

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. БІОТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 548.736:546.562:541.49

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент
БРЕЖЕ А.Р., студент

Днепродзержинский государственный технический университет

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II)
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Введение. Получены комплексные соединения меди (II) с алифатическими аминами в неводных растворителях [1]. Комплексы изучены методами электронной и ИК-спектроскопии, установлен их состав. Изучение термической устойчивости комплексных соединений меди (II) с алифатическими аминами даст дополнительные сведения о строении полученных соединений.

Постановка задачи. Термическое разложение комплексных соединений меди (II) с аминами связано с расщеплением координационной связи металл-лиганд, а поэтому температуры разложения могут быть использованы для характеристики прочности этой связи и факторов, влияющих на величину энергии связи.

На величину температур разложения комплексов оказывают влияние природа лиганда, комплексообразователя, электроотрицательность и поляризующие свойства последнего [2], стерические эффекты и природа катионов металла [3].

Синтезированы комплексы хлорида и нитрата меди (II) с алифатическими аминами, пиридином и его замещенными из этилового спирта сливанием растворов меди (II) и лигандов в молекулярных соотношениях 1:2.

Задачей данной работы является определение состава и предполагаемого строения полученных комплексных соединений меди (II) с алифатическими аминами.

Результаты работы. Содержание азота определяли методом Кьюльдаля и Дюма [4], углерода и водорода – полумикрометодами [5], хлора при сжигании – по Шенигеру [6]. В табл.1 представлены результаты элементарного анализа полученных соединений.

Таблица 1 – Результаты элементарного анализа комплексных соединений хлорида меди (II) с алифатическими аминами

Комплекс	N		C		Cl		H	
	теор	эксп	теор	эксп	теор	эксп	теор	эксп
$\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	8,03	8,25	48,21	48,03	20,33	22,12	5,16	5,43
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]_2$	5,29	5,46	63,57	63,24	13,4	13,02	5,67	5,07
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}]_2$	3,95	3,52	71,12	69,95	9,99	9,44	5,92	5,34
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_2$	9,98	9,48	34,25	34,02	25,27	25,13	7,84	7,42
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2$	9,97	9,65	34,23	34,63	25,26	25,17	7,84	7,56
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$	7,13	7,25	48,91	48,72	18,04	18,31	9,67	9,52
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]_2$	5,54	5,14	57,08	57,42	14,03	14,52	10,69	10,29
$\text{CuCl}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]$	6,24	6,37	53,49	53,61	15,79	15,49	10,24	10,05
$\text{CuCl}_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}_2)_2$	11,27	11,35	28,99	28,75	28,57	28,34	5,63	5,21
$\text{CuCl}_2[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3]_2$	6,86	6,49	52,93	52,44	17,36	17,01	7,34	7,65
$\text{CuCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]$	9,07	9,57	38,93	38,77	22,98	22,08	8,43	8,02
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$	9,97	9,65	34,23	34,13	25,26	25,41	7,84	7,65
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2$	8,31	8,13	42,79	42,21	21,05	21,14	8,9	8,15
$\text{CuCl}_2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2$	6,92	6,72	53,43	53,62	17,52	17,48	6,43	6,25

Термогравиметрическим методом на дериватографе Паулик-Эрдей были исследованы комплексы CuCl_2L_2 и CuCl_2L , где L – моно-, ди- и тризамещенные алифатиче-

ские амины. Скорость нагревания составляла 5 град/мин, образцы нагревали до 1000°C. Платиновые «тарелочки», позволяющие наносить вещество тонким слоем, облегчая диффузию газообразных продуктов разложения через слой исследуемого вещества [6], использовали в качестве держателей образца. Навески веществ не превышали 200 мг. В качестве эталона применяли Al_2O_3 особой чистоты, прокаленный при 1000°C. Атмосфера – воздух.

На рис.1-9 представлены дериватограммы комплексов хлорида меди (II) с алифатическими аминами.

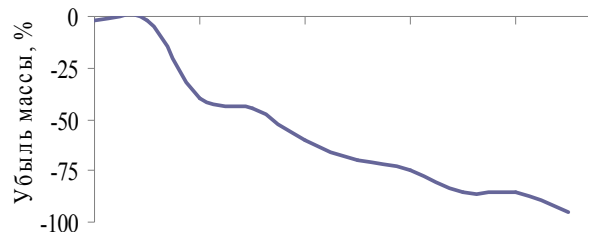
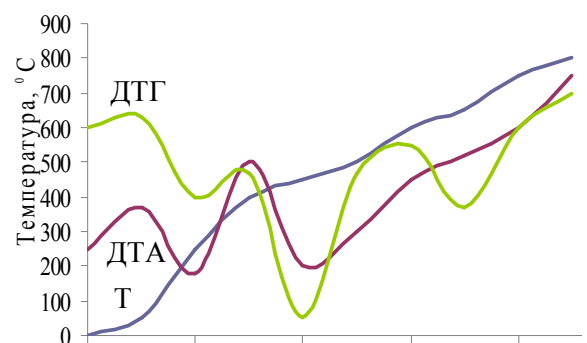
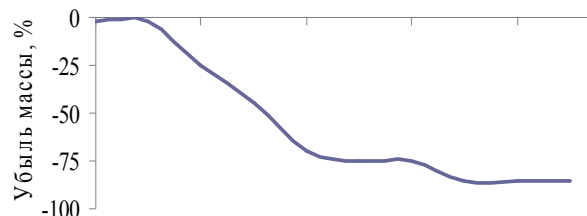
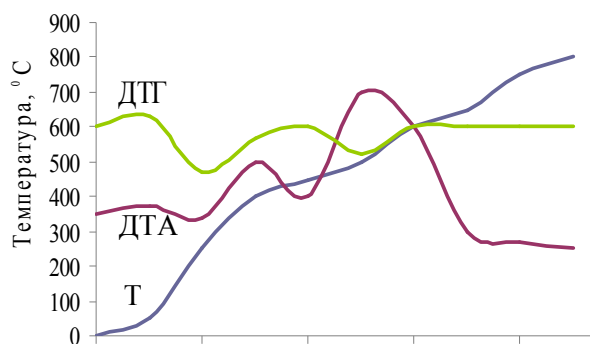


Рисунок 1 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$

Рисунок 2 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$

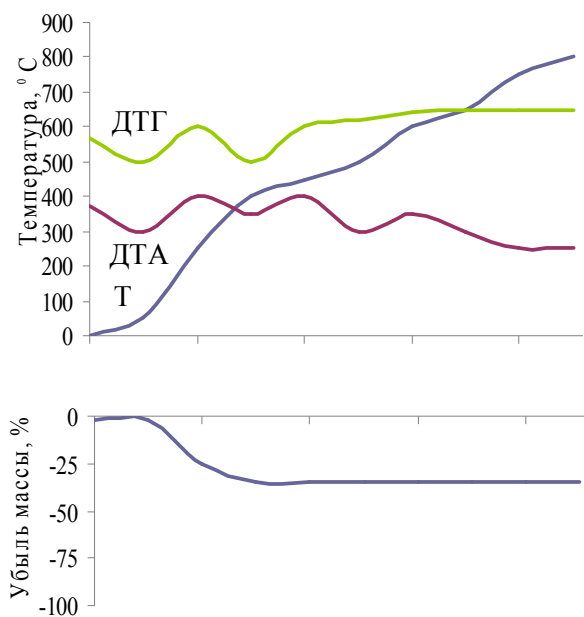


Рисунок 3 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2$

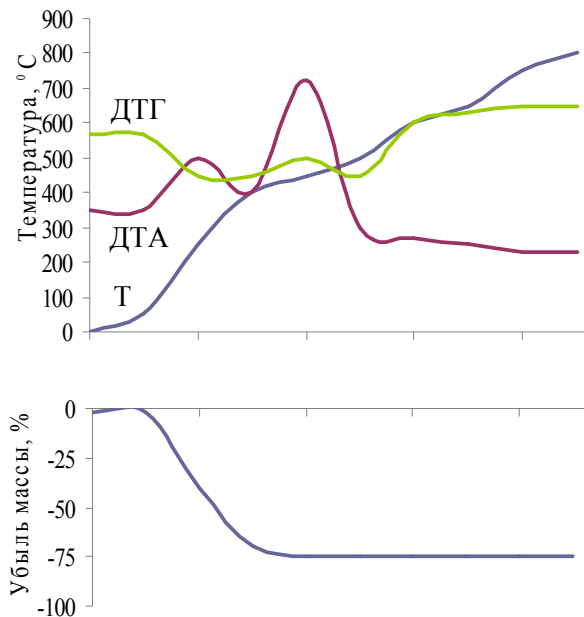
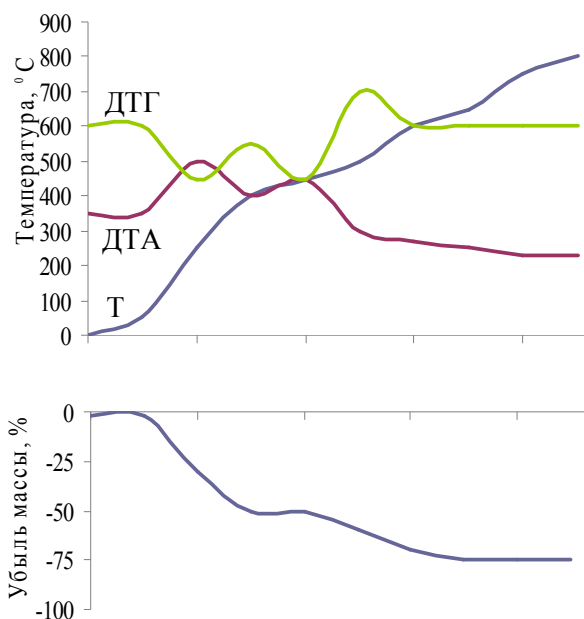
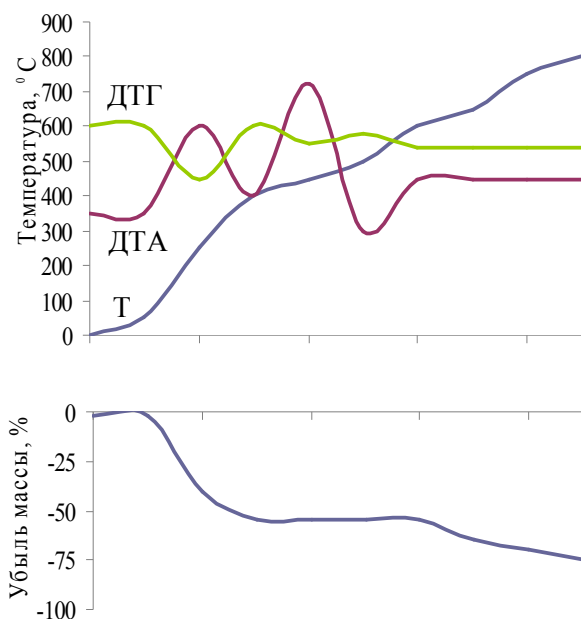
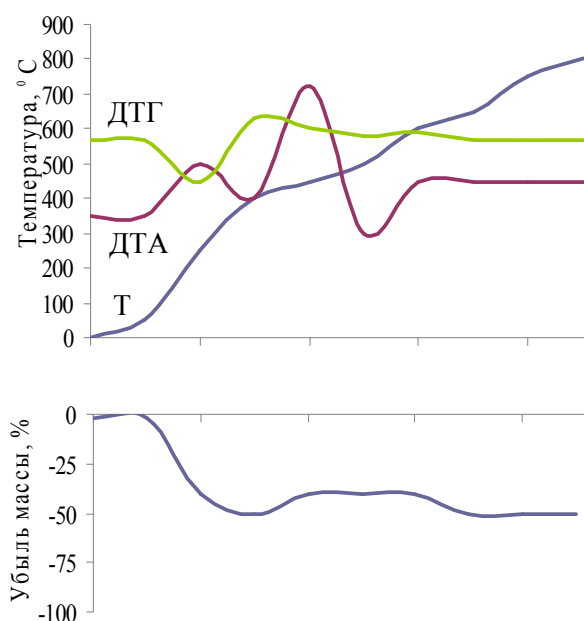
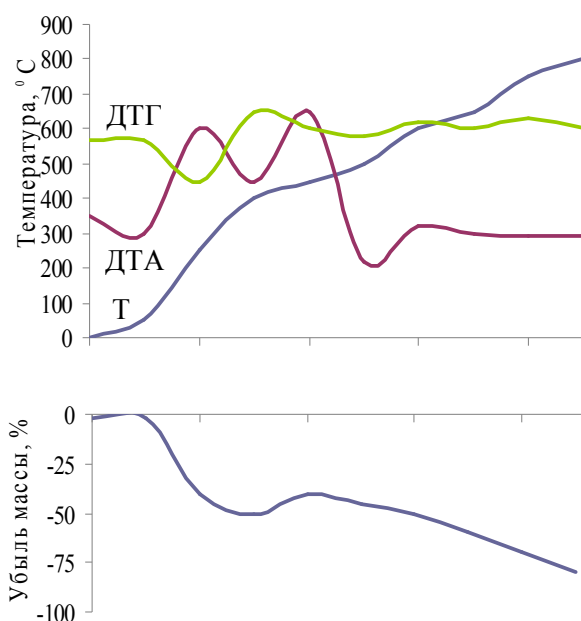
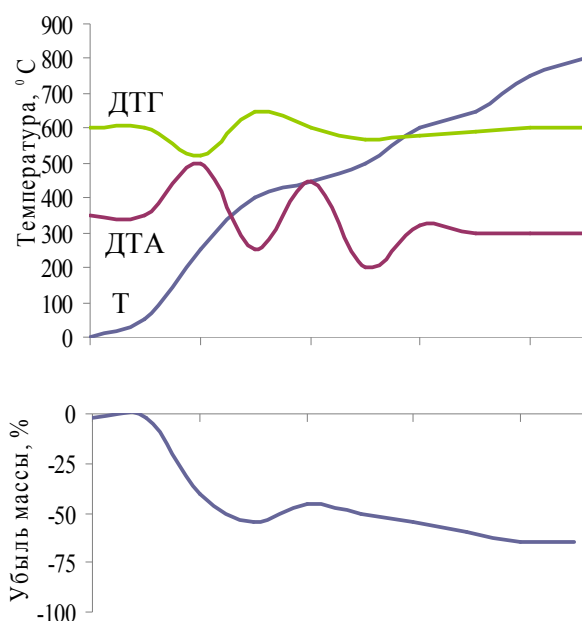


Рисунок 4 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$

Рисунок 5 – Дериwатограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ Рисунок 6 – Дериwатограмма комплекса $\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ Рисунок 7 – Дериwатограмма комплекса $\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$ Рисунок 8 – Дериwатограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$

Данные термогравиметрического анализа кристаллических комплексов, полученные нами, показывают, что при нагревании процесс разрыва координационной связи для первичных и вторичных алифатических аминов происходит ступенчато, а для третичных аминов – в одну ступень. Обнаруженные суммарные термические эффекты согласуются с составом комплексов.

Рисунок 9 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$

В табл.2 приведены теплоты термической диссоциации комплексов хлорида меди с алифатическими аминами, относящиеся к процессам их разложения.

Таблица 2 – Результаты термогравиметрического анализа комплексов хлорида меди (II) с алифатическими аминами

Комплекс	Условия анализа			Убыль массы, %		-ΔH, кДж/моль
	мг	ДТА	ДТГ	найдено	вычислено	
$\text{CuCl}_2[\text{nCH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$	200	1/10	1/5	39,5 47,5	35,0 53,9	129,68
$\text{CuCl}_2(\text{изо-C}_5 \text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$	257	1/5	1/3	14,0 29,4 50,0	14,1	125,84
$\text{CuCl}_2(\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2$	81	1/10	1/5	25,0 50,0	26,1 52,1	134,30
$\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	122	1/10	1/5	34,4 64,8	30,7 61,5	128,94
$\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	89	1/10	1/5	27,0 52,0	22,9 46,0	125,69
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$	200	1/10	1/5	15,0 40,5	17,4 52,2	93,18
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$	159	1/10	1/5	24,1 61,3	27,5 65,8	79,14
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	199	1/10	1/5	58,3	57,9	40,29
$\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$	199	1/10	1/5	50,5	48,0	31,40

Судя по данным теплот термического разложения комплексов меди с третичными аминами и теплот отщепления одного моля лигандов у комплексов меди с первичными аминами, следует отметить, что термическая устойчивость комплексов падает с увеличением пространственных факторов аминов. Это согласуется с устойчивостью комплексов меди (II) с первичными и третичными аминами в растворах. Следует отметить, что температуры разложения комплексов хлорида меди (II) с бензил- и аллилами

несколько выше, чем следовало бы ожидать по их силе оснований в бензиловом спирте, что, по-видимому, связано с существованием определенной доли π – дативного взаимодействия, увеличивающего прочность связи лиганда с металлом. Это согласуется с данными по устойчивости комплексов в бензиловом спирте.

Для комплексов меди (II) с первичными аминами наблюдается корреляция между pK_n комплексов в бензиловом спирте и их теплотами разложения.

