

Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

Криворізький металургійний інститут  
Національної металургійної академії України

Дніпровський державний технічний університет

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

І.А. Василенко, Є.В. Чупринов, А.В. Іванченко,  
М.І. Скиба, В.І. Воробйова, В.В. Галиш

# **ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ У ПРОМИСЛОВОСТІ**

*Монографія*

Дніпро  
Акцент ПП  
2019

*Рекомендовано до друку Вченою Радою ДВНЗ УДХТУ  
Протокол № 9 від 31.10.2019 р.*

**Рецензенти:**

**1. Півоваров Олександр Андрійович** – д.т.н., професор, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

**2. Близнюк Ольга Миколаївна** – д.т.н., професор, професор кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

**3. Лялюк Віталій Павлович** – д.т.н., професор, завідувач кафедри металургійних технологій Криворізького металургійного інституту Національної металургійної академії України

**Василенко І.А., Чупринов Є.В., Іванченко А.В., Скиба М.І.,  
Воробйова В.І., Галиш В.В.**

3 - 48 Зелені технології у промисловості: Монографія / І.А. Василенко, Є.В. Чупринов, А.В. Іванченко та ін. – Дніпро: Акцент ПП, 2019. – 366 с.

ISBN 978-966-921-240-5

У монографії представлені сучасні розробки у галузі «зелених технологій». Матеріал, що викладений у дванадцяти основних розділах дає уявлення про напрями наукової роботи провідних вищих навчальних закладів України, що включають новітні, перспективні, ефективні та екологічно безпечні технології у боротьбі за чисте довкілля. Одержані результати можуть використовуватись у науково-дослідній роботі аспірантів, наукових співробітників, здобувачів вищої освіти спеціальностей 101 «Екологія», 161 «Хімічні технології та інженерія», 136 «Металургія» та навчальному процесі викладачами вищих навчальних закладів.

## **Автори:**

**Василенко Інна Анатоліївна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро) – Розділи 1–6.

**Чуринов Євген Валерійович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри металургійних технологій Криворізького металургійного інституту Національної металургійної академії України (м. Кривий Ріг) – Розділ 7.

**Іванченко Анна Володимирівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету (м. Кам'янське) – Розділ 8 і 12.

**Скиба Маргарита Іванівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро) – Розділ 9.

**Воробйова Вікторія Іванівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (м. Київ) – Розділ 10.

**Галиш Віта Василівна** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (м. Київ) – Розділ 11.

## ПЕРЕДМОВА

«Зелені технології» – це інноваційне та екологічно безпечне виробництво, що ґрунтується на принципах стійкого розвитку, повторному використанні сировини та економії природних ресурсів. Людство знаходиться зараз на такому етапі розвитку, що нам вкрай необхідно діяти раціонально і у нас є всі можливості жити у гармонії з природою. Отже, «зелені технології» знайшли своє застосування у будь-яких напрямках людської діяльності і стрімко розвиваються. Вони охоплюють майже всі галузі господарства і затребувані як у домівках так і на великих промислових об'єктах (розумний будинок, електромобілі, біологічні батарейки, альтернативні джерела енергії, сорбенти, «зелений» менеджмент, вторинна сировина та багато іншого).

Головною метою таких технологій є зниження негативного впливу на навколишнє середовище, що потребує нового погляду на господарську діяльність та спеціального підготування кадрів для успішного впровадження і розвитку цього напрямку. Тому, сьогодні важливо готувати фахівців як можна раніше, поступово рухаючись від простого до складного, прививати зацікавленість молоді. Аналізувати новітні наукові розробки, опанувати навички роботи з обладнанням та висувати власні гіпотези актуально не лише для відповідних фахівців, але і для здобувачів освіти – студентів і школярів.

Ця зацікавлена молодь обмірковано обирає майбутню спеціальність та вступає до вищого навчального закладу з певним багажем знань і навичок. До наукової роботи залучаються студенти 4–5 курсу, які виконують бакалаврські або магістерські дипломні роботи, також підтримуємо активну молодь і молодших курсів. Студенти-дослідники успішно захищають дипломні роботи, високий рівень підготовки яких відмічений державною екзаменаційною комісією, що включає до свого складу викладачів випускової кафедри та представників з промислових підприємств. Під час виконання наукової роботи студенти відвідують конференції, семінари та стажування, у тому числі і закордонні, підвищують свій рівень професійної підготовки. Більшість молодих науковців відмічені грамотами за кращі доповіді, отримують подвійні дипломи сумісно з Європейськими університетами-партнерами, вступають до аспірантури де виконують власні наукові роботи високого рівня. Тому, залучення студентів до перспективних і актуальних наукових напрямів дає можливість зацікавити наукою, мотивувати до старанного виконання дипломної роботи, а можливо і продовжити свій професійний шлях саме у напрямку наукових досліджень. У монографії представлені сучасні розробки у галузі «зелених технологій». Матеріал, що викладений у дванадцяти основних розділах дає уявлення про напрями наукової роботи провідних вищих навчальних закладів України, що включають новітні, перспективні, ефективні та екологічно безпечні технології у боротьбі за чисте довкілля. Одержані результати можуть використовуватись у науково-дослідній роботі аспірантів, наукових співробітників, здобувачів вищої освіти спеціальностей 101 «Екологія», 161 «Хімічні технології та інженерія», 136 «Металургія» та навчальному процесі викладачами вищих навчальних закладів.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	10
<b>РОЗДІЛ 1. ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ</b>	14
1.1 Світові екологічні проблеми та впровадження «зелених технологій»	18
1.2 «Зелені технології» в Україні	24
1.3 Література	32
<b>РОЗДІЛ 2. ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ З ОТРИМАННЯМ ЦІЛЬОВОГО ПРОДУКТУ</b>	33
2.1 Пігментна промисловість	33
2.2 Утилізація відпрацьованих травильних розчинів з отриманням ферумоксидних пігментів	36
2.3 Модифікування пігментів з метою покращення їх властивостей	46
2.4 Використання ферум(III) оксиду у різних галузях науки і техніки	48
2.4.1 Лакофарбова і будівельна промисловість	48
2.4.2 Сільське господарство	51
2.4.3 Косметична, харчова та фармацевтична промисловість	54
2.5 Література	56
<b>РОЗДІЛ 3. ЕНЕРГООЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ТИТАН(IV) ОКСИДУ</b>	59
3.1 Властивості та використання титан(IV) оксиду	60
3.2 Галузі застосування титан(IV) оксиду	64
3.3 Промислові методи одержання титан(IV) оксиду	66
3.4 Дослідження кінетики синтезу модифікованого титан(IV) оксиду	71
3.5 Дослідження процесу утворення твердої фази	75
3.6 Характеристика осадів	77
3.7 Застосування титан(IV) оксиду у якості складової антибактеріального покриття інкубаційних яєць	80
3.7.1 Технологія «штучна кутикула»	80
3.7.2 Результати експерименту	84
3.8 Література	88
<b>РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ІТ-ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	91
4.1 Впровадження ІТ-технологій у дослідницький і промисловий процес	91
4.1.1 Модель розрахунку процесу утворення твердої фази	93

4.1.2	Модель розрахунку кінетики вилугування дорожочінних металів з рудних концентратів	101
4.1.3	Модель розрахунку процесу вулканізації і стабілізації модифікованих гумових сумішей	106
4.1.4	Математична модель очищення циркулюючої води від ціанід іонів	112
4.1.5	Математична модель розрахунку процесу горіння палива у топці котельного агрегату	115
4.2	Література	122
<b>РОЗДІЛ 5. ВПРОВАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОГО ДОКУМЕНТООБМІНУ У НАВЧАЛЬНОМУ ПРОЦЕСІ</b>		125
5.1	Електронний документообмін як ефективний інструмент збереження лісу	125
5.2	Організація наукових заходів	127
5.2.1	Розробка online-сервісу для організації наукових заходів	128
5.2.2	Раціональне використання паперу під час проведення наукових конференцій	134
5.3	Організація навчальної діяльності	137
5.3.1	Електронні кейси навчальних дисциплін	140
5.3.2	Дистанційна освіта для магістрів	142
5.4	Література	149
<b>РОЗДІЛ 6. МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ СПАЛЮВАННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ</b>		152
6.1	Особливості експлуатації паливоспалюючих установок	152
6.1.1	Методи контролю якості спалювання палива	154
6.1.2	Іонізація в зоні горіння вуглеводневих палив	157
6.2	Термодинамічний і кінетичний аналіз процесу іоноутворення у результаті спалювання основних горючих сполук	159
6.3	Дослідження іонізації факела	162
6.3.1	Методи діагностики плазми полум'я	162
6.3.2	Дослідження факторів, що впливають на ступінь іонізації	165
6.4	Промислові дослідження якості спалювання палива	169
6.4.1	Контроль якості спалювання палива за допомогою двох іонізуючих датчиків	170
6.4.2	Контроль якості спалювання палива за допомогою іонізуючого та фотодатчика	173
6.5	Література	177

<b>РОЗДІЛ 7. РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО ПРОФІЛАКТИЧНИХ ЗАХОДІВ, СПРЯМОВАНИХ НА ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ В ГАЛУЗІ ПІДГОТОВКИ МЕТАЛУРГІЙНОЇ СИРОВИНИ</b>	180
7.1 Вплив металургійних підприємств на стан навколишнього середовища	181
7.2 Розробка технології отримання сирих окатишів з ядром із твердого палива	182
7.3 Розробка технології отримання окатишів зі зниженим утворенням викидів в атмосферу	188
7.4 Розробка технології отримання офлюсованого огрудкованого матеріалу із залишковим Карбоном	194
7.5 Література	204
<b>РОЗДІЛ 8. ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ, БІОГАЗУ ТА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ</b>	208
8.1 Особливості процесу одержання біомінеральних добрив та біогазу з вторинної сировини	208
8.2 Сучасні методи одержання кальцинованої соди	214
8.3 Одержання біомінеральних добрив та біогазу з рослинної сировини	217
8.4 Дослідження процесу одержання модифікованого добрива із золи соняшникового лушпиння та амоній сульфату	223
8.5 Одержання кальцинованої соди з відходів	227
8.6 Література	232
<b>РОЗДІЛ 9. СУЧАСНІ «ЗЕЛЕНІ» ТЕХНОЛОГІЇ СИНТЕЗУ НАНОМАТЕРІАЛІВ</b>	235
9.1 Світове виробництво і застосування наночастинок срібла	235
9.2 Новітні технології одержання наноматеріалів різного складу із використанням енергоощадних плазмових технологій	242
9.3 Одержання нанодисперсій срібла «зеленим» способом із використанням екстрактів відходів агропромислового комплексу	248
9.4 Література	258
<b>РОЗДІЛ 10. «ЗЕЛЕНІ»/ФІТОХІМІЧНІ ОРГАНІЧНІ СПЛУКИ З ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ</b>	260
10.1 Продукти переробки ягідних культур як джерело «зелених»/фітохімічних органічних сполук	261
10.1.1 Продукти переробки абрикосу	261
10.1.2 Дослідження антиоксидантних властивостей	270
10.1.3 Квантово-хімічні характеристики основних сполук	272

екстрактів абрикосового жому	
10.2 Використання «зелених»/фітохімічних органічних сполук у галузі протикорозійного захисту	274
10.3 Література	288
<b>РОЗДІЛ 11. РОСЛИННІ ВІДХОДИ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ТА ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ СОРБЕНТИ ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ</b>	290
11.1 Характеристика рослинних відходів агропромислового комплексу та шляхи їх утилізації	290
11.2 Структурно-сорбційні властивості біосорбентів	293
11.3 Способи підвищення поглинальної здатності рослинних матеріалів (шкаралупи волоського горіху) щодо органічних та неорганічних токсикантів	300
11.4 Література	313
<b>РОЗДІЛ 12. ВИЛУЧЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ ЗІ СТІЧНИХ ВОД ТА РІДКИХ ВІДХОДІВ АДСОРБЕНТАМИ ІЗ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ</b>	316
12.1 Теоретичні аспекти	316
12.1.1 Адсорбційний метод вилучення забруднюючих речовин з рідких відходів. Природні сорбенти	316
12.1.2 Кислотна активація глинистих порід	317
12.1.3 Загальні відомості про торф	320
12.1.4 Установки адсорбційної переробки рідких відходів	321
12.2 Вилучення смолистих речовин та фосфатів зі стічних вод	323
12.3 Утилізація осадів після адсорбційної переробки відходів коксохімічного виробництва та фосфогіпсу у дорожні покриття	331
12.4 Використання кислотно-активованого цеоліту для вилучення нітратів, роданідів та фенолів з рідких середовищ	333
12.5 Комплексна переробка рідких відходів коксохімічного виробництва адсорбентами із природної сировини	340
12.6 Комплексна адсорбційна переробка міських рідких фосфоровмісних відходів	345
12.7 Література	352
<b>ДОДАТКИ</b>	355
Додаток 1. Колірна гама ферумоксидних пігментів	355
Додаток 2. Колірна лінія червоних ферумоксидних пігментів у залежності від температури прожарювання	355
Додаток 3. Схема синтезу жовтих ферумоксидних пігментів з подальшим одержанням червоних і чорних пігментів	356
Додаток 4. Розраховане поле інтенсивності реакції окиснення	356



палива	
Додаток 5. Основні модулі електронного підручника	357
Додаток 6. Офлюсовані локальні спеки із залишковим	359
Карбонатом	
Додаток 7. Кількість опублікованих документів, що описують	359
розмір НЧ Ag	
Додаток 8. Спектри поглинання відновлення 4-нітрофенолу в	360
присутності одержаних наноматеріалів	
Додаток 9. Дисперсний розчин наночасток срібла	361
Додаток 10. Орбітальний розподіл ВЗМО досліджених молекул	362
у газовій фазі	
Додаток 11. Вплив концентрації $H_3PO_4$ (за тривалості	363
модифікування 60 хв) на властивість біосорбентів	
Додаток 12. Вплив концентрації $H_3PO_4$ (за тривалості	364
оброблення 120 хв) на властивість лігноцелюлозних сорбентів.	
Додаток 13. Вплив концентрації $H_3PO_4$ (за тривалості	365
оброблення 180 хв) на властивість лігноцелюлозних сорбентів.	

## ВСТУП

На сучасному етапі розвитку суспільства наука є продуктивною силою цього суспільства, що проявляється в глибоких змінах у взаємозв'язках науки і виробництва. Слід відмітити, що нові види виробництва і технологічні процеси спочатку зароджуються в надрах науки, науково-дослідних інститутах. Розвиток атомної енергетики, отримання надтвердих матеріалів, роботизація, створення штучного інтелекту – все це ілюструє наведене вище. Відбувається процес зменшення терміну між науковим відкриттям і впровадженням його у виробництво.

Природознавчі науки, що вивчають базові структури природи, закономірності їх взаємодії та управління, є фундаментом науки в цілому і повинні розвиватися випереджаючими темпами. Лише на основі випереджаючих фундаментальних досліджень і винаходів у природознавстві прикладні науки і техніка зможуть успішно вирішувати проблеми, які виникають у зв'язку з розвитком прогресу виробництва та відносинами між людиною і природою. Тому, кожні 5–10 років кількість наукових дисциплін збільшується.

Диференціація знань обумовлена практично невичерпним об'єктом пізнання, потребами практики і розвитку самої науки. Також, об'єктивна інтеграція науки, що відображає взаємозв'язок і взаємообумовленість наукових знань, посилене проникнення одних наук в інші. Диференціація та інтеграція науки чітко простежується на процесі переходу сучасної науки від предметної до проблемної орієнтації при вирішенні значних комплексних теоретичних і практичних питань. З одного боку, проходить процес диференціації наук (виділення нових наук), а з іншого – їх інтеграція, що дозволяє комплексно вирішувати проблеми. Так, проблема охорони природи розв'язується об'єднаними зусиллями технічних наук, біології, наук про Землю, медицини, економіки, менеджменту, математики та інших.

На сьогодні школа активно долучає своїх учнів до науки, проводячи прості, але такі необхідні і цікаві дослідження. На сайті <http://www.globalnauka.com/> представлені збірники шкільних конференцій, які наповнені результатами експериментів, що здійснюються учнями під керівництвом викладачів. Це прості дослідження складу морозива чи соку для школярів 5–7 класів та досить складні експерименти з виявлення ефективності біогазу, добрив, рослинних індикаторів тощо. Багато робіт направлено на дослідження і впровадження у школі систем економії газу, електроенергії, води. Школярі відвідують науково-дослідні ділянки з вирощування сільськогосподарської продукції та знайомляться на практиці з екологічним будівництвом. Вступаючи до ВНЗ такі учні активно приймають участь у науково-дослідній роботі кафедри, здобувають ступені магістрів.

Успішними і затребуваними проектами є ті, що спрямовані у бік «зелених технологій». Наразі успішними роботами наукового колективу у цьому напрямі є:

1. Розробка технології для перероблення відходів металургійної промисловості з отриманням ферум(II) оксиду, що широко використовуються у якості пігментів, складової суміші для знезараження води, у якості коагулянтів тощо. Запропонована технологія дозволяє здійснювати перероблення багатотоннажних відходів з отриманням цінної сировини, що має значний економічний і екологічний ефект.

2. Розробка енергоощадної технології отримання високодисперсного титан(IV) оксиду має значне практичне значення в умовах інтенсивного використання природних ресурсів. Особливий інтерес має його застосування у галузі сільського господарства для сворення ефективного антибактеріального покриття для інкубаційних яєць.

3. Розробка програмних комплексів для моделювання і прогнозування перебігу хіміко-технологічних процесів та очищення стічних вод, а також удосконалення процесу горіння палива у котельних агрегатах. Розрахунки, здійснені за допомогою програмних комплексів, дають можливість скоротити час на пошук оптимальних умов проведення досліджень, а також використання реагентів. Адже у результаті проведення хімічного експерименту утворюються відходи різноманітного складу. Робота успішно впроваджена у науковий та навчальний процес.

4. Розробка сервісу «Організатор конференцій» для проведення наукових заходів. Спочатку він розроблявся як зручний інструмент для організаційного комітету та учасників конференції. Але після його успішного впровадження була виявлена ще одна досить суттєва перевага – значна економія паперу. Тому в рамках Міжнародного дня без паперу та для підтримки системи електронного документообігу було здійснено розрахунки, які показали, що такі сервіси допомагають уникнути нецільової витрати паперу, а отже, і деревини, що сприяє збереженню лісу. Також проведена робота з розроблення зручного та ефективного інструменту для створення електронних навчальних матеріалів (підручників, методичних вказівок тощо). Така розробка теж запобігає нецільовому використанню паперу, а також дозволяє мати при собі цілу бібліотеку навчальної, наукової чи художньої літератури, що помістилась у планшет. Робота успішно впроваджена та дає результат протягом 4-х років.

5. Застосування ефективних методів контролю якості спалювання природного газу. Наукова робота містить розрахункові та експериментальні дані, які дозволяють керувати процесами горіння природного газу, уникати його надлишкового використання. Це дуже актуально у сучасних умовах економії газу та здобуття Україною газової незалежності, адже швидко змінити всі котельні на сучасні не можливо, але можливо налагодити їх більш ефективну експлуатацію.

6. Розробка екологічно профілактичних та спрямованих на зниження техногенного навантаження в області підготовки металургійної сировини. Металургійне виробництво України є не лише найбільш енергоємною галуззю промисловості, але і такою, що у найбільшій мірі впливає на екологічну ситуацію у місцях скупчення підприємств чорної металургії. З огляду на

економічну ситуацію, що склалась, далеко не всі підприємства чорної металургії України мають можливість будувати нові виробничі потужності з прогресивними технологіями. Тому розробка технологій, що дозволяють підвищувати якість залізорудної сировини без істотних капітальних вкладень, є перспективним напрямком. Але не менш важливу роль відіграє у рішенні цього завдання розробка та впровадження таких технологій, які з виробничим ефектом дозволять отримати і достатній екологічний ефект.

7. Застосування контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для синтезу наночасток, у тому числі з елементами «зеленого синтезу». Отримані наночастки металів знайшли широке застосування завдяки високим антибактеріальним і антиоксидантним властивостям. Їх використовують у якості каталізаторів, для знезараження води, у тому числі для медичної і косметичної галузі, для зупинення корозійних процесів. Крім того, до стадії стабілізації і відновлення залучені вторинні відходи сільськогосподарської промисловості, що є вигідним і ефективним процесом утилізації рослинної сировини, яка вилучається під час виготовлення продуктів харчування. Ця перспективна наукова тема має значні позитивні результати і численні нагороди.

8. Одержання «зелених»/фітохімічних органічних сполук з продуктів переробки рослинної сировини поліфункціонального призначення. Найбільш вдалим прикладом енерго- та ресурсозберігаючих технологій, безпечних для екології та ефективних для підприємств, є використання так званих біодеградабельних «зелених» технологій отримання речовин/матеріалів із використанням як джерела органічних речовин відходів харчової промисловості або продуктів переробки рослинної сировини. На сьогодні в Україні відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, на державному та регіональному рівні підтримуються наукові дослідження з питань системного підходу до поводження з агропромисловими відходами. У зв'язку з цим, актуальним питанням є розробка «зелених» хімічних технологій на основі саме вітчизняних відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини.

