси коагуляції відбуваються повільно.

В подальшому планується проводити дослідження щодо заміни в технології водопідготовки для знезараження води реагенту хлору та підбору оптимальних коагулянтів; розроблювати схеми подачі реагентів та удосконалити процес відстоювання обробленої води шляхом впровадження радіальних відстійників.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А. Технология очистки природных вод / Кульский Л.А., Строкач П.П. – К.: Вища школа., 1981. – 327с.
2. Правила улаштування й безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском (ДНАОП 0.00-1-07-94). – [Чинний від 26.01.2003], Режим доступу: [www.budinfo.org.ua](http://www.budinfo.org.ua).

Днепродзержинский государственный технический университет

## ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОЧИСТКИ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

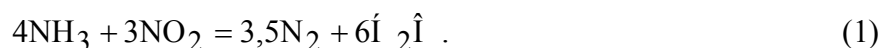
**Введение.** Азотная кислота по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Возрастающий объем производства азотной кислоты объясняется большим значением этой кислоты и её солей для народного хозяйства. В промышленности вырабатывается концентрированная и неконцентрированная азотная кислота. Но в процессе её производства образуются хвостовые газы, содержащие оксиды азота, которые выбрасываются в атмосферу и загрязняют окружающую среду. Это приводит к разрушению озонового слоя Земли и выпадению кислотных дождей, которые закисляют почвы, водоёмы и приводят к гибели лесов [1]. Поэтому хвостовые газы, выбрасываемые в атмосферу, необходимо очищать от оксидов азота.

В последние годы широко используются каталитические методы очистки.

**Постановка задачи.** Целью данной работы является очистка хвостовых газов от оксидов азота. Предложен метод селективного каталитического восстановления оксидов азота, особенностью которого является взаимодействие восстановителя, которым является газообразный аммиак, с оксидами азота в присутствии кислорода на катализаторе АВК-10м [2, 3].

**Результаты работы.** В каталитический реактор поступает 49910 м<sup>3</sup>/час хвостовых газов состава: NO<sub>2</sub> – 0,1%, O<sub>2</sub> – 3%, N<sub>2</sub> – 96,6%, т.е. NO<sub>2</sub> – 49,9 м<sup>3</sup>/час или 102,47 кг/час, O<sub>2</sub> – 1497,3 м<sup>3</sup>/час или 2139 кг/час, N<sub>2</sub> – 48362,8 м<sup>3</sup>/час или 60453,5 и 90 м<sup>3</sup>/час NH<sub>3</sub> или 68,3 кг/час. [1].

В реакторе протекает реакция:



Согласно уравнению (1)

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{4 \cdot 17 \cdot 102,47}{3 \cdot 46} = 50,49 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$m_{\text{N}_2} = \frac{102,47 \cdot 3,5 \cdot 28}{3 \cdot 46} = 72,77 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{102,47 \cdot 6 \cdot 18}{3 \cdot 46} = 80,19 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Избыток NH<sub>3</sub> окисляется кислородом согласно уравнению:



$$\text{Избыток NH}_3 = 90 - 66,53 = 23,47 \text{ м}^3/\text{час} \text{ или } 17,81 \text{ кг/час}.$$

Согласно уравнению (2)

$$m_{O_2} = \frac{17,81 \cdot 3 \cdot 32}{2 \cdot 17} = 50,28 \text{ кг/час или } 35,2 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$m_{N_2} = \frac{17,81 \cdot 28}{2 \cdot 17} = 14,67 \text{ кг/час или } 11,74 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$m_{H_2O} = \frac{17,81 \cdot 6 \cdot 18}{2 \cdot 17} = 56,57 \text{ кг/час или } 70,4 \text{ м}^3/\text{час}.$$

На выходе из реактора состав хвостовых газов  $NO_2$  – 0,005%, т.е. 2,5 м<sup>3</sup>/час или 5,13 кг/час.

$$m_{N_2} = 60453,5 + 72,77 + 14,67 = 60540,94 \text{ кг/час или } 48432,75 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$m_{H_2O} = 80,19 + 56,57 = 136,76 \text{ кг/час или } 170,19 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$m_{O_2} = 2139,0 - 56,57 = 2082,43 \text{ кг/час или } 1457,7 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Материальный баланс реактора приведен в табл.1.

Таблица 1 – Материальный баланс реактора

Приход	кг/час	м <sup>3</sup> /час	Расход	кг/час	м <sup>3</sup> /час
NH <sub>3</sub>	68,30	90,0	H <sub>2</sub> O	136,76	170,20
NO <sub>2</sub>	102,47	49,9	NO <sub>2</sub>	5,13	2,5
N <sub>2</sub>	60453,5	48362,8	N <sub>2</sub>	60540,94	48432,75
O <sub>2</sub>	2139,0	1497,3	O <sub>2</sub>	2082,43	1457,7
	62763,27	50000		62772,26	50063,15

Процесс окисления хвостовых газов в каталитическом реакторе протекает при атмосферном давлении.

Степень превращения хвостовых газов 96,2%.

Рассчитаны объем циркулирующего газа с учетом степени превращения, объем катализатора, высота катализатора и время контакта хвостовых газов с катализатором.