Выводы. Термическая диссоциация комплексов меди (II) с первичными аминами, в основном, протекает в две стадии. На первой происходит отщепление одной молекулы лиганда, на второй стадии – второй молекулы. Со вторичными аминами процесс несколько отличается от термического разложения комплексов с первичными аминами. Наблюдается дробное отщепление лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипова-Каратаева И.И. Исследование комплексов в растворах с помощью спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях / Антипова-Каратаева И.И. // В кн.: Современные методы анализа. Методы исследования химического состава и строения вещества. – М.: Наука, 1965. – С.107-122.
2. Сергеева В.Ф. Спектрофотометрическое изучение растворов хлорной меди / Сергеева В.Ф., Дементьев В.С. // Журнал неорганической химии. – 1960. – №7, т.5. – С.1601-1604.
3. Калиниченко Л.Т. Исследование комплексообразования хлорида и нитрата меди (II) с пиридином и его производными: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.01 / Калиниченко Л.Т. – Днепропетровск, 1979. – 227с.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Климова В.А. – М.: Химия, 1975. – 224с.
5. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Гофман Д.И. – М.: Химия, 1966. – 1111с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. Ч. 1 / Шарло Г. – 2-е изд., испрл. и доп. – М.: Химия, 1969. – 667с.

Поступила в редколлегию 05.06.2013.

УДК 681.3:65.014.1

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
РАДЧЕНКО О.С., бакалавр
СТАСЮК Ю.О., бакалавр

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДИКИ ВИДІЛЕННЯ РОСЛИННОГО ФЕРМЕНТУ ПЕРОКСИДАЗИ З МЕТОЮ СТВОРЕННЯ КОНТРОЛЬНО-ВИМІРЮВАЛЬНОГО ПРИЛАДУ (БІОСЕНСОРУ)

Вступ. Відомо, що ферменти – це біологічні каталізатори, що володіють яскраво вираженою здатністю вибірково каталізувати багато хімічних перетворень як в живій клітині, так і поза організмом. Перша згадка про аналітичні пристрої на основі ферментів з'явилася порівняно нещодавно, в 60-х роках нашого століття. Потім у побут увійшло поняття "біосенсиори" або "біочип".

Властивості ферментів давно привертала увагу дослідників, у тому числі і аналітиків, але практичному застосуванню ферментів, наприклад, для аналітичних цілей перешкождали насамперед мала доступність чистих ферментів, нестійкість у часі їх роз-

чинів, неможливість багаторазового використання однієї порції ферменту через складність відділення його від інших компонентів розчину, висока вартість очищених препаратів. Однак вихід з положення незабаром був знайдений, і з'явилася можливість використання каталітичних властивостей ферментів поза живим організмом і можливість збереження цієї здатності протягом тривалого часу практично без зміни. Досягнення в цій області біохімії та ензимології дали початок розвитку нового напрямку – безреагентних методів аналізу, заснованих на використанні різних біохімічних сенсорів в якості діагностикумів.

Біосенсори знаходять все більш широке застосування у промисловості, сільському господарстві, медицині, оскільки дозволяють швидко і якісно аналізувати складні, багатокомпонентні суміші речовин. Розробка біосенсорів – аналітичних пристроїв нового покоління – є одним із перспективних напрямків в області біотехніки [1].

Будь-який біосенсор складається із двох принципових функціональних елементів: біоселектуючої мембрани, що використовує різні біологічні структури, і фізичного перетворювача сигналу (трансд'юсера), що трансформує концентраційний сигнал в електричний. Для зчитування й запису інформації використовують електронні системи посилення й реєстрації сигналу. У якості біоселектуючого матеріалу використовують всі типи біологічних структур: ферменти, антитіла, рецептори, нуклеїнові кислоти й навіть живі клітини. Трансд'юсерами можуть бути електрохімічні перетворювачі (електроди), різного роду оптичні перетворювачі, гравітаційні, калориметричні, резонансні системи. Всі види біоселектуючих елементів можна комбінувати з різними трансд'юсерами. Це створить велику різноманітність різних типів біосенсорів.

Унікальними особливостями біосенсорів, на відміну від хімічних датчиків, є мініатюрність (мікронні розміри), висока здатність здійснювати впізнавання без додаткових витрат енергії (підвищення температури, накладення потенціалу і т.д.), висока чутливість (до 10-18 М) та специфічність, яка визначається використанням біоматеріалу, інтеграція зі схеми обробки сигналу на одному кристалі, малий час відліку та можливість створення мікромультидатчиків [2].

Постановка задачі. Метою даної роботи є виділення ферменту-пероксидази з послідовним порівнянням її активності у різних рослинних об'єктах. У якості дослідних зразків було використано листя моркви, огірка та коріння редьки.

Для виявлення пероксидази в представленій методиці запропоновано використовувати гідрохінон, який під її дією окислюється в хінон.

Хінон з надлишком гідрохінону дає подвійне з'єднання – хінгідрон, що випадає у вигляді темно-фіолетових голок більшої чи меншої довжини. Потемніння розчину гідрохінону і випадання темних голок у присутності водню пероксиду і витяжки з рослинних тканин указує на його окислення пероксидазою.

Для виявлення пероксидази використовують також гваякол, який окислюється пероксидазою в присутності водню пероксиду з утворенням забарвлених сполук.

Гваякол (Guajacolum) – це монометилловий ефір брэнцкатехіпа. Гваякол є головною складовою частиною креозоту, з якого і виходить шляхом повторної фракційної перегонки. Гваякол має вигляд безбарвних або жовтуватих кристалів, що плавляться при температурі 28,5°C, або прозорої маслоподібної рідини ароматичного запаху. Температура кипіння гваякола дорівнює 200-205°C. Він легко розчиняється у спирті, ефірі та жирних оліях.

Матеріали та обладнання для одержання витяжок: 5%-й розчин гідрохінону, 1%-й розчин гваякола, 3%-й розчин пероксиду водню (готуємо з 30%-го пергідролу у день визначення), рослинний матеріал, центрифуга, водяна баня, пробірки, лійки, ступки з товкачем, піпетки, вата, марля.

Приготування ферментативних витяжок:

1. Листя моркви розтираємо у ступці, доливаємо 15 мл води і відстоюємо 5-7 хвилин. Надосадову рідину зливаємо в чисту суху пробірку і використовуємо для дослідів.

2. Листя огірка розтираємо у ступці. Надосадову рідину зливаємо в чисту суху пробірку і використовуємо для аналізу.

3. Для отримання екстракту із коренів редьки взято екстрагент – 10%-й розчин етилового спирту (C_2H_5OH) та наважку коренів редьки.

Наважку подрібнених коренів редьки в кількості 5г розтираємо в ступці з екстрагентом – 10%-м розчином C_2H_5OH (в якості екстрагенту також можна було використати і бідистильовану воду), відділяємо екстракт від сировини, розбавляємо до 50 мл та настоюємо протягом 30 хв.

Для отримання соку із коренів редьки взято подрібнені корені редьки і марля, складена вчетверо. Сік було віджато вручну, шляхом віджимання марлі, в яку загорнуто подрібнені корені редьки. Сік має коричневий колір та специфічний запах.

Дослід № 1. У дві пробірки вносили по 2 мл підготовленої витяжки. В одній пробірці витяжку кип'ятили, а потім охолоджували до кімнатної температури. Третю пробірку заповнювали 2 мл води (контроль).

До кожної пробірки доливали 1 мл гідрохінону і по 3 краплі перексиду водню. Вміст пробірок перемішували і відправляли до водяної бані, витримуючи вміст при температурі 30°C.

Дослід № 2. Готували, як описано вище. У кожен пробірку доливали по 1 мл 1%-го розчину гваякола і по 3 краплі перексиду водню. Пробірки струшували з метою перемішування вмісту і нагрівали на водяній бані до температури 30°C.

Дослід № 3. Це дослідження полягало в приготуванні підложки для іммобілізації екстракту та соку із коренів редьки. У досліді було використано метод іммобілізації – включення в гель. Суть цього методу полягає у включенні ферментів в гель плівки альбуміну, желатину, колагену, агар-агару та гідроксиду алюмінію. В якості оптимального засобу іммобілізації було використано желатин, який є легко доступним і дешевим. Потім плівка прикріплюється до поверхні електроду.

Для приготування підложки було взято наважку желатину 3 г, яку засипано в колбу. В колбу вносили 100 мл дистильованої води, з наступним нагріванням та перемішуванням до повного розчинення желатину. Готовий розчин іммобілізатору охолоджували до температури 30°C, розподіляючи його на 2 скляночки, в яких відбувається іммобілізація. В першу скляночку вносили 1 мл екстракту із коренів редьки, а в другу – 1 мл соку із коренів редьки, перемішуючи вміст обох скляночок з наступним охолодженням до утворення гелю.

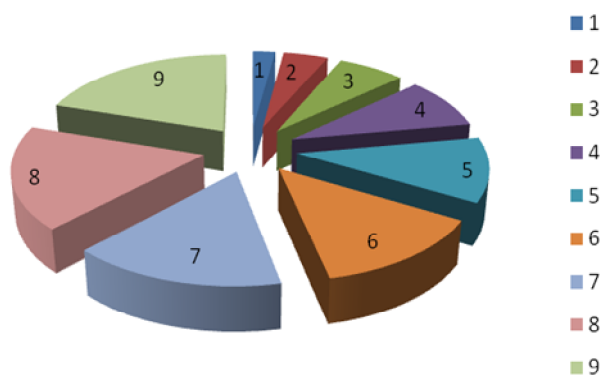
Дослід № 4. Виготовлення біосенсора на основі скляного електроду рН-метру.

За основу біосенсора взято звичайний скляний електрод. Принцип дії скляного електроду заснований на тому, що між тонкою скляною стінкою і водним розчином виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від концентрації водневих іонів розчину. На скляний електрод і наносили гель з іммобілізованим ферментом. Спочатку був нанесений гель з іммобілізованим екстрактом, а потім – з іммобілізованим соком редьки [3].

Результати роботи. На базі проведених дослідів було виконано вимірювання пероксидазної активності у листі моркви та огірка, результати яких відображено у вигляді діаграм на рис.1 та 2 відповідно.

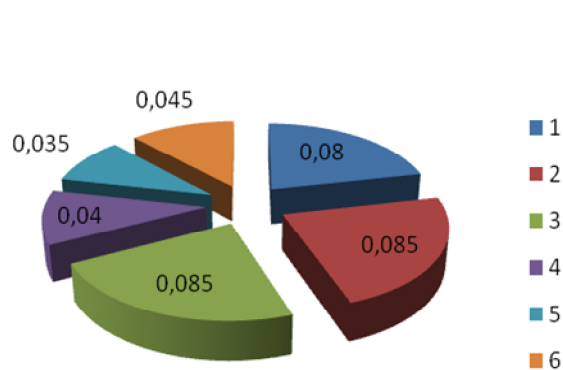
Порівнюючи результати вимірів пероксидазної активності (рис.1, 2), встановлено, що більш високий рівень ферментативної активності спостерігається у листя стійких сортів моркви. Коефіцієнт кореляції в даному випадку становить 0,88.

Аналіз значень базового рівня пероксидазної активності у листі огірка показав наявність позитивної кореляції між стійкістю і ферментативною активністю. Коефіцієнт кореляції в даному випадку дорівнює 0,86.



1 – Червоний велетень – 0,4; 2 – Шантане – 0,37;
3 – Московська зимова – 0,25;
4 – Королева осені – 0,31;
5 – Лосінострівська – 0,23; 6 – Павліна – 0,28;
7 – Левоніха – 0,22; 8 – Карпена – 0,15;
9 – Амстердамська – 0,18

Рисунок 1 – Розподіл пероксидазної активності у листі моркви відносно популярних сортів, нмоль/мг ферменту за хвилину



1 – Верасень – 0,08; 2 – Вяселка – 0,085;
3 – Зарниця – 0,085; 4 – Світанок – 0,04;
5 – Корал – 0,035; 6 – Янус – 0,045

Рисунок 2 – Розподіл пероксидазної активності у листі огірка відносно популярних сортів, нмоль/мг ферменту за хвилину

Результати вимірювань (дослід №3 та №4) чутливості біосенсора з іммобілізованим екстрактом наведено в табл.1 та на рис.3.

Таблиця 1 – Значення рН при взаємодії біосенсора з іммобілізованим соком редьки з розчинами H_2O_2

Концентрація H_2O_2 , г/мл $\cdot 10^{-3}$	рН
30	7,5
3	7,7
0,3	7,8
0,03	7,9
0,003	8,1

З табл.1 видно, що біосенсор з іммобілізованим соком досить чутливий до малих концентрацій перекису водню, що свідчить про його високу активність.

Було проведено додаткові контрольні заміри і створено біосенсори з більшим вмістом іммобілізованого матеріалу.

З рис.3 видно, що біосенсор на основі іммобілізованого соку редьки виявився більш чутливим до малих концентрацій H_2O_2 , ніж біосенсор на основі іммобілізованого екстракту.

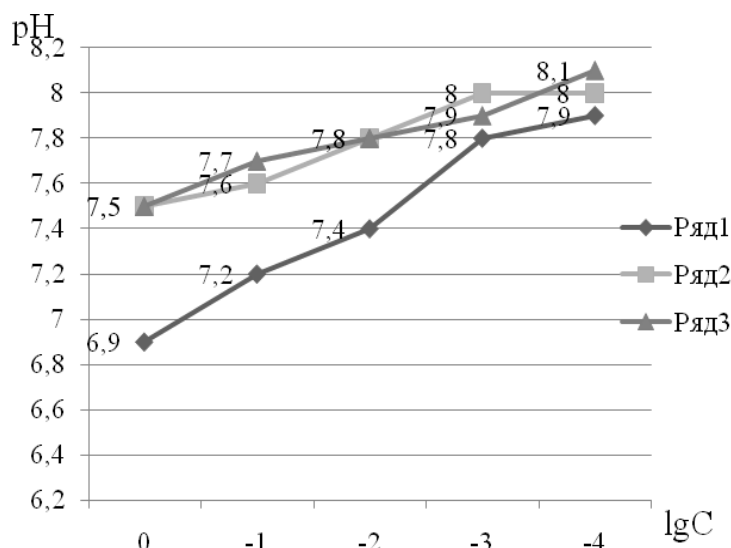
Для контрольних біосенсорів було взято по 3 мл соку редьки та екстракту. Для контрольного заміру був узятий нерозбавлений розчин аптечного перекису водню концентрацією 0,03 г/мл, рН = 6,2.

Було отримано наступні результати:

- біосенсор з іммобілізованим екстрактом – рН = 6,6;
- біосенсор з іммобілізованим соком редьки – рН = 6,7.

Висновки. Показано актуальність використання чутливих біосенсорів на основі рослинних ферментів як одного з найефективніших контрольно-вимірювальних приладів ферментативної активності.

За допомогою розробленого біосенсора на основі скляного електроду рН метру з



- Ряд 1 – залежність рН водню пероксиду від його концентрації;
 Ряд 2 – значення рН після занурення в розчини водню біосенсора з іммобілізованим екстрактом;
 Ряд 3 – значення рН після занурення в розчини водню біосенсора з іммобілізованим соком редьки

Рисунок 3 – Результати досліджень залежності концентрації водневих іонів до і після контакту з біосенсорами

іммобілізованим ферментом визначено пероксидазну активність в листі моркви і огірка, яка впливає на термін зберігання та реалізації зазначених овочів. Найбільш оптимальним для сільськогосподарського вирощування визначено такі сорти моркви як Червоний Велетень та Шантане, тому що пероксидазна активність для цих сортів становить 0,4 та 0,37 нмоль/мг відповідно.

Найбільш цінним з аграрної точки зору є сорти Веселка та Зарниця, тому що величина пероксидазної активності для них становить 0,085 нмоль/мг, що удвічі є більшою, ніж у сортів Корал, Янус та Світанок.

Розроблено та досліджено власноруч підложку для іммобілізації з екстракту та соку редьки шляхом включення в гель. Встановлено, що розроблений біосенсор на основі іммобілізованого соку редьки є більш чутливим щодо визначення пероксидазної активності в сільськогосподарських культурах, ніж з іммобілізованим екстрактом. Оптимальним значенням рН для цих визначень можна вважати межу 6,6-6,7.

Зроблено висновок про доцільність масового вирощування тих сортів рослин, котрі володіють найбільшою пероксидазною активністю.

У біосенсорних пристроях пероксидаза редьки зберігає свої переваги, бо є компонентом сполучених ферментних систем і може використовуватися у якості мітки біорозпізнавального елемента.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреева В.А. Фермент пероксидаза: участие в защитном механизме растений / В.А.Андреева. – М.: Наука, 1988. – 128с.
2. Будников Г.К. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроелектродами / Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. – М.: Наука, 1994. – 238с.
3. Биосенсоры: основы и приложения / [под ред. Э.Тернера и др.]. – М.: Мир, 1992. – 614с.

Надійшла до редколегії 19.11.2013.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ТА МОЖЛИВОСТЕЙ ВИКОРИСТАННЯ АНТРАХІНОНОВИХ ПОХІДНИХ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Вступ. Україна є багатим і невичерпним джерелом різноманітної лікарської рослинної сировини, яка стала основою для розвитку народної медицини. Світ рослин – найбільше диво природи, царство краси. До того ж, вони застосовуються як лікувальні та профілактично-оздоровчі засоби, що обумовлено наявністю в них комплексу біологічно активних (алкалоїдів, сапонінів, глікозидів, фітонцидів, вітамінів та ін.) і баластних (таких, що вважаються неактивними) речовин. Багато лікарських препаратів мають ряд обмежень у застосуванні через свою високу токсичність. Це зумовлює пошук достатньо ефективних та менш токсичних ліків, якими фахівці вважають фітопрепарати. Причому кожна рослина містить комплекс біологічно активних речовин у збалансованому природному вигляді, тому фітозасоби виявляють широкий спектр фармакологічної активності. Встановлено, що найбільший лікувальний ефект забезпечують натуральні комплекси біологічно активних сполук, і навіть окремі супутні та баластні компоненти не є індиферентними [1, 2].