9. Застосування рослинних відходів сільського господарства та харчової промисловості у якості потенційних сорбентів органічних та неорганічних токсикантів. Шляхом хімічного модифікування рослинних відходів агропромислового комплексу було отримано ефективні поглинальні матеріали з регульованими структурно-сорбційними характеристиками. Результати досліджень відкривають нові перспективні напрямки використання вторинної лігноцелюлозної сировини як біосорбентів для вирішення екологічних проблем, пов'язаних із забрудненням навколишнього середовища радіонуклідами, важкими металами та синтетичними барвниками. Впровадження розроблених способів дозволить запровадити безвідходну комплексну переробку біомаси рослинної сировини, що є однією з найважливіших задач екології та хімічної технології.

10. Вилучення полютантів зі стічних вод та рідких відходів адсорбентами із природної сировини. Сучасним методам глибокого очищення стічних вод і екологічно безпечної переробки відходів від багатьох небезпечних забруднювачів є адсорбція. Адсорбційна переробка рідких відходів ефективна в усьому діапазоні концентрацій розчинених домішок. Адсорбція відносить до простих технологічних процесів і, на відміну від хімічних і біохімічних методів, може бути реалізована при високих швидкостях потоку середовищ, що очищаються. До сорбентів з природних матеріалів відноситься бентоніт, глауконіт, соняшникове лушпиння, кукурудзяні відходи, цеоліт. Вони широко розповсюджені в Україні. Доступними і недорогими матеріалами є відходи харчової промисловості. Відпрацьовані природні адсорбенти можна утилізувати шляхом застосування в технологіях отримання інших продуктів, вони не потребують регенерації. Впровадження нових технологій адсорбційного очищення стічних та переробки відходів дозволить знизити техногенне навантаження на навколишнє середовище промислових міст та отримати додаткові цінні компоненти для виробництва добрив та бітумінеральних композицій.

11. Одержання біомінеральних добрив, біогазу та кальцинованої соди з вторинної сировини. Пропонується одержання біомінеральних добрив з рослинної сировини із використанням мікробіологічно активної добавки (молочної сироватки) та модифікації амоній сульфату золою соняшникового лушпиння для підвищення поживних речовин у готовому продукті. Запропоновано одержувати кальциновану соду новим методом, а саме шляхом уловлювання вуглекислого газу натрій гідроксидом із біогазу – продукту біохімічної деструкції органічно-мінеральних відходів.

Загальні відомості про «зелені технології» та детальна інформація про перераховані наукові напрями наведена у дванадцяти основних розділах монографії. Кожна робота приймала участь у щорічних конкурсах наукових проєктів або інших наукових заходах та була достойно оцінена експертною комісією.

## РОЗДІЛ 1 ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ

Перед нами постали гострі екологічні проблеми, у тому числі і ресурсні, які потребують технологічних проривів, нових поглядів та інноваційних рішень. Тому, останнім часом весь світ орієнтується на реалізацію стратегії екологічно орієнтованого зростання до якої відносяться «зелені технології». Визначень цього поняття може бути багато, але у даному випадку слід орієнтуватись на поставлену мету – зниження негативного впливу на навколишнє середовище. Досягти поставлену мету можна різними шляхами, наприклад, зменшенням кількості відходів, підвищенням енергоефективності і скороченням об'ємів використання природних ресурсів, як на промислових підприємствах так і у побуті.

«Зелені технології» створюються у результаті проведення досліджень, які стосуються широкого кола наукових дисциплін – від хімії та матеріалознавства до наук про життя і розглядаються як парасолька для конвергенції інших технологій і джерело економічного зростання у XXI ст. Інновації в галузі «зелені технології» (еко-інновації) спрямовані на застосування нових продуктів і процесів з метою зниження використання природних ресурсів і утворення шкідливих речовин протягом життєвого циклу продукції. Вони сприяють удосконаленню, упровадженню і здешевленню зелених технологій.

Статтею 34 Порядку денного на XXI ст., прийнятого Конференцією з навколишнього середовища і розвитку у м. Ріо-де-Жанейро (1992 р.), визначено, що екологічно чисті технології є менш забруднюючими, передбачають більш раціональне використання всіх ресурсів, дають змогу знешкодити більше відходів і продуктів, створених у результаті їх використання, та забезпечити більш прийнятне оброблення залишкових відходів порівняно з технологіями, які існують зараз. Екологічно чисті технології є маловідходними та безвідходними технологіями перероблення і отримання готового продукту, а також сприяють попередженню забруднення довкілля.

У наукових працях використовується декілька назв для таких технологій: «екологічно безпечні»; «екологічно сталі»; «екологічно чисті» або просто «екологічні», «чисті», «зелені технології». Тлумачення визначення «екологічно чисті технології» міститься у російському перекладі англійського тексту «ecologically sound technologies» згаданої вище статті 34, хоча використовують і термін «безпечні», керуючись широким спектром значень англійського слова «sound». Термін «зелені» технології введено у 2008–2009 рр. відповідно до концепції Глобального зеленого курсу Екологічної програми ООН (ЮНЕП – UNEP, United Nations Environment Programme). Всі ці терміни належать до одного широкого класу технологій, які слід розглядати диференційовано з точки зору їх впливу на результат: за ступенем вирішення проблеми боротьби із забрудненнями; за сферами дії (енергетичні, будівельні технології, технології аграрного виробництва); за принципом дії (біотехнології, нанотехнології тощо).

Згідно класифікації технологій відносно їх спроможності до ефективного використання природних ресурсів і збереження довкілля складена табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Групування чистих технологій за ступенем вирішення екологічних проблем

Технології	Функціональне призначення
Спрямовані на боротьбу з викидами	Мінімізація накопичення забруднюючих речовин впродовж всього циклу виробництва і споживання (збирання забруднюючих речовин та їх нейтралізація, поглинання двооксиду Карбону тощо). Боротьба зі скидами забруднюючих речовин і/або відходами у кінцевій стадії процесу виробництва (або споживання)
Профілактика	Спрямовані на скорочення неефективності, а отже, зменшення втрат матеріалів, енергії та води (енергоефективне освітлення і двигуни, економічні автомобілі та більш чисті технології процесу). Запобігання або мінімізація накопичення забруднюючих речовин впродовж всього циклу виробництва і споживання
Заміщення	Спрямовані на введення відновлюваних ресурсів (фотоелектричні системи, вітряки, виробництво біопалива), задіяні у допоміжному процесі або через заміщення вхідних матеріалів. Заміщення відновлюваними матеріалами невідновлюваних ресурсів для виробництва і споживання, зокрема джерел енергії
Зберігання	«М'які» технології, що зберігають природу та екосистеми. Охоплюють методи управління водозбірними басейнами, лісами, водно-болотними угіддями тощо. Збереження природи та екосистем у такий спосіб, щоб вони залишалися «здоровими», біорізноманітними, продуктивними і стабільними
Відновлення	Спрямовані на фізичне і хімічне очищення (рекультивация земель, локалізація розливу нафти та її видалення), реабілітацію інфраструктури (відновлення шахт та інфраструктури поселень). Відновлення знищених екосистем з метою зупинення або відвернення тенденції погіршення стану навколишнього середовища
Адаптація	Прийняття до змін клімату (управління прибережними зонами, виведення нових сільськогосподарських сортів), до виснаження озонового шару (посиллення опору до ультрафіолетових променів покриттів, пластмас, одягу), до засолення ґрунту (інтегровані системи землеробства тощо). Адаптація процесів і систем виробництва та споживання до очікуваних незворотних змін у навколишньому середовищі

Ця класифікація відзеркалює еволюцію зелених технологій: від першої генерації «кінцеві технології», до другої – «технології профілактики», які зменшують екологічні наслідки, підвищують ефективність виробництва і до третьої – «екологічно сталі технології» (інтегровані системно для забезпечення всіх аспектів сталого розвитку: економічних, екологічних і соціальних). Усі вони вимагають мотивації бізнесу до їх ефективного впровадження.

Згідно сфери впровадження розглядають такі класи «зелених технологій»:

- загальне екологічне управління (зменшення забруднення повітря та води, управління відходами, відновлення ґрунтів, екологічний моніторинг);
- виробництво енергії з відновлюваних і альтернативних негорючих джерел;
  - спалювання з потенціалом зменшення викидів парникових газів;
  - пом'якшення змін клімату (уловлювання, зберігання парникових газів);
  - з непрямым внеском у зменшення викидів (енергозбереження, виробництво водню, паливні комірки);
  - зі зменшення викидів і підвищення ефективності використання палива на транспорті;
  - підвищення енергоефективності в будівлях і системах освітлення. Часто сюди відносять зелену комп'ютеризацію.

«Зелені технології» постійно розвиваються і замінюються більш досконалими. Удосконалюються також і їх класифікація та склад індикаторів.

Розвиваючись у відповідь на вимоги екологічної політики, вони знайшли своє місце у класифікації видів природоохоронної діяльності Євростату. Подальша еволюція відбувається у напрямі відображення взаємозв'язку з джерелом знань – науковою діяльністю. Іншим фактором розвитку індикаторів є розширення індустрії та ринків екологічних товарів і послуг.

Керівництво ОЕСР (Організація економічного співробітництва і розвитку) та Євростату 1999 р. визначає, що «індустрія екологічних товарів і послуг складається з діяльності, спрямованої на виробництво товарів і надання послуг для оцінювання, попередження, мінімізації або усунення екологічного збитку для води, повітря і ґрунту, а також вирішення проблем, пов'язаних з відходами, шумом та екосистемами. Вона включає в себе більш чисті технології, продукти і послуги, які знижують екологічні ризики і мінімізують забруднення довкілля і використання ресурсів». З цих позицій сектор еко-індустрії поділено на три основні групи:

1. Група «Управління забрудненням» – контроль забруднення повітря; управління стічними водами; управління твердими побутовими відходами; відновлення/очищення ґрунту і води; зниження шуму/вібрації; моніторинг, аналіз, оцінка.

2. Група «Більш чисті технології і продукти»

3. Група «Управління ресурсами» – вхідний контроль забруднення повітря; постачання води; повторне використання води; установки з відновлюваної енергетики; тепло/енергозбереження; сталі сільське



господарство і рибальство; стале лісництво; управління природними ризиками; еко-туризм.

Група «Управління забрудненням» становить ядро індустрії екологічних товарів і послуг та охоплює товари і послуги, що надаються лише з метою захисту довкілля. Групи «Більш чисті технології і продукти» та «Управління ресурсами» охоплюють товари і послуги, які нерідко забезпечують досягнення не лише природоохоронної мети. Їх групування і оцінювання ще не завершені.

У рамках проекту з інтеграції екологічної та економічної політики ОЕСР запропоновано інший методичний підхід до класифікації – на основі двох груп індикаторів результату:

- бібліометричні дані (наукові публікації);
- технометричні дані (патентна документація).

Наявність широкої бази даних патентної статистики PATSTAT, створеної ОЕСР разом з Європейським патентним офісом (понад 70 млн. патентних документів), дає змогу здійснювати дезагрегацію індикаторів винаходів за технологічними напрямками, типами документів, а також згідно галузі науки, в якій здійснено винахід.

Результати аналізу посилань на наукові публікації у згаданій патентній документації свідчать, що найбільша частина патентів на чисті енергетичні технології отримується згідно результатів досліджень у матеріалознавстві (24,2%), у фізичних (14,5%) і хімічних (18,6%) науках.

Сфери впровадження зелених технологій найкраще відображає структура еко-індустрії, яка у Євросоюзі охоплює п'ять крупних секторів:

- управління забрудненням, включаючи контроль забруднення повітря;
- перероблювані матеріали/рециклінг;
- постачання екологічних технологій/обладнання;
- відновлювана енергетика;
- екологічне будівництво.

Сектор екологічних технологій містить у собі різноманітні види, зокрема: вітрові турбіни; сонячні панелі; очищення води та управління водними системами; гібридні двигуни; біопаливо; стале будівництво.

Нещодавні прогнози розвитку світової економіки показали, що зростання народонаселення, енергоспоживання, виробництва забруднюючих речовин і кількості відходів з часів першої промислової революції відбувається за експонентою. Населення планети зростає у 2050 р. до 9 млрд. чол., 98% населення буде жити в країнах, що розвиваються, і нових незалежних державах. Воно буде витрачати більше природних ресурсів без їх достатнього відновлення, забруднюючи довкілля відходами виробництва і споживання. Світовий попит на енергію протягом 2008–2035 рр. зростає на 36%.

Отже, наступна хвиля технологічних змін має бути спрямована на ефективне використання природних ресурсів, зокрема енергетичних, на здійснення змін у ресурсній базі виробництва за рахунок використання нових матеріалів і відновлюваної енергетики. Розвиток, комерціалізація та

упровадження новітніх технологій відіграватимуть ключову роль у забезпеченні економічного зростання.

Для здійснення такого прориву ЮНІДО (UNIDO – United Nations Industrial Development Organization) закликає до промислової революції, МЕА (Міжнародне енергетичне агенство) – до революції енергетичних технологій, яку потрібно здійснити протягом 30–40 років. Спільними дослідженнями ООН, МЕА, ОЕСР визначена глобальна мета розвитку сталої енергетики майбутнього, у тому числі:

- забезпечення загального доступу населення планети до електроенергії;
- зменшення до 2030 р. світового споживання енергії на 40%;
- обмеження до 2100 р. підвищення світової середньорічної температури до 2°C порівняно з доіндустріальним рівнем за умов відповідного зменшення емісії парникових газів, зокрем Карбону  $\text{CO}_2$ .

За розрахунками МЕА, комбінація існуючих і нових енергетичних технологій може забезпечити до 2050 р. зменшення вдвічі обсягу емісії Карбону від енергетики порівняно з поточним рівнем. Інше завдання енергетичної революції – забезпечити щонайменше 30% сумарного обсягу споживання енергії за рахунок підвищення енергоефективності на виробництві та у споживанні [1].

## **1.1 Світові екологічні проблеми та впровадження «зелених технологій»**

Міжнародна Організація економічного співробітництва і розвитку (ОЕСР) надає цікаві дані стосовно використання сировини [2]. У статті зазначено, що до 2060 року використання сировини може збільшитись у 2 рази і призвести до ще більш серйозних екологічних наслідків. Головним чином це пов'язане зі зростанням світової економіки та підвищенням рівня життя. Прогнозується збільшення добування корисних копалин і переробка сировини (біомаса, викопне паливо, метали і неметалічні мінерали), що призведе до підвищення рівня забруднення повітря, водних ресурсів, ґрунтів і спричинить зміну клімату. Не зважаючи на перехід до більш ефективного виробництва використання природних ресурсів зростає і це спричиняє тиск на навколишнє середовище (рис. 1.1).

У наданому прогнозі враховано, що у майбутньому можливе зниження попиту на товари з Китаю та інших країн з економікою, що розвивається, тобто будемо спостерігати зниження інфраструктурного буму. У доповіді, що була представлена на Всесвітньому економічному форумі у Йокогамі, представник з Японії наголосив, що найбільше зростання попиту на ресурси буде стосуватись корисних копалин, у тому числі будівельних матеріалів і металу, особливо у країнах зі швидкозростаючою кількістю населення. Неметалічні корисні копалини (пісок, гравій, вапно, щебінь) складають більше половини з матеріалів, що зараз використовуються.

Підприємства з перероблення відходів наразі займають десяте місце у гірничодобувному секторі (згідно долі ВВП). Передбачається, що згодом їх

роль зросте і вони стануть більш конкурентоспроможними, однак все ж таки вони будуть займати нижчі позиції у відношенні до добування первинного матеріалу. Добування і виробництво основних семи металів (Феруму, Алюмінію, Купруму, Цинку, П्लомбуму, Нікелю і Мангану) і будівельних матеріалів (бетону, піску, гравію) чинить значний вплив на навколишнє середовище і здоров'я людини, а також створює значний попит на енергетичний ресурс. Добування і спалювання викопних видів палива є основним джерелом викидання парникових газів. У зв'язку з відсутністю нової політики скорочення викидів – загальні викиди CO<sub>2</sub> зростуть до 2060 року від 28 до 50 Гт.

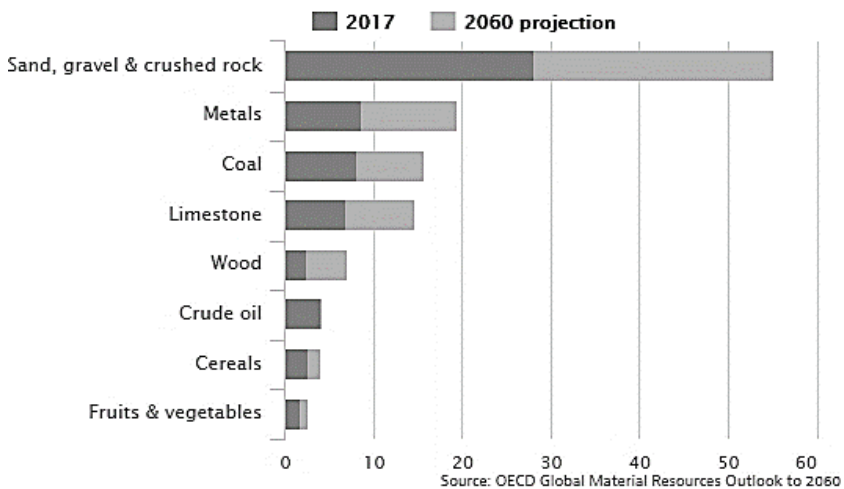


Рисунок 1.1 – Прогнозування зростання використання ресурсів до 2060 року

Згідно рейтингу, опублікованому Всесвітнім фондом дикої природи (WWF) і компанією «Cleantech», до країн-лідерів у яких створені умови для розвитку екологічно чистих технологій відносяться Данія, Ізраїль, Швеція, Фінляндія і США. У дослідженні приймали участь 38 розвинених країн, які оцінювались згідно 15 показників, що характеризують стан інноваційної діяльності у сфері «зелених технологій».

На сьогодні Німеччина, в міжнародному масштабі, одна з передових країн у галузі захисту клімату і переує у розробці відновлюваних видів енергії. Федеральний уряд докладє активних зусиль до захисту клімату, винайдення стратегій розвитку, що оберігають клімат, до співпраці в галузі енергетики. Згідно Рамкової Конференції ООН про зміну клімату Німеччина скоротила викиди парникових газів. У глобальному індексі захисту клімату, який веде незалежна екологічна організація Germanwatch, країна посідає друге місце.

Вже протягом багатьох років Німеччина крокує шляхом, який поєднує захист клімату і довкілля у сенсі сталого господарювання. Ключ для цього – у

подвійній стратегії підвищення енергетичної ефективності та ефективнішого використання ресурсів, а також у розробці нових джерел відновлюваної енергії та вирощуванні сировинних ресурсів. Це сприяє розвитку інноваційних енергетичних технологій як з боку тих, хто їх пропонує (електростанцій і виробників відновлюваних енергоносіїв), так і з боку тих, хто має на це попит, тих, хто цю енергію споживає, наприклад, користувачі домашніми приладами, власники автомобілів і будинків. Захист природи («Захист природних засад життя») як мета держави з 1994 р. зафіксований у статті 20а Основного закону. Неушкоджена природа, чисті повітря і вода – передумови для високої якості життя і довкілля в Німеччині. Стосовно збереження чистоти повітря і води екологічні показники спрямовані у позитивному напрямку, оскільки за останні роки було значно знижено кількість викидів, наприклад парникових газів у дорожньому русі, не зважаючи на зростання транспортних одиниць. Майже на 50% знижене викидання CO<sub>2</sub> завдяки встановленню автомобільних каталізаторів; на 90% – SO<sub>2</sub> від електростанцій, що працюють на бурому і кам'яному вугіллі, завдяки законам про видалення Сульфур з димових газів; на 12% знижені добові витрати питної води на душу населення за рахунок використання новітніх побутових приладів та багато інших досягнень [3].

Відповідно класифікації запропонованої ОЕСР «зелені технології» охоплюють наступні сфери:

1. Загальне екологічне управління (управління відходами, боротьба з забрудненням води і повітря, відновлення земель тощо).

2. Виробництво енергії з відновлюваних джерел (сонячна і вітрова енергія, біопаливо тощо), зменшення наслідків зміни клімату, зниження викидів до атмосфери, підвищення ефективності використання викопного палива, а також енергоефективності у спорудах, а також під час використання освітлюючих приладів.

Фактично «зелені технології» охоплюють усі сфери економіки: енергетику, промисловість, транспорт, будівництво, сільське господарство та інші. Нині вони впроваджуються в увесь ланцюжок діяльності компаній, включаючи, окрім виробництва і споживання, менеджмент і методи організації виробництва.