Объем циркулирующего газа рассчитан по формуле

$$V_{\text{ц.г.}} = V \cdot \eta, \quad (3)$$

где  $V_{\text{ц.г.}}$  – объем циркулирующего газа, м<sup>3</sup>/час;

$V$  – объем газа, поступающего на очистку, м<sup>3</sup>/час;

$\eta$  – степень очистки.

$$V_{\text{ц.г.}} = 50000 \cdot 0,962 = 48100 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Объем катализатора рассчитан по формуле

$$V_{\hat{e}} = V_{\text{ц.г.}} / V_{\text{об.}}, \quad (4)$$

где  $V_{\text{об.}}$  – объемная скорость газа, 13000 м<sup>3</sup>/час.

$$V_{\hat{e}} = 48100 / 1300 = 3,7 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{газа аммиачной смеси}} = \omega \cdot S \cdot 3600,$$

где  $\omega$  – линейная скорость газа, 3 м/с;

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \text{ – площадь сечения катализатора,}$$

где  $D$  – диаметр, м.

$$S = \frac{3,14 \cdot D^2}{4} = 0,785 D^2;$$

$$D = \sqrt{\frac{V_{\text{аммиачной смеси}}}{\omega \cdot 0,785 \cdot 3600}};$$

$$D = \sqrt{\frac{50000}{3,0 \cdot 0,785 \cdot 3600}} = 2,43 \text{ м};$$

$$S = 0,785 \cdot 2,43^2 = 5,9 \text{ м}^2.$$

Высота катализатора

$$H = V_{\text{к}}/S, \quad (5)$$

где  $V_{\text{к}}$  – объем катализатора, м<sup>3</sup>;

$S$  – площадь сечения катализатора, м<sup>2</sup>.

$$H = 3,7/5,9 = 0,63 \text{ м}.$$

Время контакта хвостовых газов с катализатором

$$\tau = V_{\text{к}}/V_{\text{г}}, \quad (6)$$

$$\tau = 3,7/48100 = 7,69 \cdot 10^{-5} \text{ с}.$$

Годовая производственная программа неконцентрированной азотной кислоты составляет 17800 т/год, т.е. в час при 330 суточном производстве составит:

$$17800/(330 \times 24) = 2,248 \text{ т/час}.$$

Объем оксидов азота согласно материального баланса на 1 т производимой азотной кислоты составит:

$$49,9 \text{ м}^3/\text{час} / 2,248 \text{ т/час} = 22,198 \text{ м}^3/\text{т}.$$

На годовую производственную программу это составит:

$$17800 \text{ т} \cdot 22,198 \text{ м}^3/\text{т} = 395124 \text{ м}^3 \text{ или } 811,42 \text{ т}.$$

После внедрения метода селективного каталитического восстановления согласно материального баланса выброс оксидов азота снизится до 2,5 м<sup>3</sup>/час. В пересчете на 1 т производимой кислоты это составит:

$$2,5 \text{ м}^3/\text{час} / 2,248 \text{ т/час} = 1,11 \text{ м}^3/\text{т},$$

т.е. выброс оксидов азота снизится на:

$$22,198 \text{ м}^3/\text{т} - 1,11 \text{ м}^3/\text{т} = 21,09 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Годовой объем выбросов оксидов азота составит:

$$17800 \text{ т} \cdot 1,11 \text{ м}^3/\text{т} = 19758 \text{ м}^3 \text{ или } 40,57 \text{ т}.$$

Размер платежей за выбросы в атмосферу загрязняющих веществ стационарными источниками загрязнения рассчитывается по формуле [1, 4]:

$$\dot{P} = \sum_{Li} M_{Li} \cdot N_{Li} \cdot I \cdot E_{i\text{atm}} \cdot E_{\delta}, \quad (7)$$

где  $\dot{P}$  – сумма платежей за выбросы загрязняющих веществ стационарными источниками в пределах лимита, грн.;

$M_{Li}$  – масса выбросов загрязняющих веществ в пределах лимита, т;

$N_{Li}$  – базовый норматив сбора за 1 т загрязняющих веществ (с учетом коэффициента 2,373), грн.;

$I = 1,044$  – индекс инфляции;

$K_{\text{нас}} = 1,35$  – коэффициент, который учитывает численность жителей населенного пункта;

$K_{\phi} = 1,25$  – коэффициент, который учитывает народнохозяйственное значение населенного пункта.

Расчет суммы годовых платежей за выбросы загрязняющих веществ приведен в табл.2.

Согласно данным табл.2 сумма годовых платежей за выбросы загрязняющих веществ стационарными источниками загрязнения производства неконцентрированной азотной кислоты составила 13570,59 грн/год, т.е. уменьшилась на 257847,84 грн/год.

Сумма снижения себестоимости 1 т производства азотной кислоты за счет уменьшения экологических платежей составила:

$$257847,84 / 17800 = 14,49 \text{ грн/т.}$$

Таблица 2 – Расчет платежей за выбросы загрязняющих веществ

Наименование загрязняющих веществ	Масса выбросов веществ в пределах лимита, т		Базовый норматив сбора загрязняющих веществ, грн./т	Корректирующий коэффициент $I \cdot K_{\text{нас}} \cdot K_{\phi}$	Сумма платежей	
					до очистки	с каталитической очисткой
Оксиды азота	811,42	40,57	189,84	1,762	271418,43	13570,59

**Выводы.** 1. Рассчитан материальный баланс каталитического реактора, на основании которого рассчитано снижение массы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, что составляет 21,09 м<sup>3</sup>/т произведенной азотной кислоты.

2. За счет снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу экологические платежи снизились на 257847,84 грн/год.

3. Себестоимость 1 т произведенной азотной кислоты снизилась на 14,49 грн/т.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Запольський А.К. Основи екології / А.К.Запольський, А.І.Салюк. – К.: Вища школа, 2001. – 358с.
2. Биков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С.Биков, В.С.Сафронов. – М: Химия, 1999. – 472с.
3. Митрос Ю.Ш. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств / Митрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. – Новосибирск: Наука, 1991. – 224с.
4. Глушкова В.Г. Экономика природопользования / В.Г.Глушкова, С.В.Макар. – М: Гардарики, 2003. – 448с.