Антрахінонові похідні природного походження з давніх часів широко використовуються як барвники (марена красильна, хна, кармін, кошениль). З розвитком синтетичної хімії їх використання значно скоротилось, тільки деякі з них продовжують використовувати у невеликих кількостях у харчовій та косметичній промисловості. Добре відомі і широко застосовуються антрахінонові похідні у медицині як послаблюючі препарати (олександрійський лист, крушина, ревінь). Встановлено, що антрахінони суттєво впливають на роботу багатьох ферментів, стимулюючи або пригнічуючи їх дію. Росте кількість досліджень біологічної активності цих сполук і повідомлень про їх протівірусну, антибактеріальну і фунгіцидну активність, протизапальну, нефролітичну та протипухлинну дії.

Одним із важливих завдань сучасної біотехнології і біофармації є пошук способів виробництва фармацевтичної продукції з найменшим шкідливим ефектом на живий організм при достатній ефективності її дії. Природні антрахінони обумовлюють фармакологічну активність багатьох лікарських фітозасобів та лікарської рослинної сировини (кора крушини вільховидної, лист касії гостролистої, коріння ревеню тангутського, лист алое, корінь щавлю кінського) [3].

Рослини, що містять антраценові похідні, виявляють широкий спектр біологічної активності. У даний час відомо більше 50 фітопрепаратів, до складу яких входять природні антрахінони. Тому вивчення біологічної активності антрахінонових похідних природного походження є актуальним.

Постановка задачі. Дослідження спрямовані на вивчення особливостей виділення біологічно активних речовин з лікарської рослинної сировини, що містить антрахінони, отримання рослинних екстрактів різними способами, розробку методики отримання екстрактів з найвищою активністю компонентів.

Предмет дослідження – кількість водної настоянки та її концентрація, при якій відбувається повне знищення патогенної мікрофлори.

Об'єкт дослідження – лікарська рослинна сировина: трава звіробою (*Hyperici herba*), кора крушини (*Frangulae cortex*), листя касії гостролистої (*Cassia acutifolia*).

Сутність розробки проведення експериментів полягає в наступному:

- перевірі біологічної активності водних настоянок з рослинної сировини проти патогенної мікрофлори на прикладі джерельної води;
- підборі найбільш ефективної методики приготування настоянок;
- варіюванні кількості джерельної води та настоянки у різних співвідношеннях (9:1, 8:2, 7:3, 6:4);
- визначенні рослини, яка краще пригнічує розвиток мікроорганізмів.

Для приготування настоянок у роботі було використано:

- 1) методику Державної Фармакопеї України (ДФУ);
- 2) інструкцію, наведену на упаковці сировини.

За першою методикою 1,5 г трави звіробою заливали водою 200 мл кімнатної температури, протягом 15 хв. настоювали на киплячій водяній бані та охолоджували впродовж 45 хв. Потім проціджували розчин через фільтрувальний папір, віджимали сировину та доводили об'єм отриманого вилучення до 200 мл [4].

Друга методика аналогічна першій, відмінність полягає лише у збільшенні часу настоювання до 30 хв.

Біологічну активність водних настоянок з лікарських рослин досліджували за допомогою методу Коха. Відповідно до нього готували серію десятикратних розведень 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , попередньо готуючи розчини, що досліджуються, таким чином: за допомогою мірного циліндру відміряли обсяг джерельної води та настоянок у таких співвідношеннях відповідно 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 мл і змішували між собою. За допомогою стерильної піпетки відбирали приготований розчин певного співвідношення у кількості 1 мл і переносили у пробірку з 9 мл стерильної води – це перше розведення, тобто 10^{-1} . Отримане розведення ретельно перемішували новою стерильною піпеткою, вбираючи в піпетку й випускаючи з неї отриманий розчин. Цю процедуру виконували 3-5 разів, потім цією ж піпеткою відбирали 1 мл отриманого розчину і переносили в наступну пробірку – отримали друге розведення (10^{-2}). У такий же спосіб готували наступні розведення.

Висів проводили поверхневим способом на поживне середовище – агар поживний. Його готували шляхом розчинення 3,5 г порошку в 100 мл дистильованої води, кип'ятили протягом 1-2 хв., охолодженим розливали в ряд стерильних чашок Петрі у полум'ї палаючого факела. Чашки залишали на горизонтальній поверхні до повного охолодження середовища. Потім на його поверхню стерильною піпеткою вносили по 0,1 мл розчину з відповідного розведення і розподіляли стерильним шпателем Дригальського по поверхні середовища. Висіви проводили із трьох останніх розведень (10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4}). Після посіву чашки Петрі утримували у термостаті при температурі 37°C кришками вниз [5].

Підрахунок колоній, що проросли, проводили через 48 годин інкубування.

Результати роботи. Через 48 годин після обробки чашок Петрі певними співвідношеннями настоянок і джерельної води шляхом підрахунку встановлено, що настоянка з трави звіробою є найкращою для пригнічення патогенної мікрофлори джерельної води. Інші лікарські рослини також виявляють антибіотичні властивості, але у меншому ступені. Отримані цифрові значення кількісного обліку мікроорганізмів з урахуванням різних методик приготування настоянок з лікарських рослин, наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Результати кількісного обліку мікроорганізмів

Методика приготування	V джерельної води, мл	V настоянки, мл	Середнє значення колоній мікроорганізмів, що вирости на чашці Петрі			КУО/мл		
			10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
1. Вода джерельна								
–	–	–	300	285	250	30	2,85	0,25
2. Звіробій (<i>Hyperici herba</i>)								
Фармакопея	9	1	253	230	214	25,3	2,3	0,214
Інструкція	9	1	280	254	235	28	2,54	0,235
Фармакопея	8	2	200	185	162	20	1,85	0,162
Інструкція	8	2	250	232	211	25	2,32	0,211
Фармакопея	7	3	155	130	112	15,5	1,3	0,112
Інструкція	7	3	191	186	164	19,1	1,86	0,164
Фармакопея	6	4	100	83	50	10	0,83	0,05
Інструкція	6	4	130	105	82	13	1,05	0,082
3. Кора крушини (<i>Frangulae cortex</i>)								
Фармакопея	9	1	285	260	238	28,5	2,6	0,238
Інструкція	9	1	290	274	245	29	2,74	0,245
Фармакопея	8	2	230	192	167	23	1,92	0,167
Інструкція	8	2	267	245	215	26,7	2,45	0,215
Фармакопея	7	3	185	150	136	18,5	1,5	0,136
Інструкція	7	3	220	195	155	22	1,95	0,155
Фармакопея	6	4	140	123	90	14	1,23	0,09
Інструкція	6	4	167	135	100	16,7	1,35	0,1
4. Листя касії гостролистої (<i>Cassia acutifolia</i>)								
Фармакопея	9	1	287	255	246	28,7	2,55	0,246
Інструкція	9	1	293	261	253	29,3	2,61	0,253
Фармакопея	8	2	240	197	170	24	1,97	0,17
Інструкція	8	2	260	232	211	26	2,32	0,211
Фармакопея	7	3	193	155	140	19,3	1,55	0,14
Інструкція	7	3	200	178	152	20	1,78	0,152
Фармакопея	6	4	150	135	93	15	1,35	0,093
Інструкція	6	4	175	150	104	17,5	1,5	0,104

Результати залежності отриманих значень кількості колоній мікроорганізмів від об'єму настоянки з лікарської рослинної сировини, приготованої за двома методиками, наведено на рис. 1, 2.

Графіки свідчать, що приготовані згідно з інструкцією до застосування настоянки гірше пригнічують розвиток мікроорганізмів, ніж за Фармакопейною методикою приготування.

Висновки. Встановлено, що настоянка з трави звіробою приготована за методикою, наведеною в ДФУ, у кількості 4 мл в розведенні 10^{-4} , найкраще пригнічує розвиток патогенної мікрофлори у джерельній воді (кількість колоній мікроорганізмів до внесення настоянки дорівнює 250, а після – 50). Методика згідно з інструкцією до за-

стосування є гіршою, але також ефект пригнічення відбувається (82 колонії мікроорганізмів). Настоянки з інших рослин – листя касії та кори крушини – проявляють незначну

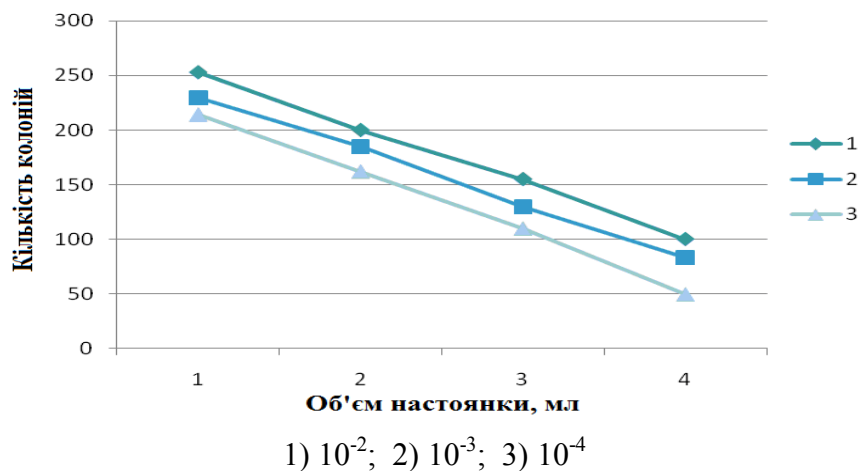


Рисунок 1 – Вплив об'єму настоянки, приготованої за методикою Державної Фармакопеї України (ДФУ), на кількість колоній мікроорганізмів

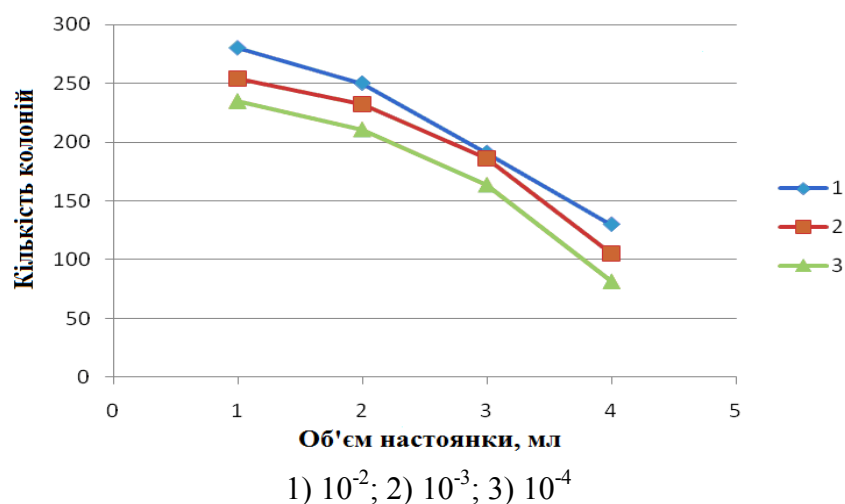


Рисунок 2 – Вплив об'єму настоянки, приготованої згідно з інструкцією до застосування, на кількість колоній мікроорганізмів

активність у порівнянні зі звіробоем.

Результати досліджень можуть бути використані при розробці нових технологій виготовлення профілактичної і косметичної продукції природного походження без використання коштовного обладнання і токсичних реагентів. Лікарські рослини, що містять антрахінонові похідні, – джерело дешевої та ефективної сировини для використання їх як консервуючих агентів у харчовій промисловості, косметології та фармакології. До того ж, в рослинних екстрактах антрахінонові похідні містяться у збалансованому, незруйнованому природному вигляді разом з іншими біологічно активними речовинами, що справляє комплексну лікувальну дію на живий організм. Враховуючи сучасні біофармацевтичні дослідження щодо створення фармацевтичної продукції якісно нового рівня, перспективним є використання отриманих екстрактів для розробки технологій виготовлення більш ефективних і менш токсичних лікарських форм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальов В.М. Фармакогнозія з основами біохімії рослин: підруч. для студ. вищ. фармацевц. навч. закл. та фармацевц. факультетів вищих мед. навч. закл. III-IV рівнів акред. / Ковальов В.М., Павлін О.І., Ісакова Т.І. – 2-е вид. – Х.: Вид-во НФаУ МТК-книга, 2004. – 704с.
2. Кобзар А.Я. Фармакогнозія в медицині: навч. посіб. / Кобзар А.Я. – К.: Медицина, 2007. – 544с.
3. Биофармация: учебник / [Тихонов А.И., Ярных Т.Г., Бездетко Н.В., Азаренко Ю.Н.]; под ред. Тихонова А.И. – Х.: Изд-во НФаУ, 2003. – 240с.
4. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 1-е вид., доповн. 3. – Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2009. – 280с.
5. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни „Загальна біотехнологія” для студентів всіх форм навчання напряму 6.051401 „Промислова біотехнологія” / [укл.: Філімоненко О.Ю., Філімоненко Д.В.] – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2010. – 54с.

Надійшла до редколегії 19.12.2013.

УДК 664.66.019

ГУЛЯЄВ В. М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
КРЮКОВСЬКА О.А., к.т.н., доцент
ПЕРЕЛАДОВА С.В, магістр,
ХОМИЧ Н.О., магістр

Дніпродзержинський державний технічний університет

МІКРОБІОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЛІБА

Вступ. При зберіганні хліба можуть протікати негативні мікробіологічні процеси, що призводять до помітного погіршення якості продукції. Хвороби хліба викликаються розвитком в ньому деяких мікроорганізмів. Найбільш часто зустрічається картопляна хвороба хліба і пліснявіння. Дуже рідко хліб вражають також збудники крейдяної хвороби і почервоніння м'якушки. Всі види хвороб роблять хліб непридатним до вживання.

Картопляна хвороба викликається розвитком у хлібі спороносних бактерій – картопляною (*Bac. mesentericus*) або сінною паличками (*Bac. subtilis*). Для розмноження картопляної палички оптимальними є температура 37-40°C і слабкокисло або лужна реакція середовища. Хліб хворіє картопляною хворобою тільки при сильній зараженості борошна бактеріальними спорами, а також за умов, що сприяють розвитку хвороби: висока вологість і низька кислотність виробу, тривале зберігання його в теплом приміщенні.

Крейдяна хвороба викликається особливими дріжджоподібними грибами роду *Endomyces*, які потрапляють в хліб з борошном. В результаті їх розвитку на кірці і в м'якушці хліба утворюються білі сухі плями, що нагадують крейду. Ця хвороба зустрічається дуже рідко, для здоров'я людини вона не небезпечна, проте хворий нею хліб непридатний для вживання.

Пліснявіння хліба виникає при тривалому зберіганні хліба та викликається в основному міцеліальними грибами родів *Aspergillus*, *Penicillium* і *Mucor*. Воно відбувається в результаті потрапляння спор цвілі з навколишнього середовища на випечений хліб. Оптимальні умови для розвитку цвілі – температура 25-35°C і відносна вологість

повітря 70-80%. Цвілеві гриби спочатку вражають скоринку хліба, а потім і м'якушку. Ферменти цвілі розкладають м'якушку хліба, псують його смак і запах.

Постановка задачі. Питання дослідження мікробіологічного псування хліба, спричиненого різними мікроорганізмами, і питання пошуку шляхів боротьби з цим явищем не втрачають своєї актуальності. Основними задачами є визначення терміну придатності та дослідження мікробіологічної безпеки готового хліба. Дане дослідження проводиться з метою пошуку методів боротьби з мікробіологічним псуванням хліба та подовження його терміну придатності та реалізації.

При боротьбі з мікробіологічним псуванням хліба в основу експериментальних досліджень покладена проблема виявлення різноманітних збудників або патогенних мікроорганізмів та їх кількості у хлібі. Для оптимізації вирішення цієї проблеми запропоновано проводити дослідження за наступними методами:

- мікробіологічні дослідження (дослідження різних зразків хліба за мікробіологічними показниками шляхом висіву збережених зразків на селективні середовища – Чапека, Сабуро);
- виявлення і обґрунтування небезпечного терміну зберігання або реалізації різних зразків хліба;
- оцінка якісних характеристик хліба за фізико-хімічними властивостями.

Результати роботи. Для проведення бактеріологічних досліджень було обрано 3 зразки хліба:

- № 1: білий хліб, виготовлений з пшеничного борошна на дріжджах;
- № 2: чорний хліб з житнього та пшеничного борошна на дріжджах;
- № 3: чорний житній солодовий хліб.

Для виявлення мікробіологічної небезпеки вживання зразків хліба застосовують бактеріологічний метод дослідження, за допомогою якого можна визначити вид мікроорганізму і його кількість в даному виробі.

1. Спочатку готується рідке поживне середовище. На вагах відміряють 2 г поживного бульйону і розводять їх в 100 мл дистильованої води. Все це добре перемішують і нагрівають на електричній печі до кипіння, після чого кип'ятять 2-3 хв. Готове середовище розливають в стерильні пробірки і закривають притертими пробками.

З м'якушки досліджуваного хліба стерильним пінцетом відщипують шматок масою 10-20 г, поміщають його в стерильну колбу з поживним середовищем. Пробірки з культуральною рідиною ставлять у термостат на 2-3 доби і витримують при температурі 37°C 2 доби, а потім при кімнатній температурі ще 1 добу.