Екологічні технології, як правило, дозволяють значно знизити споживання ресурсів, розширити використання побічних продуктів. Так, сучасні холодильники споживають на 75% менше електроенергії, ніж їх аналоги у 1975 р. при підвищенні потужності на 20%, зокрема, завдяки покращеній ізоляції і ефективнішим системам охолодження. Повітряний транспорт, в розвинених країнах, використовує на 50–60% менше енергії з розрахунку на одного пасажира в порівнянні у початком 1970-х років, а вантажний транспорт – на 10–25% менше палива на тонну-кілометр. Ефективнішим стає видобуток нафти і газу: якщо раніше побічний газ спалювався у факелах, то сьогодні він активно використовується; передові технології дозволяють впродовж тривалого часу експлуатувати навіть старі нафтові родовища. У «зеленому будівництві» не лише повторно

використовуються будівельні матеріали, але і утилізується сміття, застосовуються нові ізолюючі матеріали і альтернативні джерела енергії, відпрацьоване тепле повітря надходить на опалення приміщень тощо.

Серед головних галузей розроблення і впровадження «зелених технологій» ключовою є енергетика. Основними напрямками її «екологізації» є підвищення енергоефективності і розвиток нових джерел енергії, в першу чергу поновлюваних. Найбільш простими і ефективними методами зниження споживання енергії і рішенням інших екологічних проблем є застосування технологій, орієнтованих на покращення теплоізоляції будівель, використання легших матеріалів у транспортних засобах, зниження витоків води на муніципальних системах, а також вдосконалення методів зберігання сільськогосподарської продукції. Отже, будь-які заходи стосовно зниження ресурсоемності та використанні матеріалів можуть чинити істотний вплив на довкілля. Наприклад, найбільша американська роздрібна компанія Wal-Mart поставила перед своїми постачальниками завдання скоротити об'єми пакувального матеріалу на 5% продовж 2008–2012 рр. Враховуючи, що річний прибуток компанії складає близько 400 млрд доларів, це істотний показник, впровадження якого істотно впливає на навколишнє середовище, наприклад, знадобиться менше ресурсів для виробництва пакувальних матеріалів, палива для перевезення полегшеного вантажу та інші переваги.

Згідно статистичних даних ОЕСР частина державних витрат на дослідження і розробки (ДіР) в галузі енергетики і захисту навколишнього середовища у загальному бюджеті у 2008 році для Нової Зеландії складала майже 14%, Японія і Республіка Корея – 12–13%, ЄС – більше 7%, США, Швейцарія, Ізраїль і Росія – менше 2%. Фінансування розвитку ДіР істотно зростає переважно у галузі виробництва біопалива другого покоління (наприклад, целюлозне і біодизельне паливо на основі водоростей), технологій «інтелектуальних мереж», обладнання для освітлення, високотемпературних зверхпровідників, сонячної енергії.

У багатьох розвинених країнах діють масштабні державні плани і програми, що спрямовані на стимулювання розроблення екологічних технологій та інновацій, створюються спеціальні дослідницькі центри і фонди. Значним стимулом розвитку «зелених технологій» слугують стандарти, податки, субсидії та інші заходи державної політики. Так, сьома рамкова програма науково-технологічних заходів ЄС на 2007-2013 рр. виділила 10 млрд євро на розвиток екологічно чистих технологій. У США діє безліч програм, спрямованих на заохочення розвитку природоохоронних технологій.

Тенденцією останніх років є підвищена увага до екологічних технологій країн, що швидко розвиваються. Наприклад, значні фінанси на їх розробку виділяються у Китаї та Індії. Зараз у Китаї діють більше 1600 державних інкубаторів і наукових парків, більшість з яких залучені до проектів з розроблення екологічно чистих технологій. Завдяки цьому Китай займає одну з лідируючих позицій у світі згідно патентів у шести основних областях,

включаючи вітрову енергетику, виробництво біопалива і екологічно чисте використання вугілля.

Важливу роль у проведенні наукових досліджень і розробок відіграють приватні компанії (у тому числі малий і середній бізнес), які розглядають їх у якості можливості підвищити ефективність виробництва і, як наслідок, свої конкурентні переваги. Так, більша частина глобальних інвестицій до екологічно чистих технологій, які лише за 2006-2008 рр. виросли на 60% до 148,4 млрд дол., доводилася на приватні компанії. Значну активність в цій області проявляють венчурні компанії. Згідно даних компанії «Cleantech», венчурні і корпоративні інвестиції до екологічно чистих технологій виросли у 2011 р. до 8,99 млрд дол.

На рисунку 1.2 наведені дані щодо країн-лідерів згідно витрат на ДіР станом на 2016 рік.

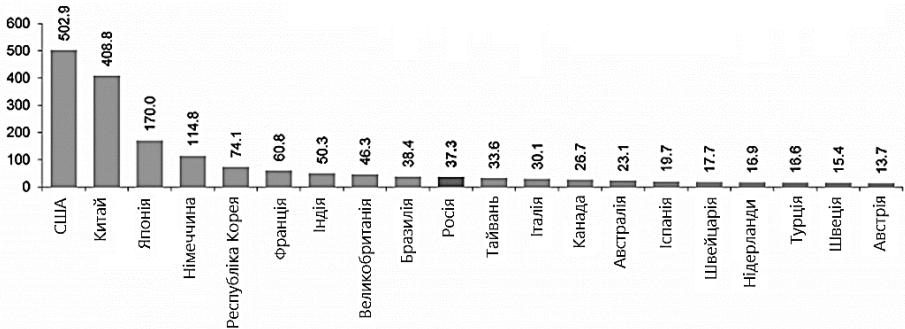


Рисунок 1.2 – Двадцятка країн-лідерів згідно об'єму внутрішніх витрат на дослідження і розроблення: 2016 рік (млрд доларів США; у розрахунку згідно паритету купівельної спроможності національних валют)

Китай продовжує активно нарощувати вкладення у науково-дослідні і дослідно-конструкторські роботи, за витратами на які вже три роки поспіль обходить країни ЄС і впритул наближається до США. У порівнянні з початком 1990х витрати КНР на наукові розробки зросли майже у 40 разів, а з початку 2000х їх об'єм збільшується удвічі швидше, ніж китайський ВВП.

У рейтингу The Global Innovation Index 2017 самих інноваційних країн, який складає Всесвітня організація інтелектуальної власності (WIPO) ООН, рівень інноваційної активності підприємств станом на 2015 р. склав у Німеччині – 67,0%, Франції – 56,4%, Фінляндії – 55,3%, Японії – 47,9%, Словаччині – 31,1 %, Естонії – 26,5%. За даними досліджень на 2018 р. найбільше витрат на інновації припадає на галузь охорони здоров'я, бо все, що ми робимо на планеті відображається і на власному стані здоров'я, тому людство потребує більше ліків та обладнання для обстеження.

Один з основних показників розвитку «зелених» технологій є патентна активність. У 2000-і роки значне зростання демонстрували технології щодо

зниження наслідків зміни клімату. Найбільшими темпами зростало число патентів у сфері поновлюваної енергетики і контролю над забрудненням повітря. Набагато повільніше зростало число патентних заявок в галузі зберігання енергії і переробки матеріалів. У винахідницькій діяльності в галузі виробництва енергії з поновлюваних і невикопних джерел як і раніше лідирують європейські країни: у кінці 2000-х років на них доводилося 37% патентів в цій сфері, за ними йшли США і Японія. Китай в цьому виді патентів займав восьме місце. В окремих сферах основними розробниками виступають інші країни. Наприклад, США мають провідні позиції згідно патентів в галузі виробництва електричних і гібридних автомобілів, Нідерланди – енергоефективності у будівлях і приладах освітлення. Наразі згідно даних Всесвітньої організації інтелектуальної власності, Китай є світовим лідером з кількості заявок на патенти. На його частку доводиться більше 40% усіх заявок. У топ-10 компаній з кількості заявок на патенти Китай має трьох представників – Huawei (1 місце), ZTE (2 місце) і BOE Technology (7 місце).

Основна частина «зелених технологій» зосереджена у відносно вузькому колі країн, при цьому різні країни спеціалізуються на тих або інших видах технологій. Технології для боротьби з водним і повітряним забрудненням, згідно управління відходами активно розвиваються у країнах ОЕСР: в Австралії – для боротьби з забрудненням води, у Данії – для поновлюваної (у першу чергу вітрової) енергетики, у Німеччині – для боротьби з забрудненням повітря, в Іспанії – для сонячної енергетики. Значний прогрес в розробленні «зелених технологій» відзначається також в країнах BRICS (Бразилія, Росія, Індія, Індонезія, Китай, ЮАР), вони розробляють технології для управління відходами, контролю над забрудненням води і поновлюваній енергетиці.

У перспективі очікується подальший прискорений розвиток широкого спектру екологічно чистих технологій. Згідно оцінкам експертів стратегічної консалтингової компанії «Roland Berger», екологічні технології стануть такими, що лідирують у розвитку світового господарства. До найбільш гострих глобальних екологічних проблем сьогодення відносять зміну клімату, доступ до якісної води та інших ресурсів, а також втрату біорізноманітності. Активно розвиваються технології, спрямовані на підвищення ефективності транспортних засобів і будівельних матеріалів. Нові методи виробництва об'єднують ряд технологій, таких як нано-, біо- та інформаційні технології; як і раніше простежуватиметься тенденція до мініатюризації продукції. Здійснені прориви у галузі розроблення обладнання для зберігання енергії, що відіграє особливу роль у розвитку поновлюваної енергетики, оскільки дозволяє створювати запаси енергії на певний час. Стрімко розвивається біотехнологія, нанотехнології у сільському господарстві та енергетиці (наприклад, у виробництві світлодіодів, нанопокриття для зберігання і виробництва енергії, а також у будівлях) тощо.

До переваг впровадження «зелених технологій» відносяться, в першу чергу, покращення стану довкілля і здоров'я людей, збереження ресурсів,

підвищення ефективності виробництва, тобто конкурентоспроможності продукції, що випускається.

В той самий час серйозним питанням є економічна ефективність розроблення і впровадження «зелених технологій», що багато у чому залежить від конкретної сфери застосування. На первинному етапі розвиток «зелених технологій» може бути дуже витратним, проте надалі, як показують дослідження, процес може забезпечити не лише збереження природного капіталу, але і більш високий рівень ВВП. Це багато в чому залежить від політики, що проводиться державою, покликаної згладжувати відмінності у цінах на «коричневі» (технології, що характеризуються високим рівнем забруднення довкілля) і «зелені технології». Саме висока ціна на електромобілі досі слугує одним з головних стримуючих чинників розвитку цього сектора.

Серед інших важливих обмежень впровадження «зелених технологій» є наступні:

1. Недоліки регулювання цієї сфери.
2. Довготривалість процесу їх розроблення і впровадження, що пов'язане з непередбачуваністю результату.
3. Складність перебудови існуючої громіздкої енергетичної і транспортної інфраструктури.
4. Дефіцит кваліфікованих дослідників і керуючого персоналу.
5. Психологічна неготовність людей до кардинальних змін у бізнесі або приватному житті.

Незважаючи на це розвиток «зелених технологій» стрімко прямує вгору. Розвинені країни і країни, що розвиваються перебудовують свою політику у бік «зеленого» розвитку, стимулюють розроблення і впровадження екологічно чистих технологій, впроваджують освітні програми згідно формування екологічної свідомості, проводять широкі інформаційні компанії для населення [4].

## **1.2 «Зелені технології» в Україні**

З кожним наступним роком третього тисячоліття у суспільній думці все частіше з'являються ідеї екологічного бізнесу. Проекти таких екологічних ініціатив сьогодні більш відомі під загальною назвою «зелений бізнес». Але через надмірну урбанізацію та небувалу технократичну налаштованість сучасного суспільства, в «зеленому бізнесі» багато що залишається не до кінця зрозумілим як самим підприємцям, так і пересічним громадянам. Найголовніше, що заважає організовано займатися такими проектами саме в Україні, – це безліч паперових справ та недосконалого чинного законодавства.

Більшість ідей екологічного бізнесу є не надто капіталоємними, а іноді виявляються і зовсім дешевими проектами. Нині, на різних континентах світу, такі проекти успішно реалізують бізнесмени середньої ланки, і вони мають



абсолютне право на свій широкий розвиток, щоб уже протягом найближчих років екологічний бізнес зміг гідно конкурувати з бізнесом традиційним.

На практиці здорові потреби сучасного суспільства вже сьогодні довели, що актуальність запровадження моделі екологічного бізнесу в Україні буде не лише не зайвою, але і стратегічно необхідною галуззю традиційних ринкових відносин. Про необхідність альтернативної енергетики, чи то екологічного будівництва, чи то утилізації та перероблення неорганічних відходів, або ж просто здорового харчування, останнім часом зайвий раз нагадувати не треба. Більш того, вже давно існують «зелені технології», за допомогою яких можна кардинально змінити людське уявлення про цивілізований світ. Існує велика кількість вже запатентованих ідей екологічного бізнесу, котрі щороку поширюються земною кулею. При цьому альтернативність подібних проєктів полягає не лише в їх екологічній, але і в економічній складовій. Таким чином, висновок одноставний: якщо у світового, та зокрема українського бізнесу і є перспективне майбутнє, то це майбутнє – за екологічним бізнесом.

Нижче наведені технології, які потребують обов'язкового впровадження в Україні, вони є перспективними, вигідними і вкрай необхідними.

### *Сміття – друге життя*

Сучасний світ абсолютно неможливо уявити без відходів життєдіяльності. Будь то відходи побутові, промислові, харчові, органічні чи неорганічні, але з кожним днем їх кількість лише зростає, і стає зрозумілим, що постійно їх накопичувати ми не зможемо.

Ще кілька десятиліть тому з'явилися перші ідеї щодо нешкідливої утилізації, або ж перероблення промислових відходів та побутового сміття. На сьогодні у світі успішно функціонують підприємства, котрі займаються тим, що переробляють кінцеві компоненти промислової діяльності для повторного їх використання.

Згідно оцінок експертів в середньому людина, що мешкає у місті, за рік виробляє близько 250 кг побутових відходів. З них 50% – це різноманітні полімерні матеріали, 25% – харчові відходи, 5–10% – паперові вироби, інше сміття приходится на вироби з текстилю, металу, гуми, скла тощо. Одними із найнебезпечніших видів побутового сміття є полімери та пластик, на повне природне розкладання яких потрібні тисячоліття.

Сьогодні класичною схемою перероблення відходів здебільшого є процес так званої рекультивациі, коли смітники з часом засипаються землею. Такий підхід є абсолютно неекологічним, а більш того – небезпечним. Адже засипаний ґрунтом смітник є джерелом «смітничого газу», котрий викликає парниковий ефект, що шкодить оточуючому середовищу.

Ринок подібних послуг в Україні майже зовсім порожній. Подібні підприємства в нашій країні можна перерахувати на пальцях однієї руки, а ось самого сміття навпаки – дуже багато. Експерти цього ринку встановили, що витрачені на встановлення таких потужностей ресурси можна відшкодувати буквально за декілька місяців, і при цьому рентабельність таких проєктів на

самому початку буде складати від 20 до 55% відсотків. Окрім цього, перероблене сміття можна використовувати у видобутку альтернативних видів енергії. У деяких країнах вже зараз сміття переробляється на електроенергію або газ, яким згодом забезпечуються як окремі оселі так і цілі промислові комплекси.

### *Енергія ґрунту*

Вже давно відомі методи отримання енергії через вітряні млини або сонячні батареї. Але ідея шістьох студентів Гарвардського університету про перетворення в електроенергію звичайного ґрунту заслуговує особливої уваги.

Сама технологія досить проста: в землю встановлюється анод і катод, які між собою з'єднуються монтажною платою, котра заряджає заздалегідь встановлену батарею. Генерованої таким чином енергії вистачає на декілька годин потужного освітлення. З розрахунків студентів один кубічний метр ґрунту на виході здатен дати енергії, достатньої для роботи однієї стандартної світлодіодної лампи. А мінімальної напруги такого видобутку вистачить для роботи мобільного телефону або радіоприймача.

### *Прісна вода*

Окрім проблем енергетичного характеру, перед усім людством сьогодні стоїть і проблема забезпечення планети чистою прісною водою. Висновки вчених з цього приводу не дуже втішні: найближчими десятиліттями деякі окремі регіони світу можуть залишитися зовсім без води. Зокрема це стосується і нашої країни. Але і цій проблемі є гідне вирішення.

Вже сьогодні у виробництво запущено новий прилад, котрий конвертує звичайне повітря у чисту воду! Назва цього приладу – «WaterMill». Один такий прилад здатен перетворювати повітря на 12 літрів чистої природної води. Тобто цей прилад не лише конвертує, а ще і фільтрує вже здобуту воду.

Компанія-виробник цього приладу вже працює над проектом аналогічного пристрою, для значно більших об'ємів повітря, а отже і води на виході. Ще одним винаходом, здатним допомогти людству в отриманні води є знову ж таки повітряні млини, які перетворюють морську воду на прісну. Такі млини були винайдені та запроваджені у Національному університеті Нідерландів. Принцип роботи подібного млина полягає у використанні механічної сили вітру у процесі зворотного осмосу. І до речі, у порівнянні з системами класичного осмосу цей проект виявляється достатньо недорогим, чим викликає інтерес у багатьох країн Третього Світу, які мають морські кордони. Один такий млин здатен переробляти кількість води, котрої вистачить для 500 людей на день, а загальний резервуар одного такого млина вміщує об'єм води на 5 днів.

### *Апциклінг (Ансайклінг)*

Сучасне людство важко уявити і без текстильної промисловості, у якій задіяні величезні ресурси зі всього світу. Щодня для створення нового одягу використовуються мільйони тон різноманітної сировини, більшість з якої не є

екологічною. Але і тут альтернатива знайдена. Подібно тому, як сміття отримує своє «друге життя», старий одяг так само можна перетворити на новий. У світі вже сьогодні існують невеликі підприємства, котрі займаються переробленням текстилю – апциклінгові компанії. Переваги такої діяльності для навколишнього середовища дуже вагомі. Замість того, щоб виробити нову синтетичну тканину, використовується вже існуюча тканина. Величезним плюсом апциклінгових компаній є їх доступність як для переробника, так і для замовника, адже перетворений одяг коштує значно менше від нового. У такому випадку задоволеними залишаються обидві сторони: виробники отримують постійних клієнтів та безкоштовну сировину для своєї діяльності, а споживачі – недорогий та переважно екологічний одяг. Таким чином старі светри, брюки, кофти тощо перетворюються на абсолютно нові шарфи, шапки, рукавиці.

### *Екологічне будівництво*

Не менш актуальною темою є екологічне будівництво. Нині сучасні мегаполіси переповнені важкими для навколишнього середовища спорудами, які вже зведені і продовжують будуватися кожен день. Переважна більшість усіх сучасних будівельних матеріалів несуть у собі велику кількість небезпечних для людського здоров'я речовин. І знов таки, «зеленим технологіям» є що відповісти такій тенденції.

Так, наприклад, вже сьогодні користується великою популярністю так зване солом'яне будівництво. Ця технологія не є новою, а прийшла до нас ще з давніх часів. Солом'яне будівництво – це технологія, котра дійсно перевірена часом. Переваг цього виду будівництва безліч: від екологічності та дешевизни, і до простоти спорудження та мінімальних строків зведення. Щоправда, модернізована технологія солом'яного будівництва дещо відрізняється від традиційної технології будівництва з так званого саману (у народі – мазанки). Нині поширена технологія зведення споруд з так званих солом'яних блоків, за допомогою яких будуються житлові будинки до 5 поверхів. Технологія виробництва солом'яних блоків передбачає попередню заготовку житньої соломи під високим тиском. Сучасні будинки з солом'яних блоків ні за якими показниками не поступаються традиційним будинкам з цегли або дерева. Усі якості таких споруд (міцність, теплоізоляція, шумоізоляція, герметизація, пожежна безпека та інші) не тільки не поступаються традиційним будівельним матеріалам, а й багато у чому є кращими.

Аналізуючи альтернативне екологічне будівництво слід додати, що сьогодні винайдено інноваційну цеглу, котра виробляється на 75% з коров'ячого перегною. При цьому подібна цегла на 20% легша і на 25% міцніша від традиційної глиняної цегли.

Екологічна безпека подібних будівельних речовин – це головний пріоритет будівництва як з солом'яних блоків, так і з цегли з перегною. Адже по-перше, для видобутку таких будівельних матеріалів не потрібно рити глибокі котловани, а по-друге, цегла з перегною оброблюється не вуглекислим газом, а за допомогою біогазу.

Ще однією «цікавинкою» екологічного будівництва сміливо можна називати екологічний бетон. Він є не лише безпечним для навколишнього середовища, але є й корисним для нього. В основі виготовлення такого бетону полягає ідея очищення повітря від зайвого ультрафіолетового випромінювання. Принцип дії цього будівельного матеріалу полягає у тому, що він конвертує сонячне ультрафіолетове світло таким чином, що процес окислення на його поверхні прискорюється у багато разів та прискорює його на сусідніх спорудах. Схожий принцип дії використовується при роботі автомобільних каталітичних конвекторів. Нині з такого бетону зведено 30-ти футові колони, які символізують міжнародний символ води і є частиною нового мосту через американську річку Міссісіпі [5].

«Зелені технології» В Україні хоча і не набули широкого розповсюдження, але вони поступово і впевнено входять в наше життя. Безліч вчених займаються розробленням технологій утилізації відходів, виготовлення енергоефективних матеріалів, нових методів ведення сільського господарства, пропонують нові підходи до використання природних ресурсів. Але найбільша увага наразі прикута до енергетичного сектору, який потребує модернізації та нових способів видобутку і використання енергії.