Після термостатування на рідкому поживному середовищі спостерігається ріст мікроорганізмів, який супроводжується інтенсивним газоутворенням та інтенсивними ознаками помутніння.

2. Для кількісного підрахунку пророслих мікроорганізмів необхідний висів на тверді поживні середовища. Для їх ідентифікації обираємо селективні середовища: Чапека і Сабуро.

Приготування середовища Чапека: розмішують 3,5 г порошку в 100 мл дистильованої води, кип'ятять до повного розчинення частинок і стерилізують. Це одне з найбільш широко розповсюджених середовищ загального призначення для культивування грибів. На цьому агарі ростуть майже всі сапрофітні аспергілли, утворюючи характерний міцелій і конідії.

Приготування середовища Сабуро: розмішують 3,0 г порошку в 100 мл дистильованої води, кип'ятять до повного розчинення частинок і стерилізують. Це середовище використовують для культивування дріжджових, пліснявих грибів і ацидофільних бактерій.

Методика проведення кількісного підрахунку: з отриманої культуральної рідини

роблять розведення: 1:10, 1:100, 1:1000. Посів здійснюють шляхом внесення в стерильну чашку Петрі суспензії мікроорганізмів з відповідного розведення з подальшим заливанням розплавленого та охолодженого до 45°C агаризованого середовища. Вміст чашки перемішують і дають середовищу застигнути. Посіви ставлять в термостат на 48 год. при температурі 37°C.

По закінченні інкубації проводиться підрахунок колоній, які виросли на чашках Петрі. При підрахунку враховують чашки, на яких виросло не менше 15 колоній.

Кількість колоній утворюючих одиниць (КУО) розраховуємо за формулою

$$M = \frac{a \cdot 10^n}{V} \quad (1)$$

Отримані дані заносимо до табл.1 та 2.

Таблиця 1 – Кількість колоній утворюючих одиниць в різних розведеннях на середовищі Чапека

Коефіцієнт розведення	V, мл	a			M		
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
10 ⁻¹	1	170	160	120	1,7·10 ³	1,6·10 ³	1,2·10 ³
10 ⁻²	1	94	82	69	9,4·10 ³	8,2·10 ³	6,9·10 ³
10 ⁻³	1	45	41	36	4,5·10 ⁴	4·10 ⁴	3,5·10 ⁴
Середньоарифметичне значення					1,87·10 ⁴	1,66·10 ⁴	1,43·10 ⁴

Таблиця 2 – Кількість колоній утворюючих одиниць в різних розведеннях на середовищі Сабуро

Коефіцієнт розведення	V, мл	a			M		
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
10 ⁻¹	1	75	80	95	7,5·10 ²	8·10 ²	9,5·10 ²
10 ⁻²	1	60	65	75	6·10 ³	6,5·10 ³	7,5·10 ³
10 ⁻³	1	40	50	60	4·10 ⁴	5·10 ⁴	6·10 ⁴
Середньоарифметичне значення					1,6·10 ⁴	1,9·10 ⁴	2,3·10 ⁴

3. Після інкубації проводять забарвлення за Грамом. Приготування пофарбованого препарату складається з наступних етапів: приготування мазка, його висушування, фіксація та фарбування.

Для приготування мазка на середину чистого знежиреного предметного скла наносять невелику краплю води і за допомогою бактеріальної петлі поміщають в неї досліджуваний матеріал. Матеріал рівномірно розподіляють на склі таким чином, щоб утворився тонкий мазок круглої або овальної форми площею 1-2 см². Потім препарат висушують або при кімнатній температурі на повітрі, або в струмені теплого повітря високо над полум'ям пальника. Висушений мазок піддають фіксації, внаслідок чого він прикріплюється до скла (фіксується), мікроби інактивуються і стають безпечними, зростає їх сприйнятливність до фарбування. Застосовується фіксація жаром. Після фіксації проводиться забарвлення мазка.

Готовий мазок обробляють генціанвіолетом (1-2 хв.), після чого зливають фарбу і повторно обробляють розчином Люголя (1 хв.). Розчин Люголя знебарвлюють спиртом (1/2-1 хв. – до відходження фіолетових цівок фарби), промивають водою. Потім проводять фарбування фуксином (1-2 хв.) до появи чорного кольору.

Після того, як провели забарвлення по Граму, готовий мазок обробляють емерсійною олією і мікроскопіюють при збільшенні 90х.

Суть методу полягає в тому, що грампозитивні (Γ^+) бактерії утримують комплекс барвник - йод і не знебарвлюються спиртом, грамнегативні (Γ^-) не володіють цією властивістю, тобто знебарвлюються спиртом і дофарбовуються фуксином. В результаті грампозитивні (Γ^+) бактерії набувають фіолетового кольору, грамнегативні (Γ^-) – червоного [1].

Висіви на селективні середовища виявили, що на середовищі Чапека із зразків пшеничного та житньо-пшеничного хліба вирости переважно гриби роду *Aspergillus*. Колонії мають круглу форму з хвилястими краями. Розміри грибів досягають 3,5 см в діаметрі. Колонії з помітними дрібними радіальними борозенками, низькі, оксамитові, з тонким краєм, з численними конідиальними головками. Колонії мають характерний глинисто-коричневий колір.

Із зразка житнього солодового хліба на середовищі Чапека проросли дріжджеподібні колонії роду *Saccharomyces*. Вони мають вигляд круглих з рівними краями колоній, гладкі з випуклим центром, діаметром 2-5 мм, білого або тілесного кольору, маслянистої однорідної консистенції, добре знімаються петлею з поверхні агару.

На середовищі Сабуро із зразків пшеничного та житньо-пшеничного хліба проросли переважно бактерії роду *Bacillus*. Колонії бактерій мають круглу форму з рівними краями, м'які, маслянисті, білого кольору. Вони мають великі розміри – 4-6 мм в діаметрі. Поверхня колоній випукла, блискуча і волога.

Із зразка житнього солодового хліба на середовищі Сабуро проросли дріжджі роду *Saccharomyces*. Колонії круглі з рівними краями, діаметром 2,5-5 мм, гладкі з випуклим центром, жовтувато-білого кольору.

Мікроскопіюванням виявлено, що на середовищі Чапека проросли колонії грибів виду *Asp.fumigatus*, *Asp.flavus* та дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*.

На зразку білого пшеничного хліба виявлено клітини *Asp.fumigatus*. Вони мають овальну форму, розташовані попарно та ланцюжком.

На зразку житньо-пшеничного хліба виявлено гриби виду *Asp.flavus*, які мають овальну або продовгувату форму, розташовані попарно або ланцюжком.

На зразку житнього солодового хліба виявлено клітини *Saccharomyces cerevisiae* круглої або овальної форми, розташовані ланцюжком.

На середовищі Сабуро із зразків житнього солодового та житньо-пшеничного хліба ідентифіковано бактерії виду *Bac.subtilis*. Вони мають пряму паличкподібну форму.

На зразку білого пшеничного хліба виявлено клітини *Saccharomyces cerevisiae* – продовгуваті або овальної форми, розташовані ланцюжком.

4. Однією з важливих фізико-хімічних властивостей готового хліба є кислотність. Вона дозволяє судити про правильність технологічного процесу і якість хліба.

Кислотність хліба виражається в градусах кислотності. Під градусом кислотності розуміють кількість 1 н розчину гідроксиду натрію (калію), необхідну для нейтралізації кислот, що містяться в 100 г хлібної м'якушки.

Визначення кислотності проводять прискореним методом за ГОСТ 5670-96.

Зразки, що складаються з одного цілого виробу, розрізають навпіл по ширині і від однієї половини відрізають шматок масою близько 70 г, у якого зрізані кірка і підкірковий шар загальною товщиною близько 1 см.

25 г подрібненої м'якушки поміщають в суху пляшку (типу молочної) місткістю 500 см³ з добре притертою пробкою. Мірну колбу місткістю 250 см³ наповнюють до мітки водою кімнатної температури.

Близько 1/4 взятої води переливають в пляшку з хлібом, який після цього швидко розтирають дерев'яною лопаткою або скляною паличкою з гумовим наконечником до отримання однорідної маси без помітних грудочок нерозтертого хліба.

До отриманої суміші доливають з мірної колби всю воду, що залишилася. Пляшку закривають пробкою, суміш енергійно струшують протягом 2 хв. і залишають при кімнатній температурі на 10 хв.

Потім суміш знову енергійно струшують протягом 2 хв. і залишають на 8 хв. Після цього відстояний рідкий шар обережно зливають через сито і марлю в суху склянку.

Зі склянки відбирають піпеткою по 50 см³ розчину в дві конічні колби місткістю по 100-150 см³ кожна і титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію з 2-3 краплями фенолфталеїну до отримання слабо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1 хв.

Кислотність в градусах кислотності визначають за формулою

$$x = \frac{V \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot 50 \cdot 10}, \quad (2)$$

де V – об'єм 0,1 н розчину NaOH, см³;

10 – приведення 0,1 н розчину NaOH до 1 н розчину;

100 – коефіцієнт для перерахунку на 100 г продукту;

25 – наважка хліба, г;

250 – об'єм води, взятий для витягу кислот, см³;

50 – об'єм досліджуваного розчину, взятого для титрування, см³.

Кінцевий результат визначення кислотності висловлюють як середнє арифметичне значення з двох визначень, розбіжність між якими допускається не більше 0,3°.

Розрахункові дані занесені до табл.3.

Таблиця 3 – Значення кислотності готового хліба різного зразку

№ зразка	Об'єм 0,1 Н розчину NaOH		Кислотність хліба		Середнє значення кислотності хліба	Норма, не більше
	V_1 , см ³	V_2 , см ³	x_1 , °	x_2 , °	$x_{сер}$, °	x_{max} , °
Зразок № 1	1,45	1,55	2,9	3,1	3,0	2,5-3,5
Зразок № 2	2,25	2,4	4,5	4,8	4,65	11
Зразок № 3	3,45	3,55	6,9	7,1	7,0	11

Кислотність жодного з досліджуваних зразків не перевищує норму. Зміна кислотності в бік збільшення в гігієнічному відношенні є небажаною, так як підвищення вмісту органічних кислот погіршує смакові властивості і знижує харчову цінність хліба.

5. Мікробіологічне псування хліба суттєво зменшує термін зберігання. Тому необхідно дослідити терміни псування хліба та сприятливі для цього умови зберігання.

Строки зберігання хліба обчислюються з часу виходу його з печі. Термін зберігання хліба з житнього і житньо-пшеничного борошна (зразки №№ 2, 3) – 72 год., з пшеничного (зразок № 1) – 48 год. Після цього проявляються ознаки псування – запах, цвіль. Найкраще споживчі властивості хліба зберігаються при температурі 20-25°C і відносній вологості повітря 75%.

Висновки. Отриманні результати свідчать про неякісні характеристики білого пшеничного, чорного житньо-пшеничного та житнього солодового хліба за мікробіологічними властивостями, а також про необхідність збільшення терміну придатності виробів.

Мікроскопіюванням встановлено присутність патогенних організмів роду *Aspergillus* та *Bacillus*, а також присутність хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*.

Фізико-хімічні показники якості досліджуваних зразків хліба відповідають нормам.

Термін придатності запропонованих зразків хліба складає в середньому 2-3 доби, що свідчить про недосконалу рецептуру хліба або неправильну технологію зберігання вихідної сировини.

Рекомендується покращувати рецептуру хліба введенням ферментів та заквасок молочнокислих бактерій для попередження розвитку патогенних мікроорганізмів та збільшення терміну придатності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пирог Т.П. Загальна мікробіологія: підруч. / Пирог Т.П. – К.: НУХТ, 2004. – 471с.
2. Мюллер Э. Микология: пер. с нем. / Мюллер Э., Леффлер В. – М.: Мир, 1995. – 343с.
3. Шлегель Г. Общая микробиология: пер с нем. / Шлегель Г. – М.: Мир, 1987. – 567с.

Надійшла до друку 26.12.2013.

УДК 628.1

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент
ДУПЕНКО О.О.*, аспірант
КРИВОРОТ М.А., магістр
ВОЛОШИН М. Д., д.т.н., професор

Дніпродзержинський державний технічний університет
*ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ БІОХІМІЧНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ПАТ «ЄВРАЗ ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКИЙ КХЗ»

Вступ. У наш час значення прісної води як природної сировини постійно зростає. При використанні в побуті та промисловості вода забруднюється речовинами мінерального та органічного походження. Таку воду прийнято називати стічною [1-5].

Вибір ефективного методу очищення стічної води – одна з найголовніших проблем сучасного виробництва [6-8]. На багатьох хімічних підприємствах м. Дніпродзержинська, зокрема і на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ», перевага надається саме біологічному способу вилучення забруднюючих речовин зі стоків.

Біологічна очистка стічних вод підприємств коксохімічної промисловості – це переведення розчинених органічних речовин (фенолів, роданідів, ціанідів та сірководню) у мінеральні сполуки за рахунок життєдіяльності фенол-роданруйнуючих мікроорганізмів.

Постановка задачі. Задачею роботи є дослідження стану біохімічної очистки стічних вод на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ».

На біохімічну очистку надходять наступні стічні води:

- 1) фенольні води з цеху вловлювання хімічних продуктів коксування;
- 2) надлишкові надсмольні води смолопереробного цеху;
- 3) продувальні води котельні з теплосилового цеху;
- 4) господарсько-побутові стічні води підприємства.

Протягом останніх трьох місяців, а саме за літній період 2013 року, проведено дослідження якості вхідних та вихідних стоків безпосередньо на промисловій установці біохімічної очистки (УБХО), яка працює на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ».

Максимальна кількість стічних вод, що надходять на установку біохімічної очистки, складає 125 м³/год (за проектом), проте фактичний середній об'єм стічних вод у літній період складає лише 35 м³/год.

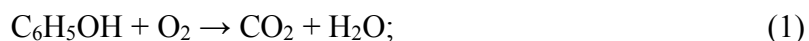
Результати роботи. Вузол біохімічної очистки фенольних стічних вод призначений для очистки води від фенолів, роданідів та ціанідів біологічним методом в результаті життєдіяльності мікроорганізмів.

Технологія очистки стічних вод на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» полягає в наступному. Фенольні стічні води після механічної очистки самопливом надходять до усереднювача, куди подається стиснене повітря та мулова рідина з вторинних відстійників.

Активний мул – це пластівці коричнево-бурого кольору, що складаються в основному з бактеріальних клітин, на поверхні яких та між ними знаходяться різноманітні найпростіші організми. Мікроорганізми активного мулу за допомогою ферментів, які вони виділяють, окислюють та розщеплюють органічні забруднення стічних вод у присутності кисню до простих неорганічних сполук, а в кінцевому рахунку – до води та вуглекислого газу. Частина органічних речовин йде на побудову нових клітин мікроорганізмів, інша частина використовується в процесах життєдіяльності.

В усереднювачі фенольна стічна вода аерується. Аерація води здійснюється повітрям за допомогою аераторів ерліфного типу, що подається від повітродувки. Фенольна стічна вода знаходиться в усереднювачі близько 10 годин, в процесі чого стабілізується її якість. Усереднення стоків є важливим етапом процесу очистки, адже цей метод виключає різкі коливання забруднень, які можуть негативно впливати на мікроорганізми активного мулу. Завдяки подачі повітря та мулової рідини в усереднювачі відбувається процес біологічної очистки фенольної стічної води, тобто знижується вміст фенолів. З усереднювача фенольна стічна вода подається в чотири паралельно працюючих аеротенки, де відбувається одночасно очистка стічної води від фенолів та роданідів. В аеротенки мікробна рідина насосом подається з вторинних відстійників через мулові лотки.

Біологічне окислення фенолів та роданідів є дуже складним процесом, що проходить в декілька стадій. Процес окислення можна записати у вигляді наступних формул:



Активний мул аеротенків складається з живих організмів, бактерій та твердого субстрату. Тільки основна група бактерій (фенол- та роданруйнуючі мікроорганізми) беруть участь в процесі очистки стічних вод. Найпростіші організми не приймають безпосередньої участі в руйнуванні органічних забруднень, але поглинають велику кількість бактерій, поїдаючи старі клітини та підтримуючи їх оптимальне значення в мулі. Вони сприяють осадженню мулу у вторинних відстійниках та освітленню стічних вод.

При утворенні активного мулу спочатку з'являються бактерії, а потім найпростіші. Бактерії виділяють речовини, що стимулюють розмноження найпростіших, а також спеціальний гель, завдяки якому і відбувається утворення пластівців (флокул). Пластівці активного мулу складаються з твердої відмерлої частини організмів, на якій прикріплюються живі організми активного мулу. Для організмів активного мулу пластівці є джерелом живильних речовин та захистом від несприятливої дії забруднюючих речовин. Крім того, пластівці мулу мають велику питому поверхню, тому у флокульованому стані активний мул забезпечує високу швидкість окислення забруднюючих речовин.

Видова різноманітність найпростіших визначається ступенем розкладення органічних забруднюючих речовин. Багате видове різноманіття організмів активного мулу свідчить про хороший стан біологічної системи аеротенку, високу ефективність очистки та стійкість біоценозу до шкідливої дії токсичних стічних вод. Характер реакції ак-

тивного мулу на несприятливий вплив забруднюючих речовин полягає у зниженні видової різноманітності. Якщо дія несприятливого фактору зростає або довго зберігається, зачіпаються всі нові види біоценозу, та, в результаті, при мінімальному видовому різновиді спостерігається максимальна чисельність найбільш стійких видів. У зв'язку з цим дуже важливо підтримувати постійний склад стічних вод, що надходять на біологічну очистку.

Для нормальної життєдіяльності мікроорганізмів активного мулу необхідно підтримувати наступні параметри: рН стічних вод 6,5-8,5; температуру середовища 28-35°C; постійну аерацію для збагачення киснем; наявність біогенних елементів: азоту амонійного – не менше 15 мг/дм³, фосфатів – не менше 4 мг/дм³; відсутність токсичних речовин.

Очищена стічна вода з аеротенків надходить у вторинні відстійники, де мікробна рідина відстоюється, ущільнюється, а потім забирається насосом з вторинних відстійників та повертається до аеротенків для підтримання оптимальної концентрації активного мулу, чим інтенсифікується процес біологічної очистки.

Очищена вода з вторинних відстійників зливається в збірник очищеної води, звідки насосом подається на башту гасіння коксових батарей вуглекоксового цеху для мокрого гасіння коксу. У випадку відсутності забору очищеної води на гасіння коксу її відкачують в зрівняльний резервуар та за допомогою насоса подають на башти гасіння.

Технологією біохімічної очистки стічних вод на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» передбачено створення запасу мікроорганізмів в спеціальних ємностях фенол- та роданруйнуючої культури – розплідниках. Для забезпечення їх життєдіяльності до них подається вода з усереднювача, повітря та ортофосфорна кислота.

Періодично частина мікробної рідини з розплідників відкачується в аеротенки. У розплідниках необхідно постійно підтримувати в активному стані комплекси культур фенол- та роданруйнуючих мікроорганізмів. Для цього з розплідника відкачується 4/5 об'єму очищеної води, подається фенольна вода з усереднювача в розплідник та, при необхідності, вноситься фосфорне харчування у вигляді ортофосфорної кислоти. Дана операція проводиться за необхідності зменшення вмісту фенолів та роданідів до нормативних значень.

У табл.1 представлено усереднені дані якості вхідних стічних вод, що надходять на установку біохімічної очистки ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ», одержані нами за літній період 2013 року.

Таблиця 1 – Усереднені дані якості вхідних стічних вод, що надходять на установку біохімічної очистки ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за літній період 2013 року

Показники якості стоків	Одиниці вимірювання	Нормативні значення (проектні)	Фактичні значення
Феноли	мг/дм ³	415	962
Роданіди	мг/дм ³	400	943
Аміак летючий	мг/дм ³	250	166
Аміак загальний	мг/дм ³	960	1200
рН	-	8	7,9
Смоли та олії	мг/дм ³	200	35
Сірководень	мг/дм ³	100	100
Ціаніди	мг/дм ³	30	30
Хлориди	мг/дм ³	1640	1640
Сульфати	мг/дм ³	1480	1480

ХПК	мгО ₂ /дм ³	2500	2900
-----	-----------------------------------	------	------

У відповідності до стандартних методик зроблено аналізи якості очищених стічних вод та стоків на певних етапах очистки за такими найважливішими показниками, як фенол, роданіди, ціаніди, рН, смоли та олії, а також аміак летючий. Усереднені дані якості очищених стічних вод установки біохімічної очистки ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за літній період 2013 року представлено у табл.2.

Таблиця 2 – Усереднені дані якості очищених стічних вод установки біохімічної очистки ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за літній період 2013 року

Показники якості стоків	Одиниці вимірювання	Місце відбору проб			ГДК (нормативні значення)
		Усереднювач	Аеротенки	Очищений стік	
Феноли	мг/дм ³	483	6,3	3,99	не більше 1
Роданіди	мг/дм ³	*	*	560	не більше 5
Ціаніди	мг/дм ³	20,5	*	7,2	не більше 2
рН	—	7,9	6,2	6,3	7-9
Смоли та олії	мг/дм ³	18	*	8	не більше 25
Аміак летючий	мг/дм ³	115	*	37	не нормується

* – проби стічної води у даній очисній споруді не аналізувалися

Як видно з табл.2, забруднюючі речовини не видаляються до нормативних значень. Ефективність очистки від роданідів складає лише 58% (на вході в установку концентрація становить 943 мг/дм³, на виході – 560 мг/дм³). У аеротенках очищення від фенолів не протікає до показань 1 мг/дм³, разом з тим відбувається зниження рН до 6,2.

Для підтримки рН в аеротенках не нижче 6,0 постійно подається кальцинована сода, однак це не дає позитивних результатів.

На основі результатів аналізу встановлено, що при зниженні рН менше 5,5 відбувається різке погіршення очистки від фенолів і їх значення в аеротенку збільшується до 30-100 мг/дм³. Таке погіршення можливо пояснити негативним впливом рН на життєдіяльність мікроорганізмів, для яких оптимальне значення кислотності середовища знаходиться в межах 6,5-7,5.

Встановлення причин падіння рН в аеротенках є однією з головних невирішених питань даних очисних споруд. Зниження рН в аеротенках є незвичайним процесом при біологічній очистці від фенолів і роданідів. Ймовірно, що головними причинами зниження рН можуть бути наступні процеси.

1. Руйнування фенолів.

Руйнування фенолів мікроорганізмами йде за наступним ланцюгом: фенол → цисмуконова кислота → лактон → кетоадіпінова кислота → бурштинова кислота → оцтова кислота → вуглекислий газ і вода.

У процесі розпаду фенолів в якості проміжних продуктів утворюються органічні кислоти, здатні знижувати рН. Крім того, вуглекислий газ, що є останнім продуктом розкладу фенолів, добре розчиняється у воді, і в результаті утворюється вугільна кислота, що знижує рН середовища. Розчинність вуглекислого газу значно перевищує розчинність кисню. Найпростішим способом підтримати високий рівень кисню і низький рівень вуглекислого газу у воді є аерація та перемішування. При цьому кисень розчиняється у воді, а вуглекислий газ йде в атмосферу. До аеротенків постійно подається пові-

тря, здійснюється інтенсивне перемішування, тому малоімовірно, що причиною падіння рН є утворення вугільної кислоти.

2. Нітрифікація – мікробіологічний процес окислення аміаку до азотистої кислоти або її самої далі до азотної кислоти особливими видами бактерій – нітрифікуючими [5].

Процес йде у дві стадії і обумовлюється життєдіяльністю двох груп нітрифікуючих бактерій. На першій стадії нітритні бактерії окислюють аміак до азотистої кислоти; на другій – відбувається окислення азотистої кислоти в азотну, що є результатом життєдіяльності нітратних бактерій.

Обидві групи бактерій завжди зустрічаються разом, утворюючи симбіоз. Зазвичай обидві стадії йдуть одночасно, і проміжний продукт – нітрити – в більшості випадків не вдається виявити, про процес нітрифікації можна судити за наявністю у воді нітратів.

Стадія нітрифікації проводиться на коксохімічних підприємствах (ВАТ «Северсталь», ВАТ «Москокс» тощо) як остання стадія очищення стічних вод від амонійного азоту вже звільнених від основної кількості забруднюючих речовин (фенолів і роданідів). Проте в роботі Сабірової Т.М. [10] показано, що на більшій частині коксохімічних заводів починався мимовільний, неконтрольований процес нітрифікації, зокрема на ВАТ «Запорізький КХЗ». При цьому спостерігалось значне зниження рН середовища, погіршення очищення стоків від роданідів аж до повної їх відсутності і нестабільне вилучення фенолів.

Висновки. Показано, що на багатьох хімічних підприємствах м. Дніпродзержинська, зокрема і на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ», перевага надається саме біологічному способу вилучення забруднюючих речовин зі стоків. У процесі дослідження була використана промислова установка біохімічної очистки стічних вод коксохімічного підприємства. У результаті аналізу якості вхідних та очищених стічних вод ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за літній період 2013 року встановлено, що більшість забруднюючих речовин не видаляються до нормативних вимог, тобто необхідно удосконалювати процес біохімічної очистки. Суттєвою проблемою очисних споруд є значне падіння рН в аеротенках, що є нехарактерним для ефективного вилучення фенолів і роданідів біологічним методом. Зроблено припущення, що це відбувається за рахунок протікання процесу нітрифікації в аеротенках. Тому в найближчий час плануються дослідження з визначенням вмісту нітритів та нітратів у стічних водах. Процес зниження рН негативно впливає на життєдіяльність мікроорганізмів і необхідно чітко визначити причину порушення режиму очистки і запропонувати заходи для поліпшення роботи установки біохімічного очищення ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ».

ЛІТЕРАТУРА

1. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды / Голубовская Э.К. – М.: Высшая школа, 1978. – 271с.
2. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. – Л.: «Химия», 1977. – 464с.
3. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / [Н.И.Лихачев, И.И.Ларин, С.А.Хаскин и др.]; под. ред. В.Н.Самохина. – [2-е изд.] – М.: Стройиздат, 1981. – 639с.
4. Ковалева Н.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности / Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. – М.: Химия, 1987. – 160с.
5. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води / Запольський А.К. – К.: Вища школа, 2005. – 671с.
6. Іванченко А.В. Вплив температури на ефективність біологічної очистки стічної води / А.В.Іванченко, М.Д.Волошин, А.І.Трикіло // Збірник наукових праць Дніпродзержинського національного гірничого університету.

- жинського державного технічного університету (технічні науки). – 2009. – № 1 (11). – С.183-187.
7. Іванченко А.В. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ «ДніпроАзот»/ А.В.Іванченко, О.О.Фішбейн, М.Д.Волошин // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – 2012. – № 1 (18). – С.195-197.
 8. Пат. 39762 Україна, С02F3/30. Спосіб біологічної очистки стічних вод / Волошин М.Д., Іванченко А.В.; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u 2008 12063; заявл. 13.10.2008; опубл. 10.03.2008, Бюл. № 5.
 9. Емцев В.Т. Микробиология: учебник для вузов / В.Т.Емцев, Е.Н.Мишустин. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2005. – 445с.
 10. Сабирова Т.М. Исследования и разработка однофазовой биотехнологии очистки сточных вод коксохимического производства в режиме нитри-денитрификации: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Т.М.Сабирова. – Екатеринбург, 2001. – 184с.

Надійшла до редколегії 27.09.2013.

УДК 628.31:669.1

АВРАМЕНКО С.Х., к.т.н., доцент
НЕНАШЕВА О.І., зав. лабораторією
СІДОРОВА І.В., бакалавр

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Вступ. Вода – найцінніший природний ресурс. Вона відіграє важливу роль у процесах обміну речовин, що становлять основу життя. Загальновідома необхідність її для побутових потреб людини, всіх рослин і тварин. Бурхливий розвиток промисловості в містах все більше ускладнює проблеми забезпечення водою. Особливу увагу викликає екологічний стан річки Дніпро. Основними джерелами забруднення водоймищ є недостатньо очищені стічні води підприємств металургійної, хімічної, коксохімічної, енергетичної і харчової промисловості. Забруднюючі речовини, потрапляючи в природні водоймища, призводять до якісних змін, які, в основному, проявляються у зміні фізичних властивостей води (зокрема, поява неприємних запахів, присмаків і т.ін.), хімічного складу (зокрема, поява в ній шкідливих речовин), в наявності плаваючих речовин на поверхні і відкладанні на дні водоймищ. Викликає серйозну турботу забруднення водоймищ нафтою та нафтопродуктами. Вони знижують здатність води до природного самоочищення, змінюють санітарний режим, стимулюють розвиток деяких патогенних бактерій та вірусів, позначаються і на інших ланках природних екосистем. Існуючі технології очистки води від нафтопродуктів не повністю відповідають сучасним вимогам. Тому існує необхідність у вдосконаленні методів очищення води від нафтопродуктів.

Постановка задачі. Нафта є токсичною речовиною, особливо для гідроекосистем та їх мешканців. Не дивлячись на ряд міжнародних угод, забруднення гідросфери нафтою прогресує. Розрахунки показують, що літр нафти, розлитої по поверхні моря, поглинає розчинений кисень із 400 тис. літрів води. Тонна нафти, розтікаючись по поверхні води, може покрити плівкою акваторію в 10 квадратних кілометрів [1].

Метою роботи є розробка методів моніторингу нафти і нафтопродуктів у воді, визначення ефективних методів очистки, вибір, дослідження та розробка рекомендацій

з удосконалення існуючих процесів очищення забруднених вод. Методи дослідження: аналіз літературних даних і дослідження в лабораторних умовах процесу очистки стічних вод від нафтопродуктів на прикладі прокатного виробництва.

Результати роботи. Аналіз показує, що до основних джерел забруднення водних ресурсів відносяться промислові, комунальні, сільськогосподарські стоки, нафта і нафтопродукти, поверхневі стоки, атмосферні опади. Внаслідок випадання атмосферних опадів утворюються зливові (талі) стічні води, що стікають з територій, забруднених різноманітними відходами, в т. ч. нафтопродуктами. Ступінь забрудненості водних об'єктів постійно зростає.

Однією з особливостей нафтових вуглеводнів є здатність збільшувати свій вміст у 10 разів на кожному наступному рівні трофічного ланцюга. Отже, якщо нафтові вуглеводні потрапляють спочатку у водорості, потім по ланцюгах живлення до риб, то їх накопичується вже в 10 тис. разів більше, ніж у початковій ланці, і в 100 тис. разів більше, ніж у воді [1]. До найбільш шкідливих хімічних забруднень належать нафта і нафтопродукти. Щорічно в океан потрапляє більше 10 млн. т нафти. У розчиненому стані у водному середовищі може знаходитися від 20 до 500 мг/л нафтопродуктів. Емульговані нафтопродукти знаходяться у водній товщі у вигляді емульсії. Значні кількості нафтопродуктів, знаходячись в завислому стані, адсорбуються на частинках тонкодисперсних завислих речовин і осідають разом з ними на дно, накопичуючись в донних відкладеннях. Таким чином, через деякий час після надходження у водній масі знаходиться в середньому від 50 до 90% нафтопродуктів, в розчиненому – від 10 до 90%, частка пливкових нафтопродуктів не перевищує 1%.

У роботі виконано аналіз стічних вод, що утворюються на нафтобазах, автозаправних підприємствах та автозаправних станціях. Визначено, що, наприклад, стічні води нафтобаз при пропарюванні залізничних цистерн можуть включати до 1000 мг/л нафтопродукту. Джерелом забруднення є баластові води, які надходять на нафтобази при перевезенні нафти і нафтопродуктів танкерами. Вміст нафтопродуктів в цих водах досягає 5000 мг/л. Перед черговим завантаженням баластові води підлягають видаленню з танків судна. Одними з основних джерел забруднення навколишнього середовища є автотранспортні підприємства, бази дорожньо-будівельної техніки, гаражі, стоянки й інші місця збереження і тривалого паркування транспортних засобів. У результаті витоків із транспортних засобів, резервуарів або у випадку поломок на маршруті забруднюється поталий, дощовий сток, при цьому концентрація домішок з дорожнього полотна може досягати 10-20 мг/л, що також перевищує санітарні норми. Отже, нафтове забруднення належить до найбільш поширених техногенних надзвичайних ситуацій.

У даній роботі основна увага приділяється металургійним та машинобудівним підприємствам м. Дніпродзержинська, де однією з основних категорій стічних вод є масловмісні стоки. За концентрацією основного забруднення (мастила) вони поділяються на малоконцентровані та концентровані. Малоконцентровані стоки утворюються при промиванні металевих виробів після їх термічної обробки і після розконсервування.

Концентровані стічні води містять масел до 50 г/л. Це відпрацьовані мастильно-охолоджувальні рідини (МОР), а також відпрацьовані миючі розчини, що представляють собою стійкі емульсії типу «мастило у воді». Їх витрата складає 0,5-200 м³/добу в залежності від потужності підприємства і типу його продукції.

Існують різні схеми очищення вод. Для глибокого очищення від забруднюючих речовин, що важко видаляються, можна застосувати схеми, що включають нафтовловлювач, напірну флотажну установку, механічний фільтр, сорбційний вугільний фільтр, збірник нафтопродуктів, піч спалювання [2]. Як правило, на багатьох підприємствах концентровані масловмісні стоки розбавляються великою кількістю умовно чистих вод і перетворюються на малоконцентровані. Вміст у них масел зазвичай колива-

ється від 10 до 500 мг/л. Обсяг цих стічних вод сягає 5-10 тис. м³/добу [3]. Технологічні схеми очищення масловмісних стічних вод у нашій країні і за кордоном передбачають змішування усіх видів масловмісних стічних вод та їх відстоювання.

Металургійні комбінати випускають прокат. Прокатка металовиробів в останні роки широко застосовується і на машинобудівних підприємствах. У процесі прокатки на кожній технологічній операції відбувається нагрівання води, забруднення її окалиною, мастилами та скидання у підставний тунель, розташований під центральним рольгангом, і далі – у відстійник для окалини. Встановлено, що кількість мастила в осаді із ями для окалини складає 1% від маси окалини, в шламів із вторинних відстійників – 10-20%. Стічні води стану гарячого прокату вміщують різні масла і нафтопродукти, які потрапляють через нещільності в системах змащування. Частина мастил, які містяться в стічних водах, затримуються в спорудах першого ступеню очистки [3]. При холодній прокатці металу необхідне застосування технологічних мастил, які зменшують тертя між валками стану і металом, що прокатують, та які створюють сприятливі умови для інтенсивної його деформації. Вони мають назву мастильно-охолоджуючі рідини (МОР). Свіжі МОР готують з технічних продуктів – емульсолів, що представляють собою емульсії типу «вода в маслі». При змішуванні 3-10% емульсолу, 90-95% води і 0,3% соди утворюються емульсії типу «масло у воді». Середній термін використання МОР коливається від двох тижнів до півтора місяця.