### *Відновлювана енергетика*

Наразі підготований звіт про «Перехід України на відновлювану енергетику до 2050 року». У звіті представлено модель переходу України на 91% відновлюваних джерел енергії до 2050 року. Зокрема, потрібно досягти 11% «зеленої» енергії у кінцевому енергоспоживанні до 2020 року та 25% «чистої» енергії у загальному первинному енергоспоживанні до 2035 року. В Україні є всі можливості для досягнення поставленої мети. Це і значний ресурсний потенціал, і покращене регуляторне поле, і механізми стимулювання виробництва «чистої» енергії, і чимало нових законодавчих ініціатив. Крім цього, сьогодні провідні країни світу на власному прикладі доводять, що збільшувати використання відновлюваних джерел енергії цілком реально.

Українські влада, бізнес і суспільство наразі вельми зацікавлені альтернативною енергією. Користувачі звертають увагу на «зелені технології» з цілого ряду причин. Так, державі необхідно скорочувати залежність країни від газу і тому вона створює умови для переходу до відновлюваних джерел. Бізнес інвестує в будівництво сонячних електростанцій.

З одного боку, відомо, що чим більш сонячним є регіон, тим більше користі в ньому буде від встановлення сонячних панелей. Територія України не така вже сонячна, для цього типу «зеленої енергії» найкраще підходять південні регіони. З іншого боку, в більш північних Нідерландах з успіхом використовують сонячні панелі навіть уздовж трас. Тестування показало, що кілометр такої дороги в країні на півночі Європи може забезпечити річним запасом енергії 50 домогосподарств або 900 тис. км ходу електромобіля. У Польщі, яка розташована на північ від України, вже у 2015 році 12% енергії отримували від сонячних панелей.

Згідно оцінювання статистичної служби Європейського союзу Eurostat, Україна може виробляти до 74% енергії з поновлюваних джерел, де 5% - із сонячної. Таким чином, хоча інтерес до сонячних панелей зростає, це джерело енергії не є ключовим для країни. На рис. 1.3 показано розподілення поновлюваних джерел енергії згідно ефективності для України.



Рисунок 1.3 – Розподілення поновлюваних джерел енергії згідно ефективності для України за даними статистичної служби Eurostat

Згідно інтенсивності сонячного випромінювання Україна умовно поділяється на чотири зони. Сумарне середньорічне сонячне випромінювання у найбільш «похмурій» частині країни становить 1000 кВтгод/м<sup>2</sup> (північ і центр), а в найбільш ясній – до 1350 кВтгод/м<sup>2</sup> (Одеська область і Крим). Сонячна карта України наведена на рис. 1.4. Отже, Україна близька до Європи згідно сонячної активності, хоча дуже далека від самих сонячних регіонів.

На зелені джерела енергії до цього моменту в Україні перейшло 2323 домогосподарства, з яких 1200 – лише у 2017 році. Загальна потужність встановлених нині панелей становить 37,1 мегават. За даними Zorlu Energy, в 2018 році вона досягне 600 мегават у нашій країні. Лідерами є далеко не найбільш сонячні регіони країни – Київ, Київська, Дніпропетровська та Тернопільська області (рис. 1.5).

Як пояснюють у Держенергоефективності, попит на сонячні панелі обумовлено введенням зеленого тарифу в 2015 році, завдяки якому домогосподарства, які використовують сонячні установки потужністю до 30 кВт, можуть реалізовувати сонячну енергію за тарифом 18,09 євроцентів/кВтгод до 2030 року. Крім цього, є підтримка переходу на відновлювану енергію в регіонах: влада Львівської області відшкодовує 22% кредиту на панелі, Житомирської – 20% кредиту.

Український ринок сонячних панелей заповнений переважно китайськими брендами, що не дивно з урахуванням того, що в Азії розміщено значну частину світового виробництва електроніки, техніки тощо. Навіть європейські бренди часто виробляють в азіатських країнах.



Рисунок 1.4 – Сонячна карта України Solar Soul

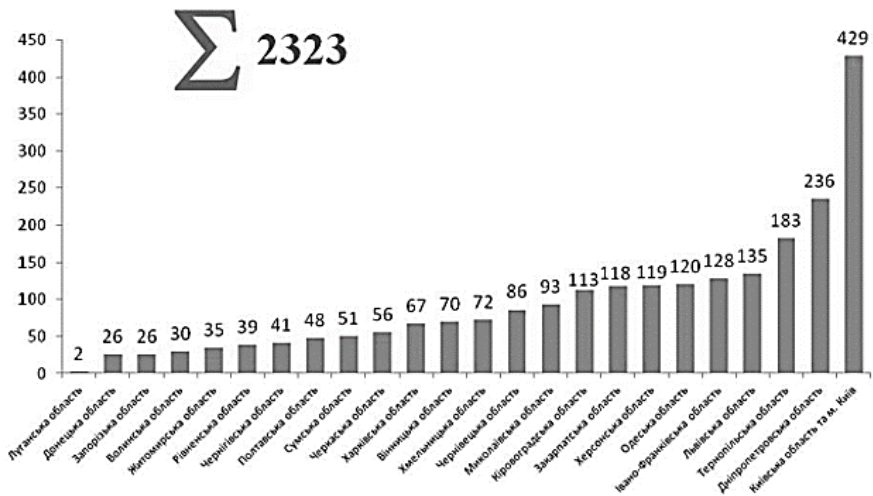


Рисунок 1.5 – Кількість сонячних енергосистем (СЕС) приватних домогосподарств станом на 01.10.2017 року

Сонячні панелі поділяються на три типи: монокристалічні, полікристалічні (ті та інші кремнієвими), а також тонкоплівкові, але останні слабо поширені на ринку. Вважається, що вони поступаються монокристалічним. Монокристалічні коштують дорожче, їх ефективність і продуктивність вище, вони більше підходять в умовах дефіциту вільного простору. Але, на практиці це не завжди так – ефективність і вартість кожної конкретної панелі залежить від ціни виробника, а також від швидкості деградації. Крім цих технологій, у

виробництві сонячних панелей як напівпровідник використовують телурид кадмію, який, порівняно з полікристалічними панелями, дозволяє скоротити вартість. Такі панелі виготовляє американська компанія First Solar. Виробник обіцяє, що у причорноморському регіоні ефективність його панелей на 5–6% вище, ніж кремнієвих аналогів.

Особливо слід виділити український стартап Solar Gaps – жалюзі із сонячними панелями, на які варто звернути увагу жителям багатопверхівок, у яких чисто фізично обмежені можливості розміщувати габаритні панелі. Їх розробив українець Євген Ерік. Згідно оцінок автора проекту, такі жалюзі в двокімнатній квартирі, вікна якої виходять на південь, здатні виробляти до 100–150 кВт на місяць. При середньому споживанні домогосподарства від 100 до 250 кВт, вони закривають потребу в електроенергії якщо не повністю, то щонайменше істотно. Загалом у цьому напрямі рухаються й всі цивілізовані країни [7].

До десятки самих потужних електростанцій світу ввійшли наступні [7]:

1. Сонячна ферма Топаз (Каліфорнія, США) – потужність 1,096 ГВт.
2. Сонячна електростанція Agua Caliente (Аризона США) – 626 ГВт.
3. Сонячна електростанція Mesquite (Аризона США) – 413 ГВт.
4. Каліфорнійська сонячна ферма (Каліфорнія США) – 399 ГВт.
5. Гідроенергетичний сонячний парк Хуанхе (Цинхай, Китай) – 317 ГВт.
6. Сонячна електростанція Каталіна (Каліфорнія, США) – 204 ГВт.
7. Сонячна ферма Xitieshan (Цинхай, Китай) – 150 ГВт.
8. Сонячний парк Нінся Qingyang (Нінся Китай) – 150 ГВт.
9. Сонячний парк (Перово, Крим) – 133 ГВт.
10. Північний проект Срібло (Невада США) – 122 ГВт.

Сонячні електростанції, які ще кілька років тому можна було зустріти лише на півдні країни, розповсюдились майже всіма регіонами. Чим більше сонця, тим цікавіший регіон для впровадження цього виду альтернативної енергетики, але важливими є також інші фактори – пропускна здатність енергомереж та політика місцевої влади. Наприклад, у 2017 році на другому місці згідно приросту СЕС опинилася Івано-Франківська область, при тому, що вона не має високих показників сонячної радіації. Об'єм потужностей Одеської області становить 241 МВт (пік запуску проектів припав на 2012–2013 роки). Вінницька область – 128 МВт. Херсонська область – 98 МВт. Окремо слід зазначити Чернабиль, де є багато планів для використання цієї території для розвитку сонячної енергетики. Тут можливо встановити станції потужністю близько 1200 МВт. Для реалізації проекту ведуть переговори з інвесторами, зокрема французькою компанією Engie SA, та готують проекти з модернізації інфраструктури і приєднання до енергомереж [8].

Отже, Україна повністю готова до впровадження «зелених технологій», які можуть бути запозичені з інших країн або розроблені безпосередньо вітчизняними вченими. Кожного року молоді науковці пропонують багато ідей, що стосуються перероблення відходів, нових поглядів на використання сировини, раціонального енергозбереження та багато інших. Кожного року

відбувається слухання проектів конкурсу «Молоді вчені – Дніпропетровщині», де представлені найкращі сучасні наукові роботи, які не лише вражають своїми ідеями, але і адаптовані для впровадження на українському ринку. У подальших розділах можна більш детально ознайомитись з «зеленими» проектами, що стали переможцями конкурсу або потрапили до відбіркового туру.

### 1.3 Література

1. Мусіна Л.А. Зелені технології й інновації як рушій економічного зростання: державна політика і перспективи розвитку // Л.А. Мусіна. – НТІ. – №4. – 2012. – С. 22-28.

2. Raw materials use to double by 2060 with severe environmental consequences. – Спосіб доступу URL: <http://www.oecd.org/newsroom/raw-materials-use-to-double-by-2060-with-severe-environmental-consequences.htm>

3. Зелені технології – шлях до сучасної і сталої кліматичної та енергетичної політики (Йоахим Вілле). – Спосіб доступу URL: <http://zeleni.biz>

4. «Зеленые» технологии в глобальной экономике» (Пискулова Н., МГИМО). – Спосіб доступу URL: <http://ecology-ru.livejournal.com/1070555.html>

5. «Зелені технології»: альтернатива існує. – Спосіб доступу URL: <http://www.esz.org.ua/?p=5047>

6. Промінь сонця золотого: Як перейти на сонячну енергію в Україні – Спосіб доступу URL: <https://ua.112.ua/statji/promin-sontsia-zolotoho-yak-pereity-na-soniachnu-enerhiu-421402.html>

7. Десять крупнейших солнечных электростанций в мире – Спосіб доступу URL: [https://todovid.me/solar\\_power/10-krupneyshih-solnechnyh-elektrostanciy-v-mire.html](https://todovid.me/solar_power/10-krupneyshih-solnechnyh-elektrostanciy-v-mire.html)

8. Восход солнца. Солнечная энергетика в Украине: кто и где строит новые станции – Спосіб доступу URL: <http://project.liga.net/projects/sunrise/>



## РОЗДІЛ 2 ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ З ОТРИМАННЯМ ЦІЛЬОВОГО ПРОДУКТУ

Як вже було зазначено у попередньому розділі – основною метою «зелених технологій» є зниження негативного впливу на навколишнє середовище. Зараз антропогенна діяльність чинить значний вплив на навколишнє середовище, утворюється значна кількість різних відходів, які накопичуються. Тому, дії, спрямовані на боротьбу з викидами, є важливим елементом досягнення природної рівноваги. Управління відходами відноситься до першого класу «зелених технологій», а саме до загального екологічного управління. Отже, у цьому розділі більш детально розглянемо шляхи утилізації великотоннажних відходів металургійної промисловості – відпрацьованих травильних розчинів з отриманням цільового продукту – ферумоксидних пігментів.

Наукова розробка двічі представлялась на обласному конкурсі наукових проєктів (у 2010 та 2012 роках) та двічі отримала перемогу. Остаточна робота завершена у 2016 році монографією «Залізооксидні пігменти. Синтез, модифікування, використання у різних галузях науки і техніки» (автори: Василенко І.А., Півоваров О.А.) [1].

### 2.1 Пігментна промисловість

Пігменти – це сухі барвні речовини, органічні або неорганічні, диспергуючі у плівкоутворюючих речовинах для надання фарбам, емалям, ґрунтовкам, шпаклівкам кольору та непрозорості. Пігменти впливають на фізичні властивості покриттів – підвищують їх міцність, знижують водопроникність, поглинають ультрафіолетові промені, захищають від швидкого старіння та руйнування.

У стародавні часи використовували виключно фарби, що зустрічалися у природі у вигляді або кольорових глин (охри), або мінералів (малахіт, лазурит, аурипігмент, лазур, вапняк, легкий шпат та ін.). Пігменти, одержували із них подрібненням, просіюванням та відмулюванням.

Деякі із цих натуральних пігментів були досить дорогими або малостійкими і тому були поступово замінені штучними пігментами, які потім повністю замінили натуральні. Розвиток виробництва пігментів, як окремої галузі промисловості, почався у першій половині XVIII століття. Із натуральних пігментів зберегли своє значення до нашого часу тільки глини, пофарбовані оксидами Феруму, але і їх нині одержують синтетично, причому у більш чистому та більш концентрованому вигляді.

До синтетичних неорганічних пігментів відносять: білила свинцеві, цинкові, титанові, зелень свинцеву, цинкову, хромову, крон цинковий, стронцієвий, свинцевий, кіновар, кобальт, літопон сухий, марс коричневий, ярь-медянку, мумію червону, пігмент жовтий ферумоксидний, редоксайд, сажу, свинцевий сурик, титан(IV) оксид, ультрамарин синій, хрому оксид, цинковий

пил та ін. Їх одержують у результаті складних хімічних реакцій та технологічних процесів. Це найбільш численна група пігментів. Серед них особливо значення мають білила, які є невід'ємною частиною будь-якого неводного фарбового складу.

У другій половині XIX століття відкриті способи одержання органічних барвників. Завдяки успіхам, що були досягнуті хімією за останній час, і особливо органічним синтезом, у крупному промисловому масштабі виробляють барвники самих різних відтінків, що мають високу світлостійкість. На основі цих барвників лакофарбова і поліграфічна промисловість виробляє світлостійкі лаки.

Синтетичні органічні пігменти одержують із органічної сировини за допомогою хімічних реакцій та складних технологічних процесів. Ці пігменти представляють собою кольорові органічні сполуки у склад яких входить Карбон.

До синтетичних органічних пігментів відносять лак основний синій К, пігменти червоний, червоний концентрований, голубий фталоціаніновий, жовтий, жовтий світлостійкий, зелений М, червоний С, оранжевий та ін., а також барвисті лаки (фарблаки) – нерозчинні у воді сполуки у вигляді осаджених і адсорбованих на неорганічному білому субстраті органічних та анілінових барвників. Субстратом служать гідрат алюмінію, баритовий концентрат, важкий шпат, каолін, білила.

Промисловість у наш час виготовляє пігменти всіх основних тонів та відтінків, які можна одержати комбінацією пігментів. Зараз пігменти використовують не тільки для задоволення естетичних потреб, але і для захисту виробів від корозії.

Одержання пігментів, як хімічної сполуки певного складу, у більшості випадків не представляє труднощів. Але слід мати на увазі, що технічні властивості пігментів (відтінок, покривність, світлостійкість, інтенсивність та ін.) залежать не тільки від їх хімічного складу, але і від розмірів та форми часток пігментів. В свою чергу розміри і форма часток залежить від умов синтезу пігментів: концентрації вихідних розчинів, температури процесу, інтенсивності перемішування, температури та часу прожарювання та ін. Тому для одержання пігментів з певними технічними властивостями необхідно строго дотримуватись заданих параметрів виробництва. Навіть незначні відхилення від заданих умов часто приводять до одержання пігментів необхідного складу, але з незадовільними пігментними властивостями. Тому у виробництві пігментів слід строго дотримуватись параметрів, призначених регламентом, та постійно їх контролювати.

Одним з напрямів підвищення якості пігментів є їх модифікування шляхом спільного осадження неорганічного матеріалу з органічними речовинами.

Адсорбційне модифікування проводиться для того, щоб покращити зв'язок пігменту з полімером і тим самим зменшити тенденцію до агрегування у полімерному середовищі. Модифікування органічними речовинами особливо важливе для неорганічних пігментів, поверхня яких гідрофільна. Для

гідрофобізації поверхні застосовують різні органічні кислоти, солі аліфатичних жирних і нафтоєвих кислот, ефіри, аміни, органосилоксани, алкіларилсульфонати та ін.

Інколи проводять двофазне модифікування, наприклад, спочатку обробку гідрооксидом алюмінію або кремнію з метою зниження фотоактивності, збільшення поверхні та ін., а потім – поверхнево активними речовинами (ПАР) для придання гідрофобних властивостей.

Способи нанесення полімерів на поверхню пігменту ще не знайшли практичного застосування. Існують методи одержання пігментів у полімерній оболонці, наприклад, шляхом суспензійної полімеризації мономерів у присутності пігменту у середовищі органічної рідини.

Аналіз літератури показав, що напрям модифікування пігментів інтенсивно розвивається, але у наш час, у значній мірі, знаходиться на стадії науково-дослідних розробок. Це пояснюється тим, що будь-який спосіб модифікування визиває зміну багатьох властивостей пігментів, причому інколи покращення диспергованості супроводжується появою небажаних побічних явищ. У зв'язку з цим при модифікуванні пігментів необхідно проводити комплексне вивчення оптичних, технічних та експлуатаційних властивостей пігментів. У ідеальному випадку одночасно с підвищенням диспергованості пігментів повинні бути покращені його технологічні властивості.

Однак роль багатьох пігментів не обмежується лише наданням кольору і непрозорості різним матеріалам та поверхням. Пігментні оксиди металів успішно використовують у інших галузях науки і техніки, наприклад, як каталізатори, компоненти кераміки, носії аналогової і цифрової інформації на магнітних стрічках, поліруючий засіб для сталі та скла, при термічному зварюванні сталевих конструкцій, виготовленні активної маси ферум-нікелевих акумуляторів, виробництві пластмас, ламінуючого паперу, гумових виробів і косметичних засобів.

Ще однією цікавою галуззю застосування пігментних оксидів металів є сільське господарство – одне з найбільш перспективних напрямів для розвитку економіки країни. Фахівцями у галузі сільського господарства виявлена можливість застосування пігментних феруму оксидів у якості складових антибактеріальних сумішей, у яких ультра/нано дисперсні частки оксидів металів розкривають антибактеріальні та антивірусні властивості. Дана сфера використання пігментних феруму оксидів є новою та перспективною, особливо в умовах нарощування потужностей сільського господарства країни та світу.

Ферумовмісні пігменти широко застосовуються у косметичній промисловості завдяки своїм гіпоалергенним властивостям та здатності регулювати вологість шкіри і вирівнювати її тон.

## 2.2 Утилізація відпрацьованих травильних розчинів з отриманням ферумоксидних пігментів

Основними галузями спеціалізації Дніпропетровської області є: чорна металургія і машинобудування (і насамперед важке), а також хімія і електроенергетика. Область є провідним виробником в Україні марганцевої (100%) і залізної руди (до 90%), виробляє до 2/3 сталевих труб і до 70% прокату від загальноукраїнського рівня. Таким чином, регіон є основною металургійною і машинобудівною базою України. На металургійних і машинобудівних підприємствах утворюються великі кількості ферумовмісних стічних вод у вигляді відпрацьованих травильних розчинів, які практично не використовуються, а переробляються з одержанням шламів.

Але в той самий час, такі відходи є чистою ферумовмісною сировиною і можуть бути застосовані для одержання ферумоксидних пігментів. Вітчизняна промисловість виробляє жовтий ферумоксидний пігмент, в якому спостерігається значний попит, в недостатній для потреб країни кількості лише другого і третього сорту, що зумовлено не лише недосконалістю існуючих технологій, але і недоліками вихідної сировини – ферумовмісних відходів виробництва пігментного титан(IV) оксиду сульфатноксидлотним методом.

Також, для виробництва пігментів використовують і природну мінеральну сировину. У наш час оксиди і гідроксиди Феруму є одними з найбільш розповсюджених порошкових матеріалів, які широко використовуються у виробництві неорганічних пігментів. Оксиди та гідроксиди Феруму часто зустрічаються у природі у вигляді компоненту червоних глин.

Глини використовують у виробництві кераміки, паперу, резини, каталізаторів та ін. Хімічний склад глин коливається у широких межах. Найбільш характерні глини містять у своєму складі (у %, мас.):

- кремнезему – 46–85;
- глинозему – 10–35;
- ферум(III) оксиду – 0,2–10;
- титан(IV) оксиду – 0,2–1,5;
- оксидів лужних металів – 0,1–6;
- сірчаного ангідриду – 0–0,5.