В табл.1 наведено якісний склад стічних вод за вмістом нафтопродуктів, що скидаються підприємствами міста на біологічні очисні споруди.

Таблиця 1 – Перелік підприємств, що скидають стічні води, забруднені нафтопродуктами, на правобережну станцію біологічної очистки (ГДК = 3,3 мг/л)

Найменування підприємств	Об'єм скидання, тис. м ³ /рік	Концентрація нафтопродуктів, мг/л
ПАТ «Дніпро Азот»	2131,7	4,4
ПАТ «ДМКД»	6962,6	2,4
ВАТ «Авторемонтний завод»	8,277	1,49
АТП 11204	8,326	66,8
АТП 11265	100,0	1,32
АТП 11232	120,0	2,15
ЗАТ «АДА»	83,376	2,1
ЗЗБВ «Дніпробуд»	22,395	0,53
УПП УТОС	23,161	0,83
Холодильний комбінат	24,317	1,7
ВАТ «Дніпроцемент»	53,805	0,78

Як видно, найвища концентрація нафтопродуктів спостерігається у стічних водах автотранспортних підприємств, ПАТ „ДніпроАзот” та ПАТ „ДМКД”.

Методи очистки стічних вод з метою руйнування або видалення з них шкідливих речовин можна розділити на механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Механічну очистку стічних вод від нафтопродуктів застосовують переважно як попередню. Механічне очищення забезпечує видалення завислих речовин з деяких виробничих стічних вод на 90-95%. Метод фільтрування набуває все більшого значення у зв'язку з підвищенням вимог до якості очищеної води. Фільтрування застосовують після очищення стічних вод у відстійниках або після біологічної очистки. Процес засновано на прилипанні грубодисперсних частинок нафти і нафтопродуктів до поверхні фільтруючого матеріалу. У нафтовій і нафтохімічній промисловості зазвичай застосовують фільтри із

зернистим завантаженням. Для очищення нафтовмісних стічних вод розроблено нову технологію з використанням еластичних полімерних матеріалів, зокрема, еластичного пінополіуретану. Загальним недоліком усіх фільтрів (крім пінополіуретанових) є те, що в результаті їх регенерації утворюються високоемульговані і стійкі емульсії, які істотно ускладнюють утилізацію виділених нафтопродуктів. Такі фільтри доцільно застосовувати після попереднього очищення стоків у пісковловлювачах та нафтовловлювачах. Широко використовуються також фізико-хімічні методи очищення стічних вод від нафтопродуктів: коагуляція, флотація і сорбція, а також хімічна очистка – хлорування, озонування та біохімічне знешкодження. Біологічні методи використовують досить рідко, оскільки для біорозкладу нафти під дією штучно культивованої мікробіологічної культури необхідні тривалий час і підвищені температури.

У роботі розглянуто методи попередження та вилучення нафтопродуктів із стічних вод за допомогою різних сорбентів та біопрепарату „Еконадін” [4] (рис.1). Розробка і виробництво „Еконадіна” засновані на використанні нової біотехнології, яка дозволяє закріплювати на органічному субстраті – торфі не окремі клітини бактерій, а їх біофлюки, які забезпечують буферність середовища на рівні рН=7, що важливо для проходження стабільного розпаду вуглеводнів нафти та інших органічних сполук.



Рисунок 1 – Препарат „Еконадін”

Його сорбційна ємність складає від 1:10 до 1:50 в залежності від виду нафтопродуктів. Препарат „Еконадін” є одним з перших бактеріальних препаратів для боротьби з нафтовим забрудненням в СНД. За допомогою препарату „Еконадін” можна усунути найтоншу райдужну плівку, що неможливо при використанні інших засобів. Препарат може бути нанесений на забруднену водну поверхню вручну або за допомогою спеціальних пристосувань з берегової лінії, причалів.

Витрата препарату в залежності від ступеня нафтового забруднення водної поверхні становить від 10 мг/м² до 10 г/м² (рис.2).

У роботі розпочато попередні дослідження визначення поглинальної спроможності по нафтопродуктам „Еконадіну”. Дослідження проводились на прикладі двох мастил: з прокатного виробництва U-50 та з трубозаготовчого цеху ПП-1 ПАТ «ДМКД». Мастило ПП-1 – одне з найбільш розповсюджених пластичних мастил, що виготовляються в Росії, і займає перше місце серед мастил, які призначені для металургійного обладнання.

U-50 (ГОСТ 20799-88) – мастило загального призначення, дистилатне або суміш дистилатного з залишками із сірчаних та малосірчаних нафт селективної очистки. Не містить присадок. Використовується в якості робочих рідин у гідравлічних системах ста-

ночного обладнання, автоматичних ліній, пресів, для змазування легко- та середньонавантажених зубчатих передач.

На початку визначалась питома вага мастил засобом зважування певного об'єма,



Рисунок 2 – Ліквідація нафтового забруднення водних об'єктів

відібраного шприцем, на аналітичних терезах з точністю до 4-го знаку. Одержані дані наведено в табл.2.

Отже, одержали значення питомої ваги мастила з трубозаготовчого цеху $\rho_T = 870$ г/л та мастила з прокатного виробництва U-50 $\rho_{II} = 817$ г/л.

Визначили питому вагу мастил з використанням пікнометра. Значення питомої ваги мастила з трубозаготовчого цеху склало $\rho_T = 804,3$ г/л та мастила з прокатного виробництва U-50 $\rho_{II} = 766$ г/л. Таким чином, питома вага, визначена зважуванням певного об'єму

Таблиця 2 – Результати визначення питомої ваги масел з використанням шприця

Назва мастила	Вага шприця, г	Об'єм пробі мастила, мл	Вага шприця з мастилом, г	Вага мастила у шприці, г	Питома вага мастила, г/л	Середня питома вага мастила у пробі, г/л	Середня питома вага мастила, г/л
Мастило з трубозаготовчого цеху ПП-1	6,583	10	15,548	8,965	896,5	897	870
			15,556	8,973	897,3		
			15,555	8,972	897,2		
	10,511	20	28,397	17,886	844,3	873	
			28,163	17,652	882,6		
Мастило з прокатного виробництва U-50	6,583	10	14,891	8,308	830,8	831,3	817
			14,900	8,317	831,7		
			14,898	8,315	831,5		
	10,511	20	26,425	15,914	795,7	803,3	
			26,715	16,204	810,2		
			26,592	16,081	804,05		

мастила з використанням шприця та пікнометра, різна. Вимірювання не точне, тому що мастило у пікнометрі не повністю заповнило «носик», крім того стінки «носика» над «рискою» у зв'язку з високою в'язкістю були забруднені мастилом.

У роботі визначено розчинність мастил у воді за різних умов підготовки суміші з використанням лабораторної установки, яка складається з магнітної мішалки; колб з сумішшю «мастило – вода»; розподільчих воронки; бюксів для відбору проб; мірних циліндрів; у якості дозаторів використовувались шприци.

Аналіз одержаних даних показує, що концентрація мастила у воді без нагріву з перемішуванням та після добового розшарування складає 0,2-0,4 г/л. Концентрація ма-

стила ПП-1 у воді з нагрівом та перемішуванням після 1 доби розшарування складає 0,2-0,4 г/л, а мастила U-50 відповідно 0,2-0,6 г/л. Середні показники відповідно складають 0,27 та 0,4 мг/л. Така різниця концентрації мастил пояснюється поганою розчинністю мастил у воді. Для більш точного аналізу треба збільшувати кількість та об'єм проб на аналіз. Досліди показали, що концентрації мастил у воді, визначені з використанням екстрагенту чотирьоххлористого водню та за умов відбору більшого об'єму проб (50 мл) після розшарування суміші, складає для ПП-1 0,12-0,16 г/л, а для мастила з прокатного виробництва U-50 – 0,06-0,16 г/л. Решта маси мастил виділяється на поверхні води у вигляді мастильної плівки.

Виконано попереднє визначення поглинальної спроможності сорбентів по мастилу з трубозаготовчого цеху ПАТ «ДМКД»: подрібненого пінопласту, „Еконадіну” та активованого вугілля АР-В. Для досліду мастило ретельно перемішували з сорбентом у скляних чашках. Подрібнений пінопласт та „Еконадін” практично повністю «поглинули» мастило, ззовні його не видно. Активоване вугілля частково ввібрало мастило, решта знаходиться у чашці у вільному стані. Після 5 діб спостереження виявили, що на всіх чашках мастило у вільному стані практично відсутнє. Далі визначали вагу залишкових, промитих водою та висушених сорбентів. Встановлено, що найбільше поглинуто мастила пінопластом (0,869 г) і складає 93,5% від початкової його маси, менша маса поглинута „Еконадіном” (відповідно 0,617 г та 66,7%). Маса вугілля АР-В збільшилася від початкової ваги і склала відповідно 1,229 г та 132,7%, що можна пояснити сорбцією води порами вугілля.

У роботі виконано еколого-економічне обґрунтування заходів, направлених на зменшення концентрації нафтопродуктів у стічних водах, шляхом розрахунку збитків та платежів за скиди вказаних домішок у водойму, наприклад, при скиді забруднених нафтопродуктами стічних вод у водойму за умов: об'єм стічних вод, що скидаються в р. Дніпро в районі міста Дніпродзержинська, складає 200 м³/год, концентрація нафтопродуктів по БПК_{повн} складає $C = 100$ мг/л, термін скидання стічних вод 3,0 тис. год/рік., маса нафтопродукту з врахуванням токсикологічного показника $A_{\text{БПК}} = 0,33$ ум.т/т складає 19,8 ум.т/рік, відповідно збитки, нанесені водоймі, складуть понад 147 тис грн/рік. Платежі за вказані скиди стічних вод для підприємства складуть 132 тис грн/рік. Отже, як видно, платежі за скидання у водойму стічних вод не компенсують збитки, нанесені державі. Тому необхідно приймати заходи для зменшення концентрації домішок нафти перед скидом стічних вод у водойму, зокрема використовувати сорбенти, наприклад пінопласт, активоване вугілля, біопрепарат „Еконадін”.

Висновки. У роботі виконано дослідження джерел, умов та проблем від забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами. Наведено короткі відомості про забруднення поверхневих та промислових стічних вод. Виявлено, що до основних джерел забруднення водних ресурсів відносяться промислові, комунальні, сільськогосподарські стоки, нафта і нафтопродукти, поверхневі стоки, атмосферні опади. Розглянуто токсичну дію нафтовмістних стічних вод на людину та навколишнє середовище, методи очистки від нафтопродуктів, наведено характеристику сорбента – біодеструктора «Еконадін». Виконано перевірку гравітаційного методу для визначення нафтопродуктів у воді. Дослідження проводилось на прикладі мастил з прокатного виробництва U-50 та ПП-1 з трубозаготовчого цеху ПАТ «ДМКД». За допомогою шприца та пікнометра ваговим методом визначено питому вагу цих мастил. Враховуючи умови утворення мастиловмістних стічних вод, досліджено розчинність мастил у воді за різних умов підготовки суміші: шляхом інтенсивного перемішування та з наступним відстоюванням без підігріву та з нагрівом до кипіння. Розпочато попередні дослідження поглинальної спроможності сорбентів – подрібненого пінопласту, „Еконадіну” та активованого вугілля АР-В – по вилученню з поверхні плівкового та розчиненого у воді мастила з

трубозаготовчого цеху. Встановлено, що ефективність поглинання мастил за вибраних умов найбільша у пінопласта, дещо нижча у „Еконадіна” та активованого вугілля.

У роботі обґрунтовано заходи зі зменшення концентрації нафтопродуктів у стічних водах. Розраховано збитки та платежі за скиди нафтопродуктів у водойми та забруднення водного басейну. Показано необхідність приймання заходів для зменшення концентрації домішок нафти перед скидом стічних вод у водойму.

ЛІТЕРАТУРА

1. Авакян А.Б. Рациональное использование водных ресурсов: учебн. для геогр., биол. и строит. спец. вузов / Авакян А.Б., Широков В.М. – Екатеринбург: изд-во «Виктор», 1994. – 320с.
2. Захаров С.Л. Очистка сточных вод нефтебаз / С.Л.Захаров // Экология и промышленность России. – 2002. – С.35-37.
3. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. – М.: Металлургия, 1989. – 168с.
4. Пат. 2033975 Российская Федерация, МПК⁶ C02F3/34, E02B15/04. Способ получения бактериального препарата для очистки водной среды от загрязнения нефтепродуктами / Кожанова Г.А.; заявитель и патентообладатель Кожанова Г.А. – № 4946060/13; заявл. 28.06.91; опубл. 30.04.95.
5. Авраменко С.Х. Екологія міських систем та основних виробництв промисловості. Приклади та задачі: навч. посіб. / Авраменко С.Х., Гуляев В.М., Волошин М.Д. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2007. – 420с.

Надійшла до редколегії 20.11.2013.

УДК 628.4.038

АВРАМЕНКО С.Х., к.т.н., доцент
ПЛОХАЯ Т.В., магістр, викладач
ІСМАІЛОВА Х.А., студентка

Дніпродзержинський державний технічний університет

ЗАХОДИ ДО ЕФЕКТИВНОГО УПРАВЛІННЯ, ПЕРЕРОБКИ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ

Вступ. Тверді відходи пластичних мас зазвичай розділяють на відходи виробництва і відходи споживання. Виробничі відходи різних процесів формування виробів з пластмас утворюються у вигляді ливників, бракованих виробів, обрізків і тому подібне. Відходи споживання – це використані різні вироби з пластиків для побутових цілей. Використання відходів доцільно, перш за все, на оброблювальних підприємствах, оскільки вони зазвичай переробляють їх переважно з метою виробництва того ж продукту, в процесі виготовлення якого утворився даний відхід, або продукту аналогічної рецептури і для виготовлення виробів менш відповідального призначення. Зазвичай вміст відходів складає до 20%, при більшій кількості погіршується глянець, з'являється шорсткість.

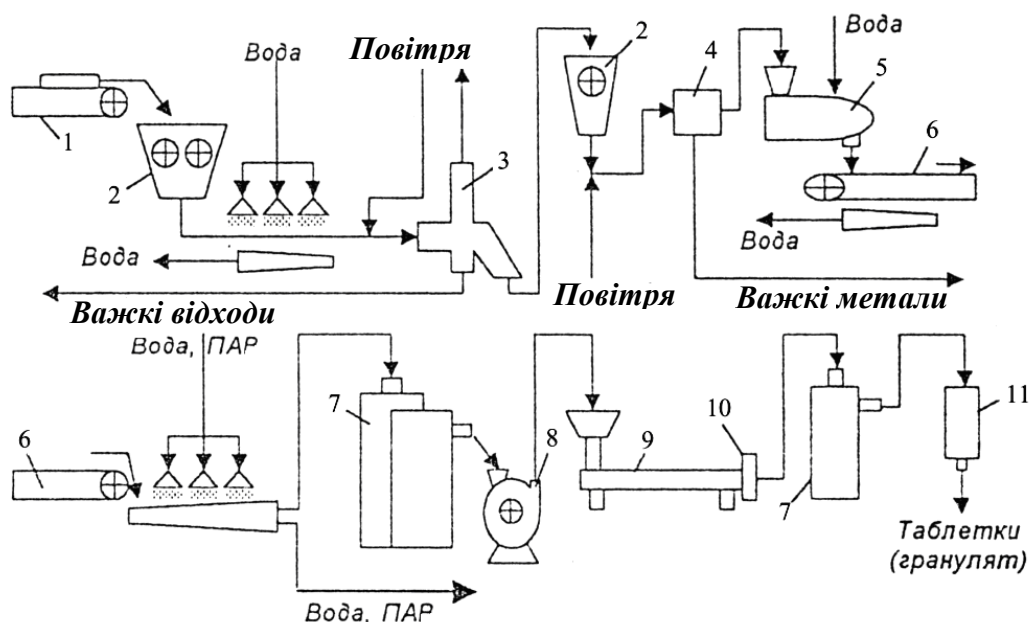
Постановка задачі. Місто Дніпродзержинськ, як і більшість міст України, має проблеми з накопичення твердих побутових відходів (ТПВ), в тому числі пластмас. Відходи щорічно підвищують вміст пакувального матеріалу: полімерна плівка, тара з-під води та інше. Задачею є розробка рекомендацій щодо заходів ефективного управління, переробки та утилізації пластикових відходів, зокрема тари з-під води. Мета – аналіз проблеми накопичення відходів в місті, їх хімічного складу, методів утилізації,

переробки з врахуванням державного і міжнародного підходу до вирішення вказаної проблеми. Об'єкт дослідження – відходи пластиків. Метод дослідження – аналіз діючих вітчизняних та закордонних технологій поводження і управління відходами, статистичне визначення оборотності пластикових матеріалів та вірогідності організації підприємств для їх ефективної утилізації.

Результати роботи. Аналіз сучасного стану поводження з відходами показує, що найбільш поширеним способом їх знешкодження, в тому числі і побутового сміття, є їх захоронення на звалищах та полігонах. Експлуатація необлаштованих звалищ з соціальної точки зору протипоказана, з природоохоронної – небезпечна. Полігонний метод знешкодження вимагає довготривалого відчуження великих земельних площ, значних капіталовкладень, експлуатаційних і транспортних витрат.