Наявність залізних домішок (оксиду і феруму гідроксиду, лімоніту, піриту, сидериту) надає гартованим виробам колір від світло-кремового до червоно-бурого. Глини з підвищеним вмістом фарбуючих оксидів Феруму слугують природними пігментами:

- до 25% ферум(III) гідроксиду – жовта охра;
- до 40% ферум(III) оксиду – червона охра;
- до 60% ферум(III) оксиду – яскраво-червоний сурик.

Синтетичні ферумоксидні пігменти, які одержують з більш чистої ферумовмісної сировини (залізного купоросу), відрізняються від природних високим вмістом оксидних сполук Феруму, чистим кольором, високою дисперсністю, фарбуючою здатністю, відсутністю абразивних домішок та

легкою диспергованістю у плівкоутворювачах і полімерах. В останній час вони витісняють природні ферумоксидні пігменти.

Розрізняють три основних види ферумоксидних пігментів: жовті, червоні і чорні, які відрізняються кольором, складом і структурою (Додаток 1).

*Жовтий ферумоксидний пігмент* являє собою феруму оксигідроксид  $\alpha$ -FeOOH (гетит) у вигляді голкових часток, які мають різні відтінки кольору у залежності від їх розміру:

- тьмяно-жовті –  $< 0,2$  мкм;
- яскраво-жовті –  $0,3$ – $0,4$  мкм;
- жовті високої інтенсивності –  $0,5$ – $0,8$  мкм;
- темно жовті –  $> 2$  мкм.

*Червоний ферумоксидний пігмент* являє собою феруму оксид  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит), який має наступні відтінки у залежності від розміру часток:

- оранжево-червоні –  $0,2$ – $0,4$  мкм;
- червоні –  $0,4$ – $0,6$  мкм;
- малиново-червоні –  $1,0$ – $1,5$  мкм;
- пурпурно-фіолетові –  $2$ – $3$  мкм.

Червоні пігменти одержують різними способами, у тому числі, прожарюванням жовтих ферумоксидних пігментів при температурі  $400$ – $700$ °C.

*Чорні ферумоксидні пігменти* це частки розмірами  $0,25$ – $0,5$  мкм, які містять  $> 18\%$ , мас. FeO. Їх теж можливо одержувати прожарюванням жовтих ферумоксидних пігментів у температурному інтервалі  $800$ – $900$ °C.

Характерні властивості ферумоксидних пігментів наведено у табл. 2.1. Ферумоксидні пігменти характеризуються широкою гамою кольорів, високою фарбуючою здатністю, хімічною стійкістю, стійкістю до атмосферно-кліматичних умов, токсикологічною безпекою та відносно малою ціною, що робить їх незамінними у багатьох галузях промисловості. Найбільшими галузями застосування є фарбування будівельних матеріалів, виготовлення фарб, покриттів та полімерів, а також виробництво оксидних тонерів, кераміки, каталізаторів і магнітоносіїв [2, 3].

Таблиця 2.1 – Склад і властивості синтетичних ферумоксидних пігментів

Колір	Хімічний склад (структура)	Густина, г/см <sup>3</sup>	Покривність, г/м <sup>2</sup>	Маслоємність, г/100 г	pH водної витяжки	Термостійкість, °C
Жовтий	$\alpha$ -FeOOH (гетит)	3,80	12–20	35–70	3,5–7,0	150
Червоний	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	4,90	6–8	25–35	5,5–7,0	850
Чорний	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (магнетит)	4,73	10	6–7	6,0–7,0	180

Тому, була поставлена мета сумістити процес утилізації відходів та отримання синтетичних ферумоксидних пігментів.

Вибір метода очищення відпрацьованих травильних розчинів залежить від багатьох факторів:

- витрати, концентрації та складу стічних вод;
- можливості та економічної доцільності вилучення домішок зі стічних вод;
- вимог до якості очищеної води при її використанні для повторного і оборотного водопостачання та викидання у водоймище;
- потужності водоймища;
- наявності районних або міських очисних споруд.

У таблиці 2.2 показані концентрації основних забруднень стічних вод травильних відділень окремих українських металургійних і метизних заводів.

Таблиця 2.2 – Концентрації основних забруднень стічних вод травильних відділень металургійних і метизних заводів

Завод	Вміст, г/дм <sup>3</sup>		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Зважені частки
Нижньодніпровський трубний	0,5–2,0	1,0–10,0	0,3
Трубопрокатний	0,5–2,5	1,0–9,5	0,35
Дніпропетровський металургійний	0,5–2,0	0,5–6,0	0,2–0,3
Запоріжський металургійний	0,2–2,0	0,5–6,0	0,3
Запоріжський метизний	0–1,5	0,5–10,0	0,4
Дніпропетровський метизний	0–1,5	0,3–8,0	0,4
Дніпроспецсталь	0,2–2,0	0,5–8,0	0,3

Відпрацьовані травильні розчини утворюються шляхом кислотного оброблення поверхні металу з метою видалення окалини і оксидів. У цехах травлення використовується сульфатна і, в незначних кількостях, соляна кислота. Після травлення метали промивають, так утворюються промивні стічні води, які містять 0,5–5,0 г/дм<sup>3</sup> сульфатної кислоти, 0,8–5,0 г/дм<sup>3</sup> ферум(II) сульфату і до 300 мг/л зважених часток (окалина, пісок та інші механічні домішки) [4].

Розглянемо переваги та недоліки існуючих методів перероблення відпрацьованих травильних розчинів. Існують методи перероблення відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) практично будь-якого складу (табл. 2.3), але поширення знайшли лише методи кристалізації залізного купоросу з ВТР сульфатнокислого травлення (табл. 2.4) і методи термічної регенерації ВТР солянокислого травлення з одержанням ферум(III) оксиду [5].

На невеликих підприємствах ВТР не переробляють. У зв'язку з цим найбільше поширення знайшла нейтралізація з утворенням відходів. Найпростіше утилізувати зневоднений після нейтралізації ВТР шлам або шлам без зневоднювання (а ще простіше і ВТР без попереднього оброблення). На близько розташованих підприємствах їх використовують як специфічну сировину, наприклад, у якості коагулянту при очищенні стічних вод, нейтралізатора при переробленні лужних відходів та ін. Такі методи знайшли

саме широке застосування тому, що вони, як правило, не вимагають значних капітальних витрат [6].

Таблиця 2.3 – Методи перероблення відпрацьованих травильних розчинів

№	Метод перероблення ВТР	Продукт
1	Вапняна нейтралізація	Шлам
2	Нейтралізація амоніаком	Амонію сульфат, магнетит
3	Регенерація методом кристалізації солей	Залізний купорос
4	Термічний метод регенерації	Гематит
5	Електрохімічний метод	Металеве залізо

Таблиця 2.4 – Склад стічних вод від травлення чорних металів сульфатною кислотою

Показники забруднення	Стоки травильних ванн	Промивні води
Зважені речовини, г/дм <sup>3</sup>	0,25–0,50	0,13–0,40
Залізний купорос, г/ дм <sup>3</sup>	100–300	0,50
Сульфатна кислота, г/ дм <sup>3</sup>	30–100	0,50
Ферум, г/ дм <sup>3</sup>	40–76	0,10
Сульфати, г/ дм <sup>3</sup>	90–150	0,33
Хлориди, г/ дм <sup>3</sup>	14–86	0,01
Окиснювання, г/ дм <sup>3</sup>	–	14,0
pH	1–2	4,0–4,5
Температура, °С	30–80	–

Порівняння низки методів перероблення ВТР показав, що найпростішим методом очищення є нейтралізація стоків зі скиданням їх у шламонакопичувач. Але цей метод не лише не забезпечує захисту навколишнього середовища, але і в економічних відносинах поступається іншим, якщо враховувати вартість спорудження шламонакопичувача. Нові методи з вилучення коштовних компонентів за капітальними вкладеннями суттєво поступаються вапняній нейтралізації, однак за рахунок реалізації цих продуктів (магнетиту в якості ферумоксидного пігменту та амоній сульфату як добрива) вони не лише можуть конкурувати зі звичайною нейтралізацією, але і стають рентабельними.

Найбільш економічним, за даними розрахунків, виявився метод перероблення ВТР з одержанням залізного купоросу за умови використання фільтрату для повторного травлення. Незважаючи на те, що одержаний купорос має високу якість, метод стає економічно невигідним навіть у порівнянні зі звичайною нейтралізацією. Звідси впливає доцільність перероблення ВТР безпосередньо на підприємствах тому, що споживачі залізного купоросу, як правило, використовують його для одержання ферум(II) оксиду. Для народного господарства доцільніше одержувати цей продукт безпосередньо з ВТР, минаючи стадію вилучення купоросу, навіть із урахуванням заходів з метою підвищення чистоти вихідного розчину. Промивні води можуть перероблятися за комплексною схемою перероблення ВТР або незалежно від них [7–9]. Є

приклади ступінчатого (послідовного) використання неочищеної води на промислових агрегатах без зниження якості продукції. Одним з напрямів є очищення використаних вод до норм, що відповідають вимогам технології та організації оборотного водопостачання [8].

Установки для перероблення ВТР з одержанням пігментів є малогабаритними, всі апарати, що у них використовуються, є простими та серійно випускаються. Проведені лабораторні дослідження показали, що відпрацьовані травильні розчини від травлення чорних металів сульфатною кислотою можуть бути використані у якості сировини, але є ряд вимог до такої сировини:

- травильні розчини являють собою висококонцентровані кислі розчини, рН яких не буде сприяти осадженню гідроксидів Феруму Тому необхідно ввести додаткову стадію по зменшенню кислотності розчину;

- концентрація солей Феруму може сягати 300–500 г/дм<sup>3</sup>, а як відомо з численних літературних та власних експериментальних даних, підвищення концентрації ферум(II) сульфату вище 120–150 г/дм<sup>3</sup> сприяє зеленуватому відтінку пігменту. Якщо такий відтінок не є технологічною умовою, тому існує потреба доведення ВТР до необхідних концентрацій. З цією метою можна використовувати промивні води виробництва пігментів;

- відпрацьовані травильні розчини, окрім ферум(II) сульфату, містять домішки, які можуть впливати на технологічний процес або на якість виробленого продукту. Тому травильні розчини кожного виробництва повинні бути досліджені та підібраний індивідуальний технологічний регламент. Наявність домішок може дещо звужити галузь застосування синтезованих пігментів, так пігменти осаджені з ВТР не можуть бути використані у косметичній промисловості або додаватись до художніх фарб та будівних матеріалів для внутрішнього оздоблення приміщень. Але вони можуть знайти своє застосування для фарбування фасадів, автомобілів, виготовлення ґрунтовок, тротуарної плитки та ін.

Існують способи перероблення ВТР з одержанням пігментів, що мають ряд недоліків, які потрібно усунути опираючись на отриманий досвід.

Автори [10] пропонують утилізувати кислі ферумовмісні відпрацьовані травильні розчини, що є відходами металообробки, з додаванням осадника – фосфат-іоновмісної сполуки з рН=6,0–8,0 у стехіометричному співвідношенні фосфат-іонів і катіонів осаджуваного металу. Осад, що утворився, відділяють та застосовують у якості пігментних паст. При цьому фільтрат може бути повернутий у виробництво. Запропонована технологія має ряд недоліків:

- одержання пігменту низької якості за рахунок відсутності контролю його синтезу;

- нейтралізація сульфатної кислоти без її регенерації.

Автори [6] пропонують обробляти ВТР розчином гідроксиду калію при рН=9,0–10,0 з послідовним окисненням ферум(II) до ферум(III) розчином 3% пероксиду водню. У результаті одержують осад, що може бути застосований у



якості ферумоксидного пігменту, як основа для виготовлення фарб та емалей. До недоліків можна віднести:

- застосування калій гідроксиду, який необхідно використовувати у сильно розведеному стані, що значно збільшує реакційний об'єм;
- застосування пероксиду водню, що здатен до саморозкладання.

Виходячи з цього було запропоновано утилізувати ВТР [11] з одержанням нерозчинного осаду ферум(III) гідроксиду у вигляді жовтого ферумоксидного пігменту з регульованою дисперсністю і покращеними пігментними властивостями. Для цього, перед осадженням вихідний ферумовмісний розчин підлягає очищенню від вільної кислоти фільтруванням через іонообмінну смолу в ОН-формі. Іонообмінну смолу регенерують водою з одержанням сульфатної кислоти концентрацією 30–40% мас. Процес здійснюється циклічно до повного видалення іонів Феруму із розчину. У якості продукту одержують жовтий порошок, що складається з часток голкової форми та вузьким розподілом за розмірами, які являють собою частки ферум(III) гідроксиду та сульфатну кислоту, яку можливо повторно використовувати.

У разі застосування залізного купоросу ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) з 4 т купоросу одержують 2 т безводного ферум(II) сульфату ( $\text{FeSO}_4$ ), 1,1 т жовтого пігменту або 1 т червоного пігменту (або магнітного порошку). Таким чином, вилучення червоного пігменту (і, відповідно, магнітного порошку) становить орієнтовно 25%. При використанні в якості вихідної сировини травильних розчинів – з  $1 \text{ м}^3$  травильного розчину одержують 0,13–0,14 т жовтого пігменту. Таким чином, для цеху, продуктивністю 3000 т/рік досить  $24000 \text{ м}^3$  травильних розчинів [7].

На рис. 2.5 представлена технологічна схема одержання жовтого ферумоксидного пігменту з відпрацьованих травильних розчинів. Схема передбачає також і використання розчинів залізного купоросу.

З урахуванням проведених досліджень технологія включає наступні стадії:

1. Очищення відпрацьованих травильних розчинів від зважених часток шляхом фільтрування та зниження кислотності. Це є необхідним заходом для одержання якісного кінцевого продукту.

2. Доведення концентрації ферум(II) сульфату водою до технологічно необхідної. У разі використання залізного купоросу – виготовлення розчину. Для уникнення зеленуватого відтінку пігментів концентрація ферум(II) сульфату не повинна перевищувати  $150 \text{ г/дм}^3$ . Для цього очищений травильний розчин у ємності (1) розводять водою до концентрації  $120 \text{ г/дм}^3$  і періодично направляють у реактор (3), де поетапно здійснюється процес синтезу.

3. Окиснення киснем повітря ферум(II) до ферум(III) з послідовним гідролізом. Повітря подають у реактор з питомою витратою  $2 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$  розчину, а температуру підтримують на рівні  $100^\circ\text{C}$  при постійному перемішуванні реакційної суміші мішалкою (2). При цьому відбувається утворення золів, а потім високодисперсного осаду гетиту зі зниженням рН розчину до 2,0.

4. Осадження і зростання часток ферум(III) гідроксиду у присутності карбаміду при рН = 2,5–4,0. Для підтримання рН на рівні 2,5–4,0 у реактор з ємності (5) подають розчин карбаміду. Процес продовжується протягом 7–10

годин. Утворена суспензія направляється в усереднювач (6) де осідають грубодисперсні частки.

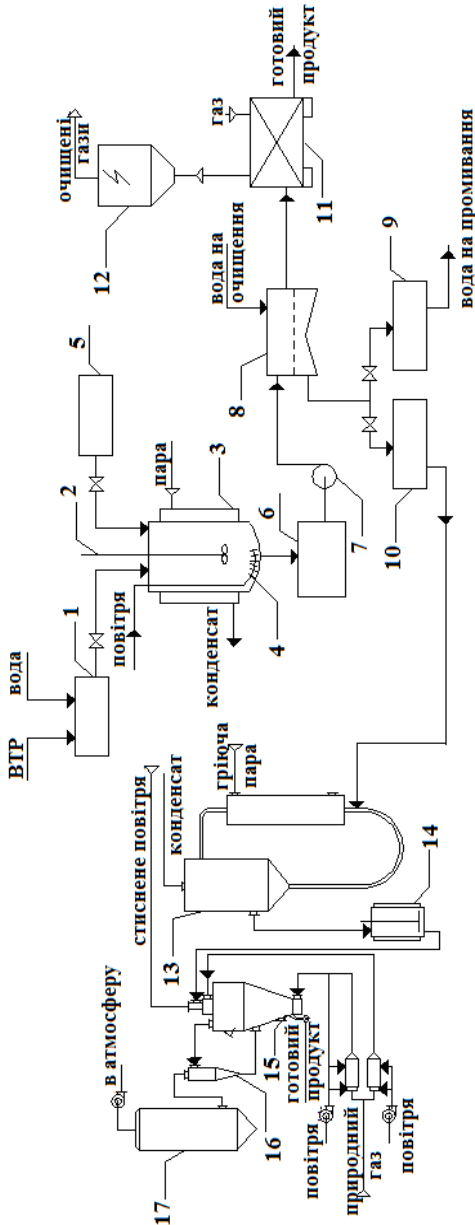


Рисунок 2.5 – Технологічна схема виробництва жовтого ферумоксидного пігменту з відпрацьованих травильних розчинів: 1, 5 – ємності; 2 – мішалка; 3 – реактор; 4 – барботер; 6 – усереднювач; 7 – насос; 8 – вакуум-фільтр; 9, 10, 14 – збірники; 11 – сушарка; 12 – циклон; 13 – випарний апарат; 15 – сушарка-гранулятор; 16 – циклон; 17 – скруббер

5. Фільтрування і промивання осаду. Суспензія, за допомогою насосу (7), подається на вакуум-фільтр (8). Осад промивають для звільнення від розчинних солей. Осад промивають хімічно очищеною водою до зникнення в промивних водах водорозчинних солей Ферума і сульфатів. Промивання здійснюють репульсацією з фільтруванням на барабанному вакуум-фільтрі. Для досягнення потрібного ступеня відмивання достатньо 3–5 репульсацій при співвідношенні вода:осад = 1:3, для вимивання з нього розчинних речовин, кількість яких не повинна перевищувати 0,3–0,6% згідно ДСТУ 18172–80 на жовтий ферумоксидного пігмент. Продуктивність барабанного вакуум-фільтру при промиванні пігменту складає 30–35 (кг·ч)/м<sup>2</sup>. Промивні води надходять в окремий збірник, а після чого використовуються як технічні води в циклі виробництва. Вони містять в своєму складі невелику кількість ферум(II) сульфату (приблизно 5 г/дм<sup>3</sup>) та амонію сульфату (приблизно 30 г/дм<sup>3</sup>).

6. Сушіння осаду, подрібнення і пакування готового продукту. Промитий осад направляють у сушарку (11). Відхідні гази з сушарки містять до 5% пігменту, який уловлюється у електрофільтрі (12). Після чого готовий продукт поступає на подрібнення і пакування. Для сушіння відмитий осад пігменту направляють до сушарки. Для цього застосовують сушарки різних типів: вальцово-стрічкові, барабанні, вакуумні сушарки, сушильні барабани та ін. Встановлено, що оптимальна температура сушіння складає 110–120°C; за рахунок цієї температури усувається зеленуватий відтінок продукту і колір його стає чистіше та яскравіше. Подальше підвищення температури приводить до потемніння осаду, що пов'язане з переходом ферум(III) гідроксиду у оксид. На виході із сушарки гази містять приблизно 5% пігменту, який вловлюється електрофільтром. Гази, які викидаються в атмосферу після електрофільтру містять 2,5 мг/м<sup>3</sup> пігменту (ГДК = 4 мг/м<sup>3</sup>) та пару води при витраті повітря 20 м<sup>3</sup>/год.

7. Утилізація фільтрувальних і промивних вод. Фільтрат збирають у збірнику (10) і переробляють з одержанням гранульованого амонію сульфату. У збірнику (9) збирають промивні води, які частіше за все направляють на початок циклу у якості технічної води для розведення реагентів або відпрацьованих травильних розчинів.

У процесі виробництва не утворюється твердих відходів, пилогазова суміш очищується у електрофільтрі. Найбільшу проблему становлять стічні води від процесів фільтрування та промивання осаду. Найбільш розповсюдженим способом перероблення стічних вод виробництва ферумоксидних пігментів є одержання з них гранульованого амонію сульфату (рис. 2.6).

Амонію сульфат являє собою білі, прозорі кристали форми подовженого ромба величиною від сотих і десятих часток міліметра до 6–8 мм і більше. Густина кристалічного амонію сульфату при 20°C становить 1,768 г/см<sup>3</sup>. Насипна маса залежно від крупності кристалів і вмісту вологи коливається в межах 780–830 кг/м<sup>3</sup>. Амонію сульфат, добре розчиняється у воді, з підвищенням температури його розчинність збільшується. Хімічно чистий амонію сульфат містить 21,237% нітрогену або 25,76% NH<sub>3</sub>. Амонію сульфат

широко застосовують як мінеральне добриво. Також використовують у виробництві віскозного волокна, у харчовій промисловості (харчова добавка E517), у технології хлорування води та виробництві Мангану електролізом.

Згідно технологічної схеми стічні води (фільтрат), що містять амоній сульфат, зі збірника (1) подаються на випаровування у випарний апарат (2). Після випаровування концентрований розчин збирають у збірнику (3), з якого його безперервно подають у сушарку-гранулятор (4). Готовий продукт направляють на пакування. Конденсат після випаровування збирають та направляють у цикл виготовлення пігментів. Гази, що відходять, підлягають сухому очищенню у циклоні (5) та мокрому – на скрубєрі (6), після чого викидаються у атмосферу [12].