Найбільш прийнятним варіантом поводження з пластиковими відходами в наш час є їх спалення. Але при цьому в атмосферу потрапляють високотоксичні діоксини, хлористий водень, діоксид сірки, а зола і стоки містять немало інших шкідливих компонентів. В той же час застосування відходів в якості вторинних матеріальних ресурсів є одним із перспективних напрямків у вирішенні даної проблеми.

Відходи побутового споживання пластмас перед їх повторним використанням зазвичай виділяють з суміші інших відходів. Для цього, як правило, використовують сукупність способів, що включає їх обробку з використанням процесів подрібнення, грохочення, розсіювання і змішування у поєднанні з різними видами сепарації, екстракції, флотації та інші способи. Достатньо повне уявлення про номенклатуру зазначених засобів і послідовності їх використання дає схема регенерації пластмас із відходів споживання, що функціонує в Японії (рис.1) [1]. При переробці здрібнену суміш відходів промивають і пневмотранспортом спрямовують у повітряний класифікатор, де сепарують до 3% важких відходів.

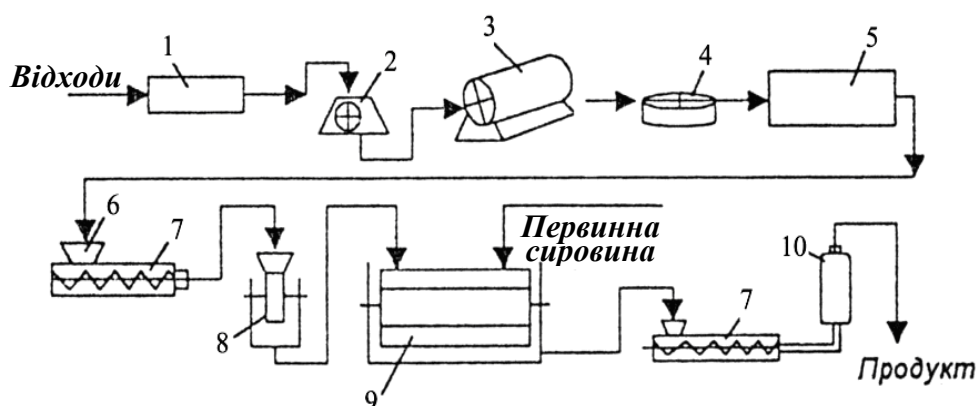


- 1 – конвеєр для подачі мішків; 2 – дробарки; 3 – повітряний класифікатор;
 4 – магнітний сепаратор; 5 – промивач; 6 – конвеєр; 7 – відцентрова сушарка;
 8 – вентилятор; 9 – турбінний млин; 10 – магнітний сепаратор;
 11 – устрій для таблетування

Рисунок 1 – Схема регенерації пластмасових відходів

Потім їх піддають додатковому подрібненню в дробарці другого ступеня і потоком повітря транспортують через магнітний сепаратор із метою видалення металів, що залишилися. Після цього відходи знову промивають водою з поверхнево-активними речовинами і сушать у відцентровій сушарці. Висушені відходи перемішують у турбінному млині для запобігання грудкування і спрямовують у екструдер, де за допомогою відповідного устрою перетворюють їх в таблетки.

Найбільш поширена переробка пластмасових відходів полягає в їхньому перетворенні в повторний гранульований продукт. У нашій країні розроблено технологічні прийоми переробки поліетиленових відходів у труби для сільського господарства і виробу менш відповідального призначення, а також у повторну поліетиленову плівку (рис.2) [2].



- 1 – вузол сортування відходів; 2 – дробарка; 3 – миюча машина; 4 – центрифуга;
 5 – сушарка; 6 – живильник; 7 – екструзійні преси; 8 – гранулятор;
 9 – змішувач; 10 – плівковий агрегат

Рисунок 2 – Схема виробництва повторної поліетиленової плівки

Розроблено і ряд інших методів повторної переробки полімерних матеріалів [3]. Серед нових прийомів слід зазначити ідею, що полягає в опрацюванні відходів сильно розігрітою (50 млн. градусів) плазмою з одержанням важкого водню.

Стійкість пластмасових відходів в природних умовах і труднощі організації збору відходів вжитку привели до необхідності дослідження можливостей їх самоліквідації безпосередньо в місцях депонування. Дослідження, проведені у ряді країн, показали, що самознищення відходів пластмас в природних умовах можливе під дією як окремих природних чинників (сонячного світла, мікроорганізмів, води і ін.), так і їх сукупності. Таким чином, відходи виробничого споживання пластмас можна ефективно переробляти.

Як було зазначено, предметом даного дослідження є пластикові відходи, під якими розуміються відходи поліетилену, поліпропілену, поліетилентерефталату, полістиролу і полівінілхлориду, по яких середній рівень збору і переробки на сьогодні не перевищує 13%, що можна пояснити відсутністю в Україні організаційних нормативно-технічних умов необхідної якості вторинної полімерної сировини, низькою конкурентноспроможністю продукції з використанням відходів, відсутністю економічних важелів для збору і переробки основної маси полімерних відходів.

Очікується в найближчі 10 років загострення екологічних і економічних проблем, пов'язаних із зростанням утворення полімерних відходів. Актуальність проблеми переробки полімерних відходів обумовлена не лише міркуваннями охорони довкілля, але й у зв'язку з дефіцитом первинної полімерної сировини, що збільшується.

Проблема побутових відходів міста Дніпродзержинськ стоїть також гостро, як і в решті міст України. Враховуючи кількість населення (в багатоповерхових будинках

мешкає понад 153 тис. чоловік та понад 96 тис. – в приватному секторі), у Дніпродзержинську утворюється за рік понад 160-170 тис. тонн або 800-850 тис. м³ ТПВ [4]. Хімічний склад ТПВ постійно ускладнюється, включаючи в себе все більше екологічно небезпечні компоненти, такі як лікарняні, лампи люмінесцентні, відпрацьована пластикова упаковка з-під води та т. ін.

В цілому використання тільки пластмасової упаковки пов'язане з утворенням відходів у розмірі 40-50 кг на людину за рік. Приблизно 25% в загальній масі полімерних відходів займає поліетилентерефталат (ПЕТФ). Уже зараз обсяги його відходів, наприклад, тільки в Росії складають понад 18,4 млн. т/рік.

В табл.1 наведено одержані нами дані щодо накопичення ПЕТФ пляшок у місті Дніпродзержинськ (на підставі товарного обороту в магазинах).

Таблиця 1 – Кількість пляшок води, яку продають магазини у Дніпродзержинську

Об'єм пляшок, л	Кількість пляшок, які продають магазини за добу, шт				Загальна кількість пляшок за добу, шт
	Велес	АТБ	Фуршет	Невеликі магазини	
1,5	250	320	350	80-120	1000-1120
2	200	300	300	50-70	850-870
5	10-15	10-15	15-20	-	35-50

Враховуючи, що в кожному місті кількість таких магазинів досить велика, неважко обчислити загальну масу відходів за місяць, рік і подальше. Наприклад, відходи пляшок з супермаркетів та інших невеликих магазинів складають понад 70 тонн за рік.

Оптична прозорість, глянсова поверхня, інертність, стійкість до ударних навантажень і невисока собівартість призвели до того, що сьогодні виробництво тари – один з головних напрямків переробки поліетилентерефталату. Щорічно більше 6,7 млн. т цього полімеру переробляється в одноразову тару. При переробці первісні властивості матеріалу погіршуються тільки на 1%, і після нетривалого використання це цінне джерело сировини потрапляє на смітник [5]. На даний час галузь утилізації і переробки вторинного поліетилентерефталату тільки формується і може бути цікавою не тільки великим інвесторам, а і дрібним підприємцям як спосіб одержання гарного прибутку під час сировинного дефіциту, а також як спосіб рішення екологічних проблем.

Аналіз технологій поводження з відходами пластиків показує, що в Україні вже створено технологічні лінії, де вторинна сировина миється, подрібнюється, сушиться,

сплавляється і перетворюється в гранули. Як показали перші місяці експлуатації, якість „реанімованого” полімеру не гірша, ніж первинного, і його навіть можна використовувати в „чистому” вигляді. Це істотно розширює сферу його застосування.

Для збору пластикових пляшок можна застосовувати, наприклад, автоматичний комплекс «Фандомат» (рис.3), що виготовляється в Німеччині.

«Фандомат» – приймальний автоматизований комплекс для купівлі у населення пластикових пляшок, який розраховується з користувачем готівкою за кожну здану упаковку. Заслужена винагорода тим, хто здає тару, – 10 копійок за 1 пляшку. Наприклад, в Німеччині «Фандомати»



Рисунок 3 – «Фандомат» для збору пластикових пляшок

видають не гроші, а чеки – бони, на які можна придбати продукти харчування. «Фандомат» оснащено пресом, який здавлює здану тару. Приймальний контейнер визначає вагу та об'єм тари, а сканер здатний розпізнавати 30 тисяч штрих-кодів і дозволяє точно ідентифікувати об'єкт.

Встановлення контейнерів для збору ПЕТФ-пляшок і автоматизованих комплексів «Фандомат» на вулицях міст дозволить не лише вирішити проблему зі збором сировини для переробних підприємств, а й зробити міста чистими.

Зібрані пляшки для зручного транспортування зазвичай пресуються у тюки і далі відправляються для переробки. Пакування чистих пляшок (без кришечок) не викликає особливих питань, найкраще для цієї операції підходять автоматичні пакувальні преси. а також спеціальні преси з вмонтованими „шипамі” [4]. На сьогоднішній день вартість витрат на утилізацію відходів ПЕТФ залишається достатньо високою, і основна стаття витрат – це витрати на збір і заготівлю відходів. Крім того, останнім часом значно зросли витрати і на транспортування матеріалу.

Найбільш поширений спосіб утилізації ПЕТФ відходів – переробка пляшок у чисті пластівці. Така установка діє у Дніпропетровську і має певний досвід по ефективній переробці та утилізації пластикових відходів. Для ведення процесу виготовляється і встановлюється спеціальне обладнання – автоматична лінія, що дозволяє з брудних пляшок отримувати чисті пластівці, які мають відмінні показники і придатні для подальшої переробки [6]. Спосіб утилізації, який рекомендується, не новий, але технологія самої переробки базується на багатьох ноу-хау. Рекомендується, так звана, система первинної очистки матеріалу, де спресовані тюки розбиваються на окремі пляшки з одночасним видаленням зовнішніх важких забруднень. Далі пляшки підлягають сортуванню, потім подрібнюються, проходять повітряну сепарацію, миються у спеціальних ваннах з використанням лужних розчинів і нових миючих засобів, флотуються, полощуться і т.п. В кінці матеріал подрібнюється на товарну фракцію, проходить систему вторинної повітряної сепарації та упаковується. Чисті пластівці потім проходять стадію грануляції, тобто, отримуються високоякісні вторинні кристалічні гранули шляхом повного розплавлення сировини, її фільтрації і стренгового гранулювання.

Лист і стрічка – „класичні” продукти з вторинного ПЕТФ. Лист потім використовується у виробництві пластмасових коробок (для фруктів і яєць). Бандажна стрічка з вторинного ПЕТФ в основному призначена для промислових цілей. Вона може з успіхом конкурувати зі стрічками з поліпропілену і сталі.

Волокнистий матеріал, отриманий з вторинного ПЕТФ, можна використовувати як сорбент на очисних будівлях АЗС, як утеплювач або наповнювач.

На рис.4 наведено лінію з переробки брудних пляшок із ПЕТФ (Дніпропетровськ). Головним напрямом діяльності підприємства є виробництво автоматичних ліній для переробки використаних пляшок у чисті пластівці. На сьогоднішній день ними пропонується лінія по переробці брудних пляшок в чисті пластівці, продуктивність – до 600 кг/год.



Лінія складається із секцій сортування, подрібнення, промивання, упаковки, переробки у виробі, системи водоочистки. Технологічний процес цієї лінії орієнтований, в першу чергу, на переробку брудних пляшок з вітчиз-

Рисунок 4 – Лінія з переробки брудних пляшок в чисті пластівці

зняних полігонів і сміттєзвалищ з отриманням досить дешевих високоякісних пластівців.

Стан усієї сфери поводження з відходами в місті потребує істотного поліпшення, для чого необхідно вжити комплекс дієвих заходів як органами місцевого самоврядування, їхніми виконавчими органами, комунальними службами і підприємствами, так і іншими суб'єктами сфери поводження з відходами незалежно від форми власності та підпорядкованості.

У програмі мають бути передбачені заходи, спрямовані на впровадження селективного збирання ТПВ, а також визначені засоби їх використання з урахуванням принципів правового регулювання відносин у сфері поводження з відходами.

Висновки. Як результат досліджень розроблено основні заходи для міської системи управління та поводження з відходами, в рамках яких необхідно впровадити такі основні документи:

- декларація міської політики поводження з ТПВ;
- загальноміська комплексна програма поводження з ТПВ (з урахуванням використання ТПВ як вторинної сировини) та впровадження міського, громадського й економічного механізмів забезпечення реалізації програми;
- регламентуючі документи щодо забезпечення ефективності функціонування міської системи управління поводженням з ТПВ з екологічним навчанням і впровадженням екологічного аудиту;
- положення про систему санітарно-екологічного моніторингу ТПВ;
- план розширення мережі санітарних пунктів збирання й сортування ТПВ, у тому числі відповідного полігону;
- технічна схема та інструкція з очищення фільтрату, що утворюється у водовідвідних канавах міського полігону ТПВ;
- міські технологічні регламенти і стандарти щодо збирання, сортування, транспортування, утилізації й повторного використання ТПВ.

Формування міської політики поводження з ТПВ має здійснюватися на підставі рекомендацій комплексного екоаудиту міської інфраструктури поводження з ТПВ.

У процесі виконання дослідження було визначено економічний ефект від впровадження системи переробки 70 тонн поліетилентерефталату за рахунок зменшення збитків та платежів при видаленні та складуванні відходів, а також прибутку за рахунок реалізації одержаної продукції, який складає понад 32 тис. грн.

Наведено характеристику забруднення навколишнього середовища відходами полімерних пластмас, ефективні методи їх переробки. Визначено орієнтовно якісний та кількісний склад відходів ПЕТФ пластмас, що утворюються, як приклад, в основних магазинах Дніпродзержинська, основні напрямки переробки та утилізації пакувального пластика з-під питної води, надано рекомендації з переробки та утилізації таких пластиків, а також основні заходи для міської системи управління та поводження з відходами.

Обґрунтовано економічну ефективність процесів переробки та утилізації пластмасових відходів. Наведено приклад діючої лінії та обладнання по одержанню з відходів корисної продукції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Яковлев Е.А. Региональная оценка техногенного взаимодействия геологической среды и биосферы Украины / Е.А.Яковлев // Екотехнології і ресурсозбереження. – К.: Держкомгеології. – 1995. – № 4. – С.49-50.

2. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / Родионов А.И., Клушин И.А., Торочешников М.С. – М.: Химия, 1989. – 512с.
3. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Штарке Л. – Львов.: Химия, 1987. – 176с.
4. Экология города: учебник / [под ред. Ф.В.Стольберга]. – К.: Либра, 2000. – 464с.
5. Использование промышленных отходов / [Дуденков С.В., Зайцев В.А., Пекелис Г.Л. и др.]. – (Итоги науки. Серия: Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов). – М.: ВИНТИ, 1983. – Том 13. – 160с.
6. Калинин Э.Л. Свойства и переработка термопластов: справочное пособие / Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. – Л.: Химия, 1983. – 288с.

Надійшла до редколегії 20.11.2013.

УДК 621.794.42.002.8

ПРОЦЕНКО О.В.*, к.х.н., доцент
ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н., доцент
ДМИТРИКОВ В.П.**, д.т.н., професор

*Дніпродзержинський технологічний коледж
Дніпродзержинський державний технічний університет
**Полтавська аграрна академія

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З ОТРИМАННЯМ АМОНІЙ СУЛЬФАТУ. ПОВІДОМЛЕННЯ І

Вступ. Життєво важливим завданням сучасного суспільства є як скорочення обсягів утворення відходів, так і використання вже накопичених, зокрема, для отримання корисних нетоксичних продуктів різного призначення.

Слід зазначити, що вміст корисних речовин у багатьох відходах, зокрема металів, може у кілька разів перевищувати їх вміст у природній сировині. Так на сталепрокатних, сталедротових, машинобудівних заводах з гальванічними цехами перед нанесенням покриттів поверхню прокату і виробів зі сталі очищують від іржі і нерівностей обробкою розчинами (в розчині) мінеральних кислот, найчастіше сульфатної кислоти. Обробку ведуть до зниження вмісту сульфатної кислоти в розчині до 10 мг/л. При цьому утворюються відпрацьовані сульфатнокислотні травильні розчини (ВСТР), що містять до 300 г/л переважно ферум(II) і частково ферум(III) сульфатів. Такі ВСТР не можуть бути використані в подальшому в процесі травлення через низьку концентрацію сірчаної кислоти [1]. Тому ВСТР виводять з технологічного циклу і, зазвичай, нейтралізують вапняним молоком або негашеним вапном. При цьому осадження кальцій сульфату відбувається не повністю через його значну розчинність, і частина ферум сульфатів та сульфатної кислоти залишається у ВСТР [2-4]. Утворені вапняні шлами не затребувані, а за їх зберігання потрібно платити штраф.