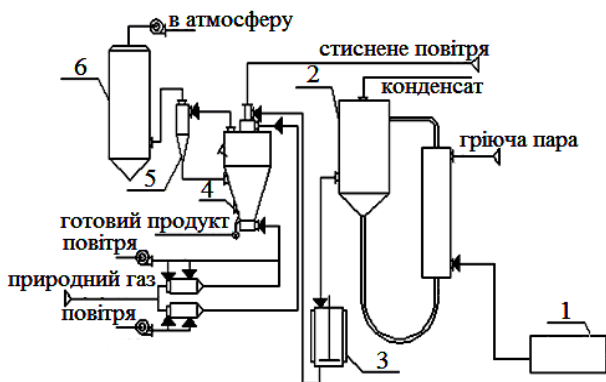


Рисунок 2.6 – Технологічна схема виробництва гранульованого амоній сульфату: 1 – збірник амоній сульфату; 2 – випарний апарат; 3 – збірник випарного розчину; 4 – сушарка-гранулятор; 5 – циклон; 6 – скрубєр

Також у виробництві ферумоксидних пігментів утворюються фільтраційні і промивні води, що містять колоїдні частки ферум(III), які не осідають і підлягають фільтруванню. Така вода може бути направлена на початок циклу для розведення реагентів або очищена.

Одержання червоних ферумоксидних пігментів шляхом прожарювання гетиту є пріоритетним, так як забезпечує утворення чистого продукту без сторонніх включень. У наш час існує велика кількість технологій одержання червоних пігментів. Так, наприклад:

1. Автори [13] пропонують одержання червоного ферумоксидного пігменту шляхом прожарювання червоного шламу відходу глиноземного виробництва. При цьому червоний шлам перед прожарюванням піддається розділенню за розмірами у гідроциклоні з відбором фракцій часток не більше 0,02 мм. Прожарюють ці частки при температурі 290–850°C. Технологія має такі недоліки:

– неможливість використання способу для утилізації Феруму із стічних вод;

– одержання полідисперсного продукту та зниження характеристик кольору і покривності пігменту у зв'язку з застосуванням простого способу сортування шламу;

– наявність домішок у червоному шламi у вигляді сполуки кальцію, які надають покриттю, на основі цього пігменту, ламкості;

– підвищена небезпека для здоров'я людей при роботі з червоним шламом.

2. Автори [14] пропонують одержання червоного ферумовмісного пігменту шляхом нейтралізації вапном відпрацьованих розчинів травлення Феруму, які містять залізний купорос та сульфатну кислоту. При цьому нейтралізацію вапном проводять до  $\text{pH} = 6,0\text{--}7,0$  одночасно з окисненням киснем повітря. Одержаний осад фільтрують, промивають водою та прожарюють при температурі  $750\text{--}800^\circ\text{C}$  протягом 1 години. Недоліки технологій:

– неможливість регулювання розмірів часток пігменту в процесі його синтезу;

– одержання побічного продукту, при нейтралізації вапном у разі підвищення  $\text{pH}$  до  $6,0\text{--}7,0$ , у вигляді чорного феруму оксиду.

Тому було запропоновано нову технологію синтезу червоного ферумоксидного пігменту [15, 16] з регульованою дисперсністю та однорідним складом, на основі розробленої технології одержання жовтого ферумоксидного пігменту. Технологічна схема процесу показана на рис. 2.7.

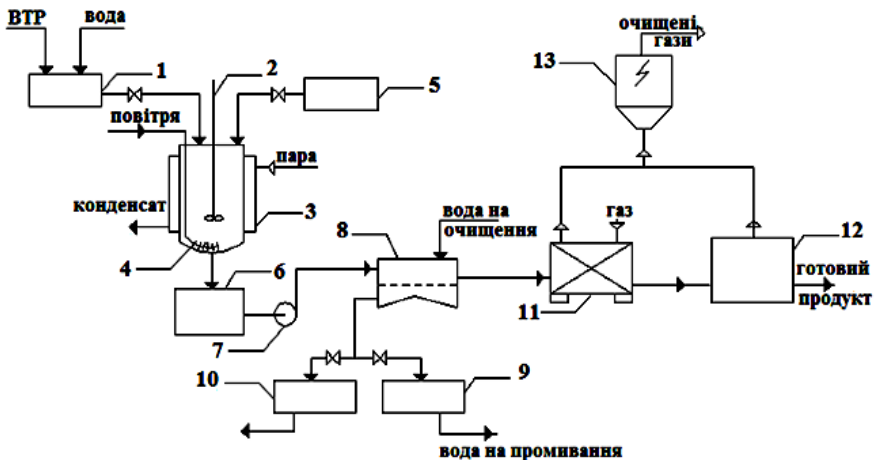


Рисунок 2.7 – Технологічна схема виробництва червоного ферумоксидного пігменту з відпрацьованих травильних розчинів:

1, 5 – ємності; 2 – мішалка; 3 – реактор; 4 – барботер; 6 – усереднювач;

7 – насос; 8 – вакуум-фільтр; 9, 10 – збірники; 11 – сушарка;

12 – піч для прожарювання

Розроблена стадія прожарювання синтезованого гідроксиду Феруму у печі (12) при температурі 250–750°C протягом 1–2 годин з попереднім його подрібненням.

Під час прожарювання здійснюють перемішування порошку для уникнення спікання і утворення конгломератів. Широкий діапазон температур прожарювання дозволяє одержати червоний осад з різними відтінками від морквяного до бордового кольору (Додаток 2).

Таке технологічне рішення дозволяє у одному циклі виготовляти два різних продукти відповідно до попиту. Крім того, спосіб є економічним і екологічним. Таким чином, можна стверджувати, що виготовлення пігментів та металургійна промисловість можуть бути «зеленими» не зважаючи на свої сьогоденні загрозливі масштаби забруднення навколишнього середовища. Безперечно, всі запропоновані технології повинні бути адаптовані під конкретні умови виробництва, пройти численні випробування на реальних об'єктах та ретельне оцінювання з економічної точки зору.

### **2.3 Модифікування пігментів з метою покращення їх властивостей**

Одним з напрямків підвищення якості пігментів є їх модифікування шляхом спільного осадження неорганічного матеріалу з полімерами. Додавання органічних речовин особливо важливо для неорганічних пігментів, поверхня яких гідрофільна. Для гідрофобізації поверхні використовують різні органічні кислоти, солі аліфатичних жирних і нафтових кислот, ефіри, аміни, органосилоксани, алкіларилсульфанати та ін. Способи нанесення полімерів на поверхню пігментів ще не знайшли практичного застосування. Існують методи отримання пігментів в полімерній оболонці, наприклад, шляхом суспензійної полімеризації мономерів у присутності пігменту у середовищі неорганічної речовини.

Аналіз літератури показав, що напрям модифікування пігментів інтенсивно розвивається, але у наш час знаходиться на стадії науково-дослідних розробок. Це пояснюється тим, що внесення будь-яких речовин до складу продукту викликає зміну багатьох властивостей, причому, іноді підвищення диспергування супроводжується появою небажаних побічних явищ. У зв'язку з цим, при модифікуванні пігментів проводять комплексне вивчення оптичних, технічних і експлуатаційних властивостей порошоків. В ідеальному випадку одночасно з підвищенням диспергування пігментів повинні покращитися їх технологічні властивості.

Проводилися дослідження модифікування осадів оксидів Феруму у кислому водному розчині карбамідоформальдегідними (КФП) і меламіноформальдегідними полімерами (МФП). Вибір саме цих полімерів обумовлений тим, що рН осадження оксидів і полімерів збігається, що не вимагає проведення додаткових операцій. Ці полімери широко використовуються у виробництві меблів, будівельних матеріалів та посуду.

Загальна схема виробництва модифікованих пігментів, з урахуванням вищезазначених стадій, представлена у Додатку 3 на основі досліджень було розроблено 2 способи виготовлення модифікованих пігментів:

1. Співосадження пігменту та модифікатору. Для цього у реактор подають розчин карбаміду (або меламіну) і формальдегіду для сумісного осадження пігментних часток і полімеру при температурі 35–50°C. Після чого суспензію фільтрують, промивають, сушать та диспергують.

2. Осадження часток пігменту на поверхню часток модифікатору. Перед осадженням пігментних часток відбувається поліконденсація караміду (або меламіну) і формальдегіду у реакторі, після чого туди додають ферумовмісний розчин і осаджують частки пігменту на частки одержаного полімеру.

Вміст вільного формальдегіду у фільтраті знаходиться у межах гранично допустимих концентрацій. Залишкова концентрація формальдегіду, на одержання супутнього цільового продукту – амонію сульфату, не чинить істотного впливу. З численних літературних джерел відомо, що формальдегід використовують у сільському господарстві для знезараження ґрунтів, у вигляді 4%-го розчину, у кількості 10  $\text{дм}^3/\text{м}^2$ .

З метою визначення можливої сфери застосування гідроксидів Феруму модифікованих полімерами, був проведений порівняльний аналіз порошків промислового зразку марки Ж–0 та лабораторного зразку гідроксиду Феруму модифікованого полімерами у кількості 20% мас. від маси сухого пігменту (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Порівняльні характеристики фізико-хімічних властивостей жовтого ферумоксидного пігменту, модифікованого КФП та МФП

№	Параметр	ДСТУ 18172–80	Зразок Ж–0	Зразок з КФП	Зразок з МФП
1	Колір:				
а)	інструментальний метод (колірний тон, мкм)	580–595	589	588	593
б)	візуальний метод	В межах допусків кольору паст, затверджених зразків			
2	Масова доля речовин розчинених у воді, %	0,3–0,8	0,5	0,5	0,6
3	pH водної суспензії	4,0–7,0	5,0	4,5	4,5
4	Диспергування за 30 хв., мкм	15,0–25,0	15,0	18,0	19,0
5	Маслоємність, г/100 г пігменту	30,0–60,0	40,0	43,0	48,0
6	Покривність, $\text{г}/\text{м}^2$	15,0–20,0	20,0	20,0	19,0
7	Гідрофільність, %	$\leq 15$	13,0	11,8	12,0
8	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	1,0–100,0	78,9	85,4	86,3
9	Константа фільтрування, $\text{м}^3/\text{год}$	–	1,5	4,8	4,1

Наведені дані вказують на те, що виготовлені ферумоксидні пігменти, модифіковані полімерами, відповідають чинним стандартам якості. На підставі порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей пігментів промислового та лабораторного зразку, можна зробити висновок про застосування отриманого порошку в тих самих галузях, в яких використовуються промислові аналоги, а саме в лакофарбовій, будівельній, паперовій і гумовій промисловості, для виробництва кераміки і художніх фарб. Отже, важливим дослідженням є визначення галузей застосування одержаних пігментів і надання рекомендацій до їх використання. Окрім розповсюдженого застосування у лакофарбовій та будівельній промисловості пігменти можуть використовуватись там, де зовсім не йде мови про фарбування.

## **2.4 Використання ферум(III) оксиду у різних галузях науки і техніки**

Пігмент (від лат. pigmentum – фарба) – компонент композиційних матеріалів, що надає непрозорість, колір, протикорозійні та інші властивості. У технології лакофарбових матеріалів пігментами називають високодисперсні неорганічні або органічні, нерозчинні у дисперсійному середовищі речовини, які здатні створювати з плівкоутворювачами захисні, декоративні або декоративно-захисні покриття.

Пігменти мають широке коло використання у:

- виробництві рідких (водоємulsionних і органорозчинних) та порошкоподібних фарб;
- виробництві полімерних матеріалів застосовуються два види фарбування – поверхневе та у масі;
- будівельних матеріалах;
- виробництві скла та кераміки;
- виробництві гуми;
- фарбуванні паперу;
- виробництві друкарських фарб;
- виробництві косметики і побутової хімії;
- якості каталізаторів;
- харчовій промисловості;
- у якості адсорбентів.

### **2.4.1 Лакофарбова і будівельна промисловість**

Добавки підвищують загальні властивості лакофарбової композиції, такі як адгезія, абразивність, плівкоутворення, естетичність, рівномірність, стабільність при зберіганні, міцність плівки та ін.

Наприклад:

- матеріали для непористих поверхонь зазвичай потребують промоторів адгезії, щоб забезпечити високу спорідненість до підкладки;
- добавки, стійкі до подряпин або ті, що перетворюють плівку на більш слизьку, можуть покращити стійкість до стирання;



– добавки, що згущують, застосовуються для підвищення в'язкості матеріалу, виробленого емульсійним способом. Більш висока в'язкість лакофарбових матеріалів перешкоджає осіданню пігментів при зберіганні та забезпечує необхідну в'язкість при використанні;

– УФ–випромінювання, що поглинається хімічними групами у лакофарбовому матеріалі, може стати причиною руйнування покриття. Добавки УФ–абсорберів поглинають УФ–випромінювання і захищають покриття від руйнування.

В останні роки зносостійкі фарби з підвищеною хімічностійкістю все частіше знаходять своє застосування у різних сферах діяльності. Така популярність пояснюється тим, що ці фарби ідеальні для покриттів, стійких до різноманітних механічних і транспортних впливів.

Основні призначення зносостійких фарб такі:

– фарбування бетонних підлог торгових і складських приміщень, гаражів, закритих паркувань, ангарів, санвузлів, тобто тих приміщень, де необхідна довговічна підлога з високими експлуатаційними властивостями без якогось додаткового догляду;

– фарбування не опалювальних і холодних приміщень – мостів, в'їздів на стоянку та інших ділянок відкритої місцевості.

Зносостійкі фарби мають ряд переваг:

– фарби для бетонних підлог можуть витримувати навантаження до 200 кг на один квадратний сантиметр, тобто вони, ефективно чинять опір зношуванню, при цьому не втрачаючи зовнішніх властивостей. Ця можливість передбачає деякі важливі особливості виробництва фарби для бетону, такі як сучасне обладнання і використання у складі фарби компонентів високої якості;

– фарби мають гідроізолюючі властивості; стійкі до впливу бензину, води, олій, миючих розчинів, атмосферних явищ, кислот і лугів;

– зносостійкі фарби утворюють після висихання гладку глянсову поверхню;

– можливість нанесення фарби при температурах нижче 0°C, а також, здатність до швидкого твердіння, тому такі фарби можна використовувати в будь-яку пору року, навіть взимку.

Крім цього, зносостійкі фарби представлені великою кількістю кольорних рішень [17].

Для дослідження зносостійких властивостей покриття на основі отриманих ферумоксидних пігментів, модифікованих полімерами (КФП і МФП), використовували:

– лак марки ПФ–060Н;

– зразки жовтих ферумоксидних пігментів, модифікованих полімерами в кількості 50% мас. (зразок 1); 30% мас. (зразок 2); 20% мас. (зразок 3); 10% мас. (зразок 4); 5% мас. (зразок 5) в перерахунку на суху масу;

– зразок промислового жовтого ферумоксидного пігменту марки Ж–0 (зразок 6).

Зовнішній вигляд одержаної плівки лакофарбового матеріалу (ЛФМ) відрізняється однорідністю без розшаровування, зморшок і сторонніх включень. Дані досліджень зведені у табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Результати аналізу лакофарбового покриття

Зразок	Твердість плівки за маятниковим приладом ТМЛ (маятник А), ум. од.	Блиск плівки за фотоелектричним блискоміром, %
Зразок 1	0,33	4,00
Зразок 2	0,27	4,00
Зразок 3	0,22	4,00
Зразок 4	0,15	5,00
Зразок 5	0,11	5,00
Зразок 6	0,10	28,00

Представлені дані табл. 2.6 свідчать, що додавання модифікованих пігментів позитивно впливає на властивості отриманих плівок. Такі речовини підвищують твердість покриттів, що є важливою характеристикою експлуатаційних властивостей.

Проаналізувавши декоративні властивості покриття, а саме блиск, було встановлено, що лабораторні зразки мають матовість. Тобто ферумоксидний пігмент, модифікований полімером може бути використаний для виготовлення матових покриттів без застосування спеціальних технологій. Спостерігається також підвищення такого показника пігментів як диспергованість.

Результати аналізу модифікованих зразків у виробництві лакофарбового матеріалу показали, що таке покриття має підвищену адгезію до поверхні, що є однією з основних характеристик промислових ЛФМ. (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Результати аналізу адгезії лакофарбового матеріалу

Зразок	1	2	3	4	5	6
Бали	2**	1*	1*	2**	2**	2**

*\*1 бал – Межі надрізів повністю гладенькі, немає ознак відшаровування в жодному квадраті ґрат; \*\*2 бали – Незначне відшаровування покриття у вигляді дрібних лусочок у місцях перетинання ліній ґрат. Порушення спостерігається не більш, ніж на 5 % поверхні ґрат.*

Оскільки дрібнозернисті бетони є матеріалом для виробництва облицювальних, тротуарних плит, фігурних елементів мощення, бруківки, які в свою чергу використовують у роботах з благоустрою, виникає потреба надання бетону особливих декоративних властивостей. Найбільш простий і поширений спосіб – фарбування. Пігменти для бетону – це сухі фарбувальні порошки, вони повинні мати високу світло-, атмосферо- та лугостійкість.

Ферумоксидні пігменти вводять в кількості 1–5% мас. від маси бетонної суміші, у залежності від їх покритності, густини, та інших властивостей.

Необхідну кількість пігменту, що вводиться у бетонну суміш, визначають бажаним кольором і економічною доцільністю (табл. 2.8). Збільшення кількості пігменту призводить до лінійного зростання інтенсивності забарвлення. Але при подальшому збільшенні концентрації настає момент, коли колір перестає змінюватися. Зміна його інтенсивності перестає вже не є істотною, таким чином, підвищення кількості пігменту, що використовується, стає з цього моменту економічно не вигідним.

Таблиця 2.8 – Орієнтовна кількість пігменту для введення у бетонну суміш

Колір	Кількість
Слабо пофарбований бетон, пастельний тон	1–2 кг/100 кг бетону
Фарбування середньої інтенсивності	3–4 кг/100 кг бетону
Інтенсивний колір	5–6 кг/100 кг бетону

Визначення діапазону насичення залежить і від бетону, однак у разі застосування пігментів, що виробляються у Чехії, які відрізняються високою фарбувальною здатністю, їх кількість не повинна перевищувати 5% від маси цементу. У разі використання пігментів з більш низькою фарбувальною здатністю – межа насичення досягається при додаванні значно більшої кількості пігменту, однак зростання кількості пігменту в бетоні більше 5% може призвести до надмірного підвищення дрібної фракції, збільшення водоспоживання бетонної суміші та погіршення технологічних властивостей бетону (зниження міцності, морозостійкості та ін).

Пігменти дозволяють отримувати широку гаму кольорів. Синтезовані пігменти пройшли апробацію у бетонних сумішах і можуть бути основною сировиною для надання бетонам відповідного кольору.

При тепловій обробці може відбуватися деяка зміна кольору пігменту, що необхідно враховувати при підборі складу. Тривалість прожарювання дозволяє отримати колір від оранжевого до червоного у разі використання жовтого ферумоксидного пігменту.

Використання модифікованих пігментів дало негативний результат, так як полімер здатний розкладатися при високих температурах і сприяти розтріскуванню виробу, що проходить термічне оброблення. Тому пігменти з такою термостійкістю не варто використовувати для виготовлення кольорового бетону. Але ферумоксидні пігменти, одержані за новою технологією з використанням ВТР (розділ II монографії), показали позитивний результат. Високодисперсні порошки легко розподіляються у бетонній суміші і дають насичений колір виробу. А використання пігментів виготовлених з відходів промисловості є економічно доцільним.

#### 2.4.2 Сільське господарство

Цікавою галуззю використання пігментних оксидів металів є сільське господарство – одне з найбільш перспективних напрямів для розвитку економіки країни і світу. Україна традиційно спеціалізується на виробництві

м'яса, м'ясопродуктів, молока, яєць та інших продуктів харчування. На сьогодні є актуальною проблема отримання екологічно чистих продуктів харчування. Однією з основних галузей агропромислового комплексу України є тваринництво. Тому вивчення процесів поліпшення стану тваринницького комплексу є дуже важливою та актуальною темою досліджень.

Активна селекція, вплив негативних факторів абіотичного (ксенобіотики, токсичні речовини, відхилення від технології утримання та годівлі) і біотичного (патогенна мікрофлора) походження, а також стресове навантаження призводять до значних втрат продукції репродуктивних господарств. Наприклад, втрати птахофабрик, обумовлені біотичними факторами, становлять 13–15% від сумарної кількості племінних яєць.

Спостерігаються порушення захисних властивостей біокерамічних шарів шкарлупи інкубаційних яєць. Це, у свою чергу, полегшує потрапляння до яєць патогенних мікроорганізмів, порушує газообмін і метаболізм ембріонів, що розвиваються, підвищує летальність і знижує рівень природньої резистентності молодняку. Патогенні мікроорганізми можуть впливати не тільки на птахів, але у подальшому і на людину, яка контактує з птицею або вживає в їжу м'ясо чи яйця. До вирішення цієї проблеми було застосовано комплексний підхід. Поєднавши досвід фахівців в галузі технології неорганічних речовин та фахівців в галузі сільського господарства було розроблене нове покриття для інкубаційних яєць на основі хітозану з додаванням високодисперсного титан(IV) оксиду, що отримало назву «штучна кутикула» [18]. Інтерес щодо застосування титан(IV) оксиду зумовлений його високою хімічною стабільністю. Проте перспективу титан(IV) оксиду пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дозволяє реалізовувати низку фізико-хімічних процесів з утворенням нетоксичних продуктів.

Технологія «штучна кутикула» являє собою самовпорядковане полікомпонентне захисне покриття для відновлення бар'єрних властивостей біокерамічних структур шкарлупи і шкаралупних мембран, якому притаманні біоцидна (антибактеріальна та антивірусна) і біостимулююча дія стосовно ембріону, що розвивається. На поверхні яєць утворюється захисна газопроникна плівка завтовшки 0,5–5,0 мкм. У якості біоцидних речовин використовували ультра- і нанодисперсні частки металів та їх оксидів.

Присутність у робочому розчині, котрий наносять на інкубаційні яйця у вигляді аерозолу, титану оксидів призводить до повної зміни структури плівки – вона стає більш щільною, з меншою кількістю шпарин. Таким чином, введення до складу дезінфектанту мікродомішок іонів металів дозволяє керувати морфологічними параметрами плівок (товщина, щільність, кількість та характер мікрodefектів). Результати мікробіологічних досліджень показали, що використання титан(IV) оксиду дозволяє знизити кількість патогенної мікрофлори на поверхні яєць протягом інкубації.

Але приймаючи до уваги вартість та складність синтезу високодисперсних оксидів Титану, було проведено дослідження з використанням оксидів Феруму.

У результаті були одержані позитивні результати, що дали поштовх до розробки дезінфікуючих сумішей [19].

Така суміш може бути використана для очищення питної води, систем питного і технічного водопостачання, стічних вод від речовин органічного походження, зокрема бактеріального і вірусного, у тваринницьких господарствах. Концентрат складається з:

- надощової кислоти (0,1–0,5% мас.);
- ферум(III) оксиду (1,0–4,0% мас.);
- спирту (0,05–2,0% мас) та води.

Перерахованим речовинам притаманні певні недоліки:

- іони Феруму не є потужними біоцидними агентами за звичайних умов;
- надощова кислота досить летка і швидко піддається деструкції, що не виключає вторинної контамінації оброблених поверхонь;
- спирт етиловий має бактерицидні властивості, але не діє на мікобактерії туберкульозу, фіксує органічні забруднення, але не знищує їх.

В основу розробки покладена задача створення суміші (концентрату) з нетоксичних речовин з потужними біоцидними властивостями, яка має високу стабільність і проникну здатність крізь забруднення до патогенної мікрофлори і, за рахунок цього, значну ефективність та спрощення і здешевлення технології отримання концентрату дезінфікуючого засобу. Теоретичною підставою до створення композиції слугували сучасні напрями у дезінфектології, зокрема поєднання у одному препараті різних активних речовин з метою підсилення за синергетичними залежностями корисних властивостей (біоцидна активність) та інгібування (корозійна активність).

Наведений склад концентрату дезінфікуючої речовини розрахований на 1 літр води, концентрація речовин залежить від ступеня її забруднення і сприяє зниженню кількості патогенної мікрофлори у питній воді, системі питного і технічного водопостачання, стічних водах (табл. 2.9).

Таблиця 2.9 – Ефективність концентрату дезінфікуючої речовини при незараженні поверхонь тест-об'єктів, інфікованих E.coli ATCC 25922

Назва тест-об'єкту	№ досліду	Експозиція			
		Через 10 хв.	Через 40 хв.	Через 60 хв.	Через 10 діб
Скло	1	–	+	+	+
	2	–	–	–	–
Нержавіюча сталь	1	–	+	+	+
	2	–	–	–	–
Цегла	1	+	+	+	+
	2	–	–	–	–

- + наявне зростання патогенної мікрофлори;
- зростання патогенної мікрофлори відсутнє

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що дезінфектант-аналог відповідно досліді № 1 затримує зростання *E.coli ATCC 25922* тільки на гладеньких поверхнях (скло, нержавіюча сталь). На шорстких поверхнях (цегла) *E.coli* продовжує зростати. Згідно результатів досліді №2 (розроблений дезінфектант), препарат через 10 хв. після оброблення повністю знешкоджує *E.coli ATCC 25922* на всіх поверхнях досліджуваних тест-об'єктів. Після взяття змивів з оброблених дезінфектантом, у концентрації згідно з дослідом № 2, поверхонь через 40 хв., 1 год. та 10 днів після оброблення *E.coli* не виявлено.

Дезінфікуюча суміш дозволяє знешкоджувати мікроорганізми навіть у найменших концентраціях розчину, тому дозволяє використовувати її для дезінфекції питної води, систем питного і технічного водопостачання, стічних вод [20, 21].

Для підвищення бактерицидних властивостей суміші рекомендовано додати до неї нанорозмірні частки срібла. Авторами [22] запропонована перспективна технологія з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Діаметри часток, які одержують даним методом, варіюються у діапазоні від 7 до 60 нм.

Ця сфера використання оксидів Феруму є новою і перспективною, особливо в умовах нарощування потужностей сільського господарства країни і світу.

#### **2.4.3 Косметична, харчова та фармацевтична промисловість**

Оксиди і гідроксиди Феруму застосовують у харчовій і фармацевтичній промисловості в якості барвників у вигляді харчової добавки E172. У малих концентраціях Ферум є корисним для організму, воно підвищує рівень гемоглобіну у крові, а його надлишок чинить шкідливий вплив на здоров'я людини. Допустиме добове споживання добавки E172 складає 0,5 мг/кг ваги, вона дозволена для застосування у харчовій промисловості в Україні, Росії та багатьох інших країнах світу.

У фармацевтичній промисловості гідроксиди Феруму використовують не лише для фарбування лікарських препаратів, але і у складі комплексів призначених для лікування дефіциту Феруму у організмі (наприклад, ферум(III) гідроксиду полімальтозний комплекс).

Жовті ферумоксидні пігменти знайшли своє широке застосування у косметичній промисловості, це різноманітні засоби догляду за шкірою або декоративна косметика (автозасмага, тональний крем, пудра, тіні, рум'яна, помада та ін.), що є гіпоалергенною. Жовті оксиди Феруму широко застосовують у виготовленні тональних основ та пудри, завдяки властивостям майже ідеально вирівнювати тон шкіри і не виділяться у макіяжі, а також регулювати вологість шкіри.

Мінеральна косметика не є новим продуктом і використовувалася ще у Стародавньому Єгипті. Вона, протягом дня, демонструвала відмінну стійкість завдяки високій силі зв'язків у оксидах Титану і Феруму.

Застосування у косметичній промисловості знайшли також червоні, чорні і коричневі ферумоксидні пігменти. Вчені з компанії Dermoфизиолодzhik S.R.L. (Італія) розробили косметику на основі магнітних оксидів Феруму, їх додають у безводний ліпогель. Ліпідна основа якого обрана завдяки тому, що у ній (у порівнянні з водними і емульсійними формами) відбувається ефективніше розподілення твердих часток феруму оксиду, які до того ж не контактують з киснем під час зберігання. Отже гель довго зберігає свою стабільність і однорідність. Косметика може також містити компоненти органічного походження, що позитивно впливають на епідерміс і мають протизапальні, заспокійливі та зволожуючі властивості.

Маску, що містить феруму оксид, рівномірно розподіляють по поверхні шкіри. При цьому мікромагнітні частки проникають всередину поверхневого шару відмерлих клітин шкіри, а також потових і сальних протоків. Після нанесення маски на обличчя навколо нього формується магнітне поле, що надає тонізуючої дії на саму шкіру. Потім її видаляють за допомогою електромагніту, що повторює рельєф поверхні шкіри. За рахунок тяжіння магнітні частки і забруднюючі речовини видаляються з шкіри, очищаючи, таким чином, пори [23].

Для косметичної промисловості феруму оксид одержують синтетичним шляхом, щоб уникнути наявності домішок важких металів. Шляхом змішування різних феруму оксидів та інших мінеральних барвників (ультрамарину, хрому оксидів і гідрооксидів) можна одержати широку колірну палітру. Використання оксидів Феруму у косметиці є абсолютно безпечним, можуть використовуватися у всіх видах мінеральної косметики, є повноцінними заміниками штучних барвників, які одержують хімічним шляхом і можуть викликати подразнення шкіри та алергічні реакції.

Для виготовлення феруму оксидів, що застосовують у якості складових косметичних засобів, харчових продуктів і фармацевтичних препаратів, необхідно підбирати режими і технології, які дозволяють уникнути утворення домішок, нецільових продуктів та побічних реакції. Сировина для виготовлення таких оксидів повинна відрізнятися особливою чистотою.

Під час досліджень розглядалися можливості осадження високодисперсних жовтих ферумоксидних пігментів шляхом термічного гідролізу, що є безреагентним способом одержання осадів яскравого кольору і чистого складу. Окиснення ферум(II) до ферум(III) переважно здійснюють киснем повітря. Але як відомо кисень обмежено розчиняється у воді, особливо якщо процес гідролізу здійснюють при температурі 50–100°C. Для ефективного його розподілення у реакційному об'ємі необхідна безперервне подавання та розпилення на дрібні пухирці, що не завжди є зручним та потребує певного додаткового обладнання. До цього ж повітря, що подається, може мати домішки. Автори [6] пропонують здійснювати окиснення пероксидом водню. Перехід ферум(II) сульфату у ферум(III) сульфат здійснюється наступним чином:



Але ця технологія теж має ряд недоліків, пов'язаних з агресивністю пероксиду водню і його здатністю розкладатися. У цьому випадку перспективно застосовувати плазмохімічно активовану воду. Яка знайшла своє застосування у різних технологічних процесах, навіть у медицині при знезараженні опікових ран шкіри. Тому є безпечною складовою для застосування у технології виготовлення косметичних феруму оксидів.

Внаслідок оброблення води контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою відбуваються ланцюгові механізми розкладання і формування пероксидних та надпероксидних сполук [24]. Таким чином у розчині ферум(II) сульфату буде відбуватися реакція окиснення згідно рівняння (2.1), а у разі рівномірного розподілення пероксиду водню і нагрівання розчину буде випадати осад, що містить високодисперсні частки феруму оксиду.

Досліди показали, що високих ступенів вилучення продукту таким способом досягнути не можливо, тому пропонується фільтраційні води направляти до циклів виготовлення пігментів іншого призначення. У свою чергу пероксид водню каталітично розкладається на кисень і воду, тому фільтрат буде вільний від цієї речовини [25].

Авторами [22, 26] показана можливість синтезувати нанодисперсні частки золота та срібла, що дозволить підвищувати якість ферумовмісних косметичних засобів, надаючи їм антибактеріальних властивостей та створення на їх основі омолоджуючої лінії косметики.

## 2.5 Література

1. Василенко І.А. Залізооксидні пігменти. Синтез, модифікування, використання у різних галузях науки і техніки: Монографія / І.А. Василенко, О.А. Півоваров – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – 217 с.
2. Мельников Б.И. Исследование кинетики поликонденсации кремниевых кислот в процессе сернокислотного метода осаждения высокодисперсного диоксида кремния / Б.И. Мельников, М.О. Савченко, В.М. Набивач // Вопр. химии и хим. Технологи, 2008. – № 4. – С.129–134.
3. Фролова С.И. Очистка техногенных сточных вод оксигидроксидами железа / С.И. Фролова, Г.А. Козлова, Н.Б. Ходяшев // Весник Пермского университета, 2011. – Вып. 2(2). – С. 60–88.
4. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений / И.А. Вайнштейн. – М.: Металлургия, 1986. – 202 с.
5. Патент 1490086 Россия С 01 G 49/06, С01 В 17/90. Способ переработки отработанных травильных растворов / И.А. Вайнштейн, Л.Д. Кленышева, А.Б. Задорожная, Л.Г. Чалый. – № 240822/23–26, опубл. 05.05.87.



6. Патент 2019524 Россия, С 02 F 1/64. Способ обработки кислых железосодержащих сточных вод / Б.Н. Зюльков, В.М. Хорошкин. – №5007009/26; заявл. 01.07.1991; опубл. 15.09.1994.

7. Очистка водного и воздушного бассейна на предприятиях черной металлургии / МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1979. – № 8. – 108 с.

8. Левин Г.М. Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии / Г.М. Левин, Г.С. Пантелят, И.А. Вайнштейн, И.М. Супрун. – М.: Металлургия, 1978. – 216 с.

9. Вайнштейн И.А. Куденко Г.А., Майстренко Г.С. Известия вузов Черная металлургия, 1981. – № 10 (894). – с. 30–38.

10. Патент 2110488 RU, C02F1/64. Способ утилизации кислых железосодержащих растворов / Н.Г. Рослякова, Б.П. Конорев. – №96112022/25; заявл. 17.06.96; опубл. 10.05.98.

11. Деклараційний патент на винахід №102154 України, МПК<sup>7</sup> C02F1/64, C01G49/02, C09C1/22, C09C1/24. Спосіб утилізації кислих ферумовмісних розчинів / І.А. Василенко, С.О. Куманьов. – № 201112825; Заявл. 01.11.2011 Опубл. 10.06.2013. – Бюл. №11.

12. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

13. Патент 2047631 RU, МПК 6 C09C1/24. Способ получения железооксидных пигментов / И.Н. Калинин, В.И. Соколов, Е.А. Никоненко, М.П. Колесникова, А.И. Пуртов. – №5066459/26; заявл. 17.08.92; опубл. 10.11.95.

14. Патент 2061008 RU, МПК C09C01/24. Способ получения красного железокальциевого пигмента / А.М. Завьялов, Т.В. Солодовникова, В.А. Долганов. – № 93008224/26; Заявл. 12.02.93; Опубл. 27.05.96.

15. Василенко И.А. Получение красного железооксидного пигмента на основе отработанных травильных растворов / И.А. Василенко // Международный научный журнал «Путь Науки», 2015. – № 1(11). – С. 30–32.

16. Деклараційний патент на корисну модель №98765 України, МПК<sup>7</sup> C09C1/22. Спосіб одержання червоного залізооксидного пігменту / Василенко І.А., Неткал Н.В., Ковтунік І.В. – № 201411378; Заявл. 20.10.2014 Опубл. 12.05.2015. Бюл. №9.

17. Василенко И.А. Получение лакокрасочного покрытия с повышенными износостойкими свойствами / И.А. Василенко // Доповідь Міжнародної науково-практичної конференції «Техніка та технологія захисту навколишнього середовища» Мінськ, 26–27 жовтня 2011 р. – С. 188–191.

18. Олейников В.Г. Одержання та застосування високодисперсного титан(IV) оксиду для антибактеріального покриття інкубаційних яєць / В.Г. Олейников, І.А. Василенко, В.Д. Чиванов // Збірка наукових статей III Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю Ecology–2011. Вінниця, 2011. – том 2. – С. 530–532.

19. Патент на корисну модель №74581 України, МПК C02F1/72, A61L2/16. Концентрат дезінфікуючої речовини / О.І. Шкромада, О.Г. Бордунова, В.Д. Чіванов, С.В. Вакал, О.Є. Золотарьов, І.А. Василенко, В.Г. Олейников. – №201201208; Заявл. 06.02.2012, опубл. 12.11.2012. бюл. №21.

20. Vasylenko I.A., Chivanov V.D. Technical and natural sciences in Europe: development and adoption of innovative concepts: Monograph / ed. by S. Stark. – Stuttgart, ORT Publishing, 2014. – P. 124–131.

21. Василенко І.А. Використання модифікованих оксидів заліза / І.А. Василенко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII Міжнародна науково-технічна конференція, 30 вересня – 2 жовтня 2015 р.: тези докл. – Дніпропетровськ. – С. 50

22. Патент 95003 Україна, МПК (2014.01) B01 G13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночастинок срібла / О.А. Півоваров, М.І. Воробйова. – №2014063343; заявл. 10.06.14; опубл. 10.12.14; бюл. №23.

23. Современная косметология (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://infonat.ru/news/sostav-i-komponenti/magniti-v-kosmetike.shtml> – Оксид железа в косметике.

24. Півоваров О.А. Математичне моделювання кінетики вилугування золота з рудних концентратів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води / Півоваров О.А., Воробйова М.І., Василенко І.А. // Праці Одеського політехнічного університету, 2013. – № 3 (42). – С. 257 – 262.

25. Василенко І.А. Синтез і застосування оксидів заліза у косметичній промисловості / І.А. Василенко, М.І. Скіба, О.А. Півоваров // Science and Scientists: Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 21–22 грудня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 172–175.

26. Воробйова М.І. Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлоораурату(III) водню плазмохімічним способом / М.І. Воробйова, О.А. Півоваров, В.І. Воробйова, Л.А. Фролова // Восточно-Европейский журнал передових технологий, 2014. – Т. 4. – №5(70). – С. 39–44.

### РОЗДІЛ 3

## ЕНЕРГООЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ТИТАН(IV) ОКСИДУ

Актуальним питанням сьогодення є розробка нових технологій, які забезпечують енергоощадність, максимальний економічний ефект та не чинять негативного впливу на навколишнє середовище.

Одним з основних факторів, що впливає на екологічну обстановку, є розвиток добувної та переробної промисловості при застарілих технологіях. Висока концентрація промислового і сільськогосподарського виробництва, транспортної інфраструктури, у комбінації з високою густиною населення, створили надзвичайно високе техногенне та антропогенне навантаження на біосферу.

Інтенсивна селекція, вплив негативних абіотичних і біотичних факторів навколишнього середовища, а також стресовий тиск на птахів обумовлюють значні втрати продукції птахоферм, у першу чергу внаслідок порушення захисних властивостей біокерамічних шарів шкарлупи інкубаційних яєць. Це, у свою чергу, полегшує потрапляння до яєць патогенних мікроорганізмів, порушує газообмін і метаболізм ембріонів, що розвиваються, підвищує летальність і знижує рівень природньої резистентності молодняка. Патогенні мікроорганізми можуть впливати не лише на птахів, але у подальшому і на людину, яка контактує з птицею або вживає в їжу м'ясо чи яйця [1].

До вирішення цієї проблеми було застосовано комплексний підхід. Поєднавши досвід фахівців в галузі технології неорганічних речовин та фахівців в галузі сільського господарства було розроблено нове покриття для інкубаційних яєць на основі хітозану з додаванням високодисперсного титан(IV) оксиду.

Інтерес щодо застосування титан(IV) оксиду зумовлений його високою хімічною стабільністю. Проте перспективу титан(IV) оксиду пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дозволяє реалізовувати низку фізико-хімічних процесів, з утворенням нетоксичних продуктів.

Можна один раз обробити поверхню будинку і забути на 2 роки про капоті, бруд, грибок, наслідки сонячної радіації та опадів. Титан(IV) оксид, нанесений на поверхню, створює невидиму наноплівку, яка не дозволяє іншим речовинам та бактеріям утримуватись на поверхні цієї плівки.

Виробництво титан(IV) оксиду, на сьогодні, є складним, дорогоцінним та недосконалим. Так, наприклад, недоліками сульфатнокислого способу одержання титан(IV) оксиду є складність та періодична і багатостадійна схема, високі витрати сульфатної кислоти, великі кількості відходів розчинної гідролізної кислоти та побічного продукту (залізного купоросу), які не знаходять використання. Тому в останній час перевагу надають організації виробництва та способу, оснований на розкриванні титановмісної сировини хлоруванням, з переробкою одержаного при цьому титану тетрахлориду та його двооксиду [2, 3].

Тому була поставлена мета: розробити просту та економічну технологію виробництва титан(IV) оксиду, а також випробувати одержаний продукт у якості одного із компонентів антибактеріального покриття для інкубаційних яєць.

### 3.1. Фізико-хімічні властивості та використання титан(IV) оксиду

У земній корі титан майже завжди чотиривалентний і присутній лише в кисневих сполуках. У вільному вигляді не зустрічається. Титан в умовах вивітрювання і осадження має геохімічну спорідненість з  $Al_2O_3$ . Він концентрується в бокситах кори вивітрювання і в морських глинистих осадах. Перенесення титану здійснюється у вигляді механічних уламків мінералів і у вигляді колоїдів. До 30%  $TiO_2$  згідно ваги накопичується в деяких глинах. Мінерали Титану стійкі до вивітрювання і утворюють великі концентрації в розсипах. Відомо понад 100 мінералів, що містять титан. Найважливіші з них: рутил  $TiO_2$ , ільменіт  $FeTiO_3$ , титаномagnetит  $FeTiO_3 \cdot Fe_3O_4$ , перовскит  $CaTiO_3$ , титаном  $CaTiOSiO_4$ . Розрізняють корінні руди титану – ільменіт-титаномagnetитові і розсипні – рутил-ільменіт-цирконіві [4].