Застосування натрієвого луку [5] дозволяє ефективніше перевести сполуки феруму в оксиди, але утворений при цьому розчин натрій сульфату для його реалізації як кінцевого продукту потребує додаткового очищення. До того ж натрієвий луг є високо-вартісним реагентом, що робить проблематичним його використання для обробки ВСТР.

Відомі способи термічного розкладення ВСТР до сульфур(IV) оксиду та ферум(III) оксиду [6] складні та енергозатратні, що обмежує їх застосування.

Привабливими є пропозиції з використанням продуктів реагентної обробки як мінеральних добрив. Так за [7] утилізують розчин, який містить 20-50 г/л H_2SO_4 і 60-120 г/л заліза, нейтралізуючи ломом металічного заліза або амоній гідроксидом чи іншими лужними агентами. Отриманий фільтрат змішують зі спеціально приготованим розчином кальцій та магній нітратів, одержують гіпс. До фільтрату після відділення гіпсу додають нітратну кислоту і $Fe(NO_3)_2$ окиснюється до $Fe(NO_3)_3$, який за допомогою аміачної води переводять у $Fe(OH)_3$. Останній відділяється фільтруванням, а з фільтрату випарюванням викристалізовується $MgNH_4(NO_3)_3$, що є добривом. Спосіб вимагає витрат дефіцитних реагентів, значних енергетичних та капітальних витрат, які можуть перевищити цінність отриманих продуктів.

Один із способів переробки кислих відпрацьованих травильних розчинів, які містять солі заліза [8], передбачає двостадійну нейтралізацію їх аміачною водою. Недоліком цього способу є періодичність процесу.

Таким чином, актуальним є дослідження та розробка ефективних способів переробки ВСТР із застосуванням доступних реагентів та отриманням продуктів, які мають значний попит.

Постановка задачі. На ВАТ «Метиз», м. Дніпродзержинськ щорічно утворюється до 500 т відпрацьованих сульфатнокислотних травильних розчинів. Для їх нейтралізації вапняним молоком необхідно в середньому 1400 т CaO . До того ж незворотно втрачається 2700т сульфату заліза і 100т сульфатної кислоти. Такий рівень утворення відходів та спосіб зменшення їх токсичності є затратним і не зменшує проблеми накопичення твердих відходів та утворення забруднених стічних вод.

Мета роботи – на прикладі Дніпродзержинського регіону розробити енерго-, та ресурсозберігаючу, маловідходну реагентну технологію утилізації (переробки) відпрацьованого сульфатнокислотного травильного розчину з цільовим використанням продуктів утилізації.

Результати роботи. Відомі методи утилізації відпрацьованих травильних розчинів, які дозволяють досягти високого ступеня екологічності, часто є енерго- та матеріаломісткими, потребують складного обладнання, а простіші для практичного втілення можуть бути малоефективними та екологічно шкідливими (наприклад, нейтралізація вапняним молоком).

Пропонується простий, екологічно безпечний спосіб утилізації відпрацьованих сульфатнокислотних травильних розчинів нейтралізацією вільної залишкової кислоти водним розчином аміаку та осадження ферум гідроксидів з одночасним окисненням ферум(II) до ферум(III) агентом-окисником при перемішуванні. Після повного окиснення феруму проводиться остаточне осадження ферум(III) у вигляді гідроксиду. Осад ферум(III) гідроксиду відділяється від розчину амоній сульфату фільтруванням та висушується. Таким чином, усі компоненти відпрацьованого ВСТР повністю переробляються на корисні продукти, завдяки чому виключається забруднення довкілля промисловими відходами.

Попередніми фізико-хімічними дослідженнями встановлено, що ВСТР – каламутна світло-зелена негорюча речовина – містить: сульфатів до 280 г/л, сульфатної кислоти 2-5 г/л, завислих часток до 17 г/л, нафтопродуктів до 0,3 г/л, інгібіторів корозії та піноутворювачів 1,0-2,5 г/л. Має рН 2,3-2,5, температуру 45-75°C. Основним компонентом травильного розчину є ферум(II) сульфат або „залізний купорос” $FeSO_4 \cdot H_2O$.

Для ВСТР зі вмістом ферум(II) сульфату 210-220г/л:

температура замерзання	мінус 4-мінус 5°C;
температура кипіння	101-102°C;
густина при 20°C	1,26 г/см.

Розчинність ферум(II) сульфату у воді при 20°C – 265 г/л, при 100°C – 509 г/л, у розведених водяних розчинах сульфатної кислоти не перевищує 24%(мас.) при 25°C і з підвищенням вмісту H₂SO₄ до 60% падає до нуля.

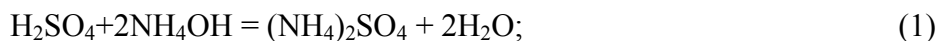
Виходячи з місцевих умов, як основний реагент для нейтралізації ВСТР використовували аміачну воду виробництва ПАТ «ДніпроАЗОТ», а для окиснення – повітря.

З метою вивчення закономірностей процесу та їх урахування при розробці технологічної схеми експериментально досліджувалися залежності швидкостей осадження та окиснення заліза від інтенсивності перемішування реакційної суміші, температури та виду окисника.

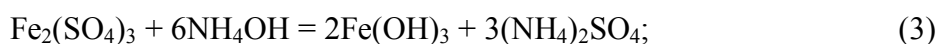
Дослідження проводилися на лабораторній установці, яка складалася з реактора об'ємом 1л, заповненого досліджуваним розчином не більш ніж на 50-60%, ділильної лійки для подачі реагентів (25%-на аміачна вода) та мішалки з електроприводом. За необхідності вміст реактора підігрівався на водяній бані. Температура реакційної суміші контролювалася за допомогою скляного термометра. Повітря до реактора нагніталася побутовим компресором, а його об'ємна витрата вимірювалася реометром.

При роботі з ВСТР у реакторі цієї установки відбувалися такі основні процеси:

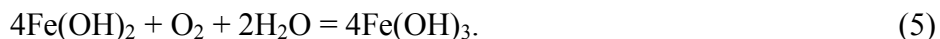
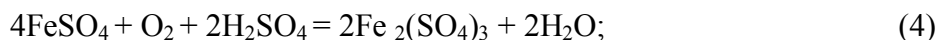
а) нейтралізація вільної залишкової кислоти:



б) осадження заліза у вигляді гідроксидів:



в) окиснення ферум(II):



Слід зазначити, що осад ферум(III) гідроксиду у надлишку лужного реагенту не розчиняється. При досягненні значень рН, оптимальних для осадження цього гідроксиду (вони знаходяться в межах рН = 8÷9) [9], автоматично досягається і повнота нейтралізації кислоти [10]. Концентрація утвореного амоній сульфату в розчині складала 230-250 г/л.

Отже, для того, щоб скласти загальне уявлення про перебіг процесу (повноту проходження основних реакцій), з реактора періодично відбиралися проби та проводилися такі аналізи: контроль повноти окиснення ферум(II); контроль повноти осадження ферум(III); визначення вмісту ферум(II) у розчині. За основу аналітичного контролю використовували стандартні методики, взяті з [10, 11].

Перш ніж працювати з робочими розчинами, необхідно було виявити оптимальне поєднання процесів окиснення та осадження ферум(II) (їх чергування чи одночасне проведення). За характеристику швидкості процесу окиснення обрано досягнутий за певний період часу ступінь перетворення ферум(II) у ферум(III).

Результати досліджень подано у табл.1. Вони вказують на необхідність інтенсифікації процесу окиснення заліза.

Паралельно вивчалася швидкість окиснення тієї самої кількості феруму у формі осаду за реакцією (5). Ферум попередньо осаджували аміачною водою, після чого перевіряли повноту його осадження. Далі через реакційну суміш барботували повітря за умов, вказаних у табл.1. У цьому випадку окиснення тривало 16,3 год. Отже, окиснення ферум(II) у формі гідроксиду відбувається майже вдвічі швидше, ніж у формі іонів. Це можна пояснити, визначаючи напрямок окислювально-відновлювальних реакцій (4) і

(5) за допомогою таблиці стандартних електродних потенціалів [12]. Для даних редокс-пар ці потенціали дорівнюють відповідно: $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 - +1,228 \text{ В}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - +0,771 \text{ В}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3 - +0,271 \text{ В}$.

Таблиця 1 – Контроль процесу окиснення іонів Fe^{2+} киснем повітря

Умови проведення процесу	Тривалість процесу, год	Концентрація ферум(II), г/л	Ступінь перетворення, %
Температура – 15°C .	0	1,35	0
Тиск – 763 мм рт. ст.	7,5	1,23	8,9
Швидкість обертання мішалки – 640 об/хв.	12,5	1,06	21,5
Об'ємна витрата повітря – 0,04 л/хв.	25,5	0,28	79,3
	32,5	-	100,0

Порівнюючи наведені дані, можна зробити висновок, що $\text{Fe}(\text{OH})_2$ є сильнішим відновником, ніж іон Fe^{2+} , а тому легше окислюється киснем. Інше пояснення цього явища можна пов'язати з колоїдним характером осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Додавання осаджувача викликає швидке утворення великої кількості дрібних зародкових кристалів, які зростають внаслідок їх поєднання у крупніші агрегати, тобто відбувається коагуляція утвореного колоїдного розчину. Укрупнені частинки дисперсної фази під дією сили тяжіння випадають у осад. Частота зіткнення молекул кисню зі зваженими агрегатами частинок є вищою, ніж з іонами Fe^{2+} , що зумовлено значно меншими розмірами останніх. Тож через більшу частоту контактів реагентів ймовірність реакції (5) є вищою, ніж ймовірність реакції (4).

Зважаючи на доцільність окиснення заліза у формі гідроксиду, спочатку проведено повне осадження аміачною водою, а далі – окиснення утвореного ферум(II) гідроксиду киснем повітря. При цьому в'язкість суспензії сильно підвищилася, внаслідок чого перемішування реакційної суміші стало дуже ускладненим, аж до порушення роботи перемішувального устрою. Тому довелося відмовитися від попереднього осадження заліза і проводити процеси окиснення та осадження одночасно, додаючи осаджувач невеликими порціями. При цьому спостерігається так званий «ефект звикання». Суть цього явища полягає в тому, що при поступовому додаванні коагулятора малими порціями явну коагуляцію викликає значно більша його кількість, ніж при швидкому додаванні великого об'єму коагулятора. Таким чином, рівномірно дозуючи аміачну воду малими порціями, можна попередити швидке «схоплювання» пульпи та пов'язані з ним незручності.

Режим дозування аміачної води у всіх дослідах був приблизно однаковим. Після досягнення повноти осадження її подача одразу припинялася.

На перебіг хімічних процесів можуть впливати, крім способу подачі реагентів, також їх концентрація, температура реакційної суміші, режим перемішування, наявність каталізатора та багато інших факторів.

При дослідженні впливу температури та інтенсивності перемішування на швидкість процесів осадження та окиснення заліза мірою інтенсивності перемішування було обрано частоту обертання мішалки.

Математичний опис розглянутих процесів, виконаний за допомогою методів математичної статистики, дозволив одержати адекватні математичні залежності у вигляді рівнянь другого порядку (Δ – середня приведена відносна похибка, %):

а) залежність від частоти обертання мішалки w , об/хв.:

- тривалості процесу осадження $\tau_{\text{ос}}$, год.:

$$\tau_{\text{ос}} = 16,5096 - 0,0353 w + 1,9705 \cdot 10^{-5} w^2 \quad (\Delta = 3,7); \quad (6)$$

- тривалості процесу окиснення $\tau_{ок}$, год.:

$$\tau_{ок} = 15,7326 - 0,0341 w + 1,9426 \cdot 10^{-5} w^2 \quad (\Delta = 11,9); \quad (7)$$

б) залежність від температури t , °C:

- тривалості процесу осадження $\tau_{ос}$, хв.:

$$\tau_{ос} = 54 - 0,6429 t + 0,0016 t^2 \quad (\Delta = 3,4); \quad (8)$$

- тривалості процесу окиснення $\tau_{ок}$, хв.:

$$\tau_{ок} = 59 - 0,6429 t + 0,0016 t^2 \quad (\Delta = 2,8). \quad (9)$$

Значення коефіцієнтів парної кореляції між досліджуваними параметрами наведено у табл.2.

Таблиця 2 – Значення коефіцієнтів парної кореляції

Парна кореляція	Частота обертання мішалки	Температура
Осадження	-0,91	-0,99
Окиснення	-0,83	-0,99
Осадження /Окиснення	0,93	1,00

Оскільки вони виявились досить високими, то тривалості процесів окиснення та осадження при зміні температури мають лінійну залежність, яка описується рівнянням:

$$\tau_{ок} = \tau_{ос} + 5, \text{ хв.} \quad (10)$$

Залежність тривалості процесу окиснення від тривалості процесу осадження при зміні частоти обертання мішалки описується поліномом другого порядку:

$$\tau_{ок} = 1,4528 - 1,4284 \tau_{ос} + 0,8428 \tau_{ос}^2. \quad (11)$$

Залежність між процесами окиснення та осадження при зміні частоти обертання мішалки має вигляд:

$$\tau_{ок} = 26,4838 - 0,0422w - 14,3823 \tau_{ос} + 0,00002w^2 + 0,0106w \cdot \tau_{ос} + 2,6101 \tau_{ос}^2. \quad (12)$$

За дослідними даними середня зміна швидкості процесу осадження при зміні температури становить 1,11% на 1 градус, процесу окиснення – 1,00% на 1 градус. Такі значення характерні для процесів, які лежать у дифузійній області [13]. Отже, ефективними засобами прискорення пропонованого процесу переробки ВСТР можуть бути підвищення інтенсивності перемішування пульпи та збільшення об'ємної швидкості подачі повітря. З іншого боку, перемішування заважає процесу коагуляції ферум гідроксидів, що негативно позначається не лише на тривалості процесу осадження, а й процесу окиснення, тому що, як нам уже відомо, ферум(II) гідроксид окиснюється значно швидше, ніж іони Fe^{2+} .

Отже експериментально встановлено вплив температури та інтенсивності перемішування на окиснення ферум(II) та осадження ферум(III) в процесі реагентної переробки ВСТР в корисні продукти – ферум(III) гідроксид та розчин амоній сульфату.

Висновки. З метою вивчення закономірностей процесу та їх урахування при розробці технологічної схеми досліджувалися залежності швидкостей осадження та окиснення сполук ферум(II) від інтенсивності перемішування реакційної суміші, температури та виду окисника. При проведенні експерименту застосовувалися відпрацьовані травильні розчини ВАТ «Метиз» та аміачна вода ПАТ «ДніпроАЗОТ», м. Дніпродзержинськ.

Встановлено, що окиснення ферум(II) у формі гідроксиду відбувається майже вдвічі швидше, ніж у формі іонів, проте попереднє осадження феруму аміачною водою сильно загущує суспензію і перешкоджає подальшому окисненню. Тому рекомендується суміщати процеси окиснення та осадження заліза в одному апараті.

Показано, що підвищення інтенсивності перемішування, з одного боку, сприяє прискоренню хімічних процесів за рахунок зменшення гальмуючого впливу дифузії, а з іншого – перешкоджає коагуляції частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При досягненні деякого критичного значення частоти обертання мішалки подальше її підвищення на швидкість реакції майже не впливає.

За результатами експериментальних даних статистичною обробкою виведено емпіричні рівняння, які адекватно описують вплив температури та перемішування на тривалість процесів осадження та окиснення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коковихин Ю.И. Технология сталепроволочного производства / Коковихин Ю.И. – К.: 1995. – 608с.
2. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений / Бучило Э. – М: Metallurgiya, 1974. – 200с.
3. Лайнер В.И. Вопросы обезвреживания сточных вод в металлургии / Лайнер В.И. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 68с.
4. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки: справочное пособие / Долина Л.Ф. – Днепропетровск, 1998. – 44с.
5. Пат. 149205 НДР, С 02 F 1/66. Verfahren zur Neutralisation saurer Buzabwasser / H.-D.Wolter, H. Shmiel. – №219108; заявл. 18.02.80; опубл. 01.07.81 // РЖ Химия. – 1982. – Т. 8, ч. II. – 8И 497 П.
6. Регенерация отработанных серноокислотных растворов / Дюмаев К.М., Эльберт Э.И., Сушев В.С., Перфильев В.М. – М.: Химия, 1987. – 112с.
7. А.с. 1490086 ВНР, МКИ С 23 G 1/02, С 01 F 11/46. Утилизация раствора, получающегося при травлении железа / JozsefPuch, Istvan Pentek. – Заявл. 08.05.86; опубл. 29.12.86 // РЖ Химия. – 1989. – Т.4, ч. II. – 4И 382 П.
8. А.с. 1490086 СССР, МКИ⁴ С01G 49/06, С01В 17/90. Способ переработки отработанных травильных растворов / И.А.Вайнштейн, Л.Д.Кленышева, А.Б.Задорожная, Л.Г.Чалый. – Заявл. 05.05.87; опубл. 30.04.88; Бюл. №24.
9. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / Запольский А.К., Образцов В.В. – К.: Техника, 1989. – 199с.
10. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
11. Крешков А.П. Основы аналитической химии: в 2 томах / Крешков А.П. – М.: Химия, 1972. – 268с.
12. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений / Кудрявцев А.А. – М.: Высшая школа, 1968. – 360с.
13. Штербачек З. Перемешивание в химической промышленности / Штербачек З., Таруск П. – Л.: Госиздат, 1963. – 416с.

Надійшла до редколегії 10.12.2013.