Титан(IV) оксид (титанові білила, харчовий барвник E171)  $TiO_2$  – амфотерний оксид чотирьохвалентного Титану. Є основним продуктом титанової індустрії (на виробництво чистого титану йде лише близько 5% титанової руди). Титан(IV) оксид існує у вигляді кількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали з тетрагональної сингонії (анатаз, рутил) і ромбічної сингонії (брукіт). Штучно отримані ще дві модифікації високого тиску – ромбічна IV і гексагональна V. При нагріванні і анатаз, і брукіт необоротно перетворюються в рутил (температури переходу відповідно 400–1000°C і близько 750°C). Брукіт технічного значення не має. Рутил і анатаз відносяться до тетрагональної структури, але мають різні кристалічні решітки [5]. Фізичні характеристики кристалів модифікацій титану наведені у табл. 3.1.

Основою структур цих модифікацій є октаедри  $TiO_6$ , тобто кожен іон  $Ti^{4+}$  оточений шістьма іонами  $O^{2-}$ , а кожен іон  $O^{2-}$  оточений трьома іонами  $Ti^{4+}$ . Октаедри розташовані таким чином, що кожен іон кисню належить трьом октаедрам. У анатазі на один октаедр припадають 4 загальних ребра, в рутил – 2. Внаслідок більш щільного розташування іонів в кристалі рутила збільшується їх взаємне тяжіння, знижується фотохімічна активність, збільшується твердість, показник заломлення, діелектрична стала.

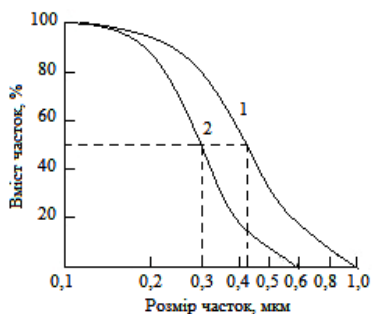
Раніш в якості пігменту використовувався титан(IV) оксид тільки структури анатазу. У наш час завдяки роботам з покращення білизни і пігментних властивостей більш розповсюдженим став титан(IV) оксид структури рутилу.

Форма частинок титан(IV) оксиду близька до круглої, відхилення значно менші ніж у інших пігментів. Середній розмір частинок анатазу 0,4 мкм, рутилу 0,3 мкм (рис. 3.1). Показники заломлення анатазу та рутилу значно вищі, ніж у інших білих пігментів, тому титан(IV) оксид має високу покривну та

розбілюючу властивості. Приблизна залежність розбілюючої властивості від розміру частинок показана на рис. 3.2. Майже на всьому діапазоні видимого спектру рутил та анатаз проявляють високе відбиття, тільки нижче  $\lambda=430$  нм відбиття обох структур падає [6].

Таблиця 3.1 – Фізичні характеристики кристалів модифікацій титану

Модифікація	Система	Форма кристалів	Розмір кристалічної решітки, А		Коефіцієнт переломлення $K=589\text{мм}$			Твердість
			Природний продукт	Синтетичний продукт	I	II	Серед. коэф. для порошку	
Рутил	Тетрагональна	Голки	$a=4,58$ $c=2,95$	$a=4,589$ $c=2,954$	2,9024	2,1653	2,6	6–6,5
Анатаз		Піраміди	$a=3,73$ $c=9,73$	$a=3,776$ $c=9,486$	2,4886	2,5618	2,2–2,4	5–5,6
Брукіт	Ромбічна	Таблиці	$a=9,2$ $b=5,44$ $c=5,14$	–	2,65	–	–	5-5,6



1 – анатаз; 2 – рутил

Рисунок 3.1 – Інтегральні криві розподілу часток титан(IV) оксиду

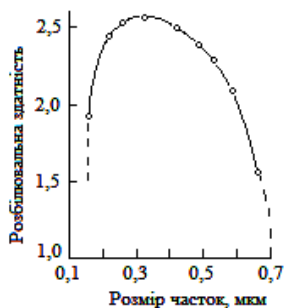


Рисунок 3.2 – Залежність розбілюючої здатності титан(IV) оксиду (рутил) від розміру часток

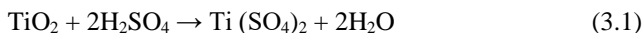
При нагріванні до  $200\text{--}600^{\circ}\text{C}$  в окислювальному середовищі порошок титан(IV) оксиду забарвлюється в жовто-коричневий або коричнево-зелений колір, який зникає при охолодженні. При дуже високих температурах ( $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ ) титан(IV) оксид необоротно забарвлюється у сіро-жовтий або темно-коричневий колір. Чистий титан(IV) оксид – безбарвні кристали (жовтіє при

нагріванні). Для технічних цілей застосовується в роздробленому стані, у вигляді білого порошку. Не розчиняється у воді і розведених мінеральних кислотах (за винятком плавикової).

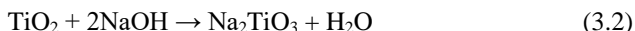
Внаслідок більш щільної упаковки іонів у кристалі рутилу збільшується їх взаємне притягання, знижується фотохімічна активність, збільшуються твердість (абразивність), показник заломлення (2,55 – у анатазі і 2,7 – у рутилу), діелектрична властивість постійна.

Титан(IV) оксид є амфотером, тобто проявляє як основні, так і кислотні властивості (хоча реагує головним чином з концентрованими кислотами).

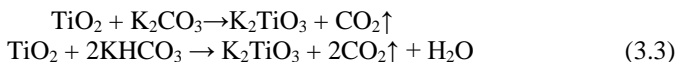
Повільно розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті, утворюючи відповідні солі чотирьохвалентного титану:



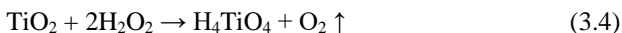
У концентрованих розчинах лугів або при сплаву з ними утворюються титанати – солі титанової кислоти (амфотерного  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ):



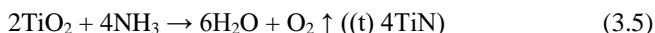
Те ж саме відбувається і в концентрованих розчинах карбонатів або гідрокарбонатів:



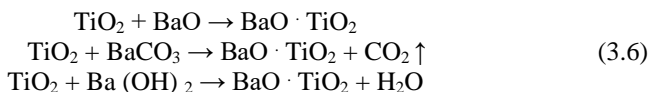
С пероксидом водню дає ортотитанову кислоту:



При нагріванні з амоніаком дає титану нітрид:



При сплаві з оксидами, гідроксидами і карбонатами утворюються титанати і подвійні оксиди:



При нагріванні відновлюється Карбоном і активними металами (Mg, Ca, Na) до нижчих оксидів. При нагріванні з хлором в присутності відновників (Карбону) утворює тетрахлорид титану. Нагрівання до 2200°C призводить спочатку до відщеплювання кисню з утворенням синього  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (тобто

TiO<sub>2</sub>·Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а потім і темно-фіолетового Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Гідратований діоксид TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (титан(IV) гідроксид, оксогідрат титану, титану оксогідроксид) в залежності від умов отримання може містити змінні кількості пов'язаних з Ti груп OH, структурну воду, кислотні залишки і адсорбовані катіони.

Отриманий на холоді свіжо осаджений TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O добре розчиняється в розведених мінеральних і сильних органічних кислотах, але майже не розчиняється у розчинах лугів [7]. Легко пептизується з утворенням стійких колоїдних розчинів. При висушуванні на повітрі утворює об'ємний білий порошок густиною 2,6 г/см<sup>3</sup>, що наближається за складом до формули TiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (ортотитанова кислота). При нагріванні і тривалій сушці в вакуумі поступово зневоднюється, наближаючись за складом до формули TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (метатитанова кислота). Осади такого складу утворюються при осадженні з гарячих розчинів, при взаємодії металевого Титану з HNO<sub>3</sub> та ін. Їх густина ~ 3,2 г/см<sup>3</sup> і вище. Вони практично не розчиняються в розбавлених кислотах, не здатні пептизуватися.

При старінні осади TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O поступово перетворюються на безводний двооксид, що утримує у зв'язаному стані адсорбовані катіони і аніони. Старіння прискорюється кип'ятінням суспензії з водою. Структура утворюється при старінні TiO<sub>2</sub> визначається умовами осадження. При осадженні амоніаком з солянокислих розчинів при рН <2 утворюються зразки зі структурою рутилу, при рН 2-5 – зі структурою анатазу, з лужного середовища – рентеноаморфний. З сульфатних розчинів продукти зі структурою рутилу не утворюються [4].

Введення в ґратку титан(IV) оксиду домішок оксидів викликає деформацію кристалічної ґратки і значну зміну кольору, що і обумовлює інтенсивне забарвлення природних мінералів TiO<sub>2</sub>. При виробництві пігментного титан(IV) оксиду деякі домішки, які містять сировину, втручаються в кристалічну ґратку титан(IV) оксиду (табл. 3.2) [6]. Рутил більш чутливіший до дії домішок, ніж анатаз.

Таблиця 3.2 – Вплив домішок на колір титан(IV) оксиду

Оксиди	Повідомляюче забарвлення	Мінімальний вміст домішок, %
Хром(III) оксид	коричнево-жовта	0,00015
Купрум(II) оксид	сіро-жовтувата	0,003
Манган(IV) оксид	сіра	0,003
Ванадію(V) оксид	сіро-блакитна	0,007
Плюмбум(II) оксид	сіра	0,1
Ферум(III) оксид (для натазу)	жовтувата	0,009
Ферум(III) оксид (для рутилу)	жовтувата	0,003

Властивість титан(IV) оксиду до виділення малої кількості кисню і зворотному його поглинанню є причиною виключної фотохімічної активності TiO<sub>2</sub>, яка проявляється під дією ультрафіолетових променів та променів видимої області спектра. При освітленні сонячним світлом колоїдної суміші

титан(IV) оксиду в органічних рідинах відбувається їх окиснення в наслідок циклічного відновлення і окиснення титан(IV) оксиду, який здобуває при цьому сіро-синє забарвлення внаслідок переходу  $TiO_2$  в нижчі оксиди, переважно в  $\alpha$ - $Ti_2O_3$ :



На повітрі в темряві вихідний колір титан(IV) оксиду відновлюється. З цим явищем пов'язано прискорення висихання масляних зв'язуючих під дією  $TiO_2$ .

Високою фотохімічною активністю титан(IV) оксиду можна пояснити і основний його недолік – схильність покриття, яке містить двооксид Титану, до мілення. Кисень, який виділяється з двооксиду Титану під дією сонячного світла, окислює плівку, яка спочатку губить глянєць, а потім сильно тоншає чи повністю руйнується.

Найбільшу фотохімічну властивість має анатаз: фотохімічна активність рутила сильно послаблена, тому його використовують як атмосферостійкий пігмент. Фотохімічна активність рутильних марок титан(IV) оксиду з поверхневою обробкою ще нижча. Фотохімічна активність є також причиною сильної зміни кольору органічних барвників і пігментів в присутності анатазного  $TiO_2$  як у водних, так і у масляних в'язучих.

Фототропія пов'язана з високою чутливістю до дії світла [8]. Просліджується вона лише у зразках  $TiO_2$ , забруднених домішками Fe, Cr, Ni та загартованих при  $1000^{\circ}C$ . Під дією сонячного світла ці зразки (сухі) вже через хвилину стають коричневими, у темряві вихідний колір відновлюється. Фототропія пояснюється виділенням з двооксиду Титану кисню та окисненням домішок у вищі оксиди, після закінчення дії випромінювання вищі оксиди знов переходять у нижчі.

### 3.2 Галузі застосування титан(IV) оксиду

Питома вага титан(IV) оксиду у загальному виробництві білих пігментів, які використовуються промисловістю, у наш час досягає 70% та вище. Це пояснюється не лише виключно високими пігментними властивостями титанових білил, але і їх техніко-економічними перевагами, а також доступністю та великими запасами вихідної сировини.

Титан(IV) оксид можливо додавати до лакофарбових матеріалів [9] на основі різноманітних плівкоутворювачів: алкідних, епоксидних, феноло- та карбамідоформальдегідних смол, похідних каучуку, водоемульсійних полімерів. В цьому він переважає цинкові білила, несумісні з деякими синтетичними плівкоутворювачами.

В залежності від призначення виробляють різноманітні марки пігментного титан(IV) оксиду з поверхневим обробленням часток або без неї, які відрізняються білизною, атмосферостійкістю, стійкістю до помолу та збереженню глянсу (табл. 3.3).



Таблиця 3.3 – Застосування титан(IV) оксиду згідно марок

Марка	Найменування і характеристика	Основні галузі застосування
P-01	Титан(IV) оксид рутильної форми необроблений	Кремнійорганічні емалі для будівництва, гума, білий бетон
P-02	Титан(IV) оксид рутильної форми оброблений неорганічними сполуками. Допускається обробка органічними речовинами	Лакофарбові матеріали, зокрема вододисперсні з високою атмосферостійкістю, пластмаси, штучні шкіри, плівкові матеріали
P-03	Титан(IV) оксид рутильної форми оброблений неорганічними сполуками. Допускається оброблення органічними речовинами	Лакофарбові матеріали, зокрема вододисперсні фарби, для покриттів високої атмосферостійкості і з декоративними властивостями
P-02-M	Титан(IV) оксид рутильної форми, отриманий шляхом диспергації титан(IV) оксиду рутильної форми і добавок тих, що містять Алюміній, Кальцій, Кремній	Лакофарбова продукція лінолеум, гума, ґрунти, фарби великої в'язкості, кераміка, вироби індустрії будівництва

В основному  $TiO_2$  використовують наступним чином:

1. Лакофарбові матеріали (лаки, емалі, а також фарби та покриття на їх основі) – для відбілювання і для покращення покриття, для захисту покриттів від руйнівних ультрафіолетових променів, для запобігання старіння плівки та поживтіння пофарбованих поверхонь.

2. Пластики (наприклад, віконні секції, садові меблі, повсякденні господарські предмети, пластикові деталі для автомобільної галузі) – для забезпечення високої білизни та інтенсивності кольору, захист від старіння та поживтіння матеріалу, для покращення опору пластику до шкідливих впливів.

3. Папір і картон – як засіб для відбілювання та покращення покриття паперової пульпи.

4. Синтетичні волокна та тканини – для матування крученого волокна.

5. Косметика – для захисту від ультрафіолетової радіації в сонцезахисних кремах, для додання високого відбілюючого ефекту зубній пасті, мила і т.п.

6. Харчова промисловість – для додання високого відбілюючого і криючого ефекту продуктів, для захисту кольору і упаковки (пластик) продуктів від ультрафіолетового випромінювання.

7. Фармацевтична промисловість – пігментний титан(IV) оксид високої хімічної чистоти для додання високого відбілюючого і криючого ефекту у фармацевтиці.

8. Друкарська фарба – для підвищення стійкості покриттів до атмосферних впливів.

9. Каталізатори – титан(IV) оксид може бути використаний як каталізатор, як фотокаталізатор для очищення води і повітря, дезінфекції в громадських місцях, навчальних закладах, медичних клініках (антибактеріальні покриття для стін, інструментів, меблів, протезів та імплантатів), для створення самоочисних поверхонь (стіни і вікна будинків, вікна, товари широкого вжитку), промислових і побутових установок очищення повітря, стічних і забруднених вод, очищення рідин і газів; перетворення сонячного світла в електроенергію; для виробництва водню та ін.

10. Інші сфери використання – запобігання старінню деревини (підвищення атмосферостійкості за допомогою оптичної фільтрації шкідливої для деревини сонячної радіації), наповнення гуми, скляних емалей, скла та скляної кераміки, електрокераміки, очищення повітря, тверді сплави, хімічні проміжні сполуки, матеріали, що містять титан(IV) оксид, що підходять для використання при високих температурах (наприклад, протипожежний захист печей з форсованою тягою), аналітична і дослідна хроматографія рідин, може бути використаний для виготовлення сонячних батарей, в сфері електроніки для псевдоконденсаторів та ін. [10].

Окремо слід відзначити титан(IV) оксид чистотою 99,999% Марки ОСЧ 7-5 (ТУ-6-09-01-640-84), який застосовується як еталон чистоти, у виробництві оптично прозорого скла, у волоконній оптиці, радіоелектроніці, для п'єзокераміки, в медичній промисловості і т.д. Це особливо чиста хімічна речовина, отримана методом термічного гідролізу.

Титан(IV) оксид марок Kronos 1171 і Kemira AFDS допущений в якості харчового барвника відповідно до Європейської інструкції 94/36/СІ від 30 червня 1994. Використання титан(IV) оксиду в харчовій промисловості дуже багатогранне. Титан(IV) оксид (E171) можна використовувати практично в будь-яких продуктах для естетичного вигляду у яких необхідний білий колір в дозуванні 0,1–1% [18].

Розглядаючи пайову ставлення споживання титан(IV) оксиду варто відзначити, що на частку виробників лакофарбових матеріалів припадає 57%, виробництво пластмас – 21% і на виробництво ламінованого паперу – 14%.

За різними даними найближчим часом найбільш високими темпами зростає споживання титан(IV) оксиду для виробництва ламінованих сортів паперу – приблизно на 5–6% на рік і пластмас – 4%. При цьому у виробництві лакофарбових матеріалів приріст всього 1,8–2% на рік.

Основні виробники та експортери титан(IV) оксиду: KEMIRA PIGMENTS OY (Фінляндія), ЗАТ "Кримський Титан" (АР Крим), KRONOS TITAN GmbH Co. OHG (Німеччина), Sachtleben (Німеччина), Kerr-McGee (США), DuPont (США).

### 3.3 Промислові методи одержання титан(IV) оксиду

При одержанні титан(IV) оксиду в основному отримують модифікації анатаз і рутил двома методами: сульфатним або хлоридним.

Найчастіше вихідним матеріалом для одержання титан(IV) оксиду сульфатним методом служить ільменіт – природна суміш різних оксидів, в основному чотирьохвалентного Титану та тривалентного Феруму.

У хлоридному методі вихідною сировиною є хлоридна сіль чотирьохвалентного металевого Титану. Ці два методи дозволяють добувати пігментний титан(IV) оксид обох модифікацій. Хлоридний метод простіший сульфатного.

Існують три різновиди хлоридного методу отримання двооксиду. Сіль Титану гідролізують у воді, а потім нерозчинний осад Титану гідроксиду піддають термічній дії для отримання титан(IV) оксиду. Можна здійснювати реакцію гідролізу за допомогою водяної пари і пари тетрахлоридної солі Титану за температури не нижче 1000<sup>0</sup>С, при цьому двооксид набуває властивостей пігменту. Третій спосіб полягає у спалюванні титану хлориду в кисневій атмосфері.

При спалюванні необхідно підтримувати температуру на постійному рівні з метою отримання частинок однакового розміру, а також регулювати період часу, протягом якого утворені частинки перебувають під термічним впливом. Саме умови згоряння і визначають структурну модифікацію одержуваного титан(IV) оксиду. Часто таким методом одержують продукт, непридатний для виробництва лакофарбових товарів, оскільки він містить більше, ніж 0,5% хлору. Недоліком виробництва пігментного титан(IV) оксиду є неможливість повторно використовувати хлоридну кислоту, яка відділяється при гідролізі титанової солі.

### *Сульфатний метод*

Даний метод заснований на обробленні титанових концентратів (перовскиту – CaTiO<sub>3</sub>; сфену – CaTi[SiO<sub>4</sub>]O; ільменіту – FeTiO<sub>3</sub>) і титанових шлаків сульфатною кислотою для одержання розчину титанілсульфату (TiOSO<sub>4</sub>), що потім піддають гідролізу з утворенням титану гідроксиду (TiO(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), і подальшому прожарюванню осаду, що утворився, для одержання порошку титан(IV) оксиду (TiO<sub>2</sub>) зі структурою анатазу або рутилу [12].

Схема процесу представлена на рис. 1.3.

Цей метод складний і має декілька стадій, головні з яких:

1. Розкладання титановмісного концентрату. Звичайно тонкоподрібнений титановмісний концентрат розкладають концентрованою сульфатною кислотою (85–95%) у реакторах періодичної дії. Реакційну суміш нагрівають гострою парою і одночасно перемішують стисненим повітрям. Оскільки реакція взаємодії ільменіту із сульфатною кислотою екзотермічна, то початок її спостерігається за температури 120–135<sup>0</sup>С, а далі вона бурхливо перебігає з одночасним розігрівом реакційної маси до 180–220<sup>0</sup>С у продовж декількох хвилин. Спостерігається спінювання (а іноді і викидання), після чого маса твердішає. Загальний вихід ільменіту становить 94–97%. Після охолодження протягом декількох годин плав вилугуюють водою за температури 55–65<sup>0</sup>С.

Отриманий кислий розчин має складну колоїдно-хімічну сполуку, що залежить від вмісту кислоти, температури та часу витримки. Зразковий склад розчину наступний: 110–120 г/л  $\text{TiO}_2$ , 90–100 г/л ферум(II) сульфату, 220–240 г/л активної  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , домішки інших сульфатів. Крім того, частина нерозчинних домішок (кремнезем) утримуються у вигляді колоїдної суспензії.

2. Очищення сульфатних розчинів. Як видно зі складу розчину основною домішкою є сульфат Феруму (як у двох-, так і трьохвалентному стані). При цьому ферум(III) сульфат гідролізується і осаджується за  $\text{pH}=2$ . Для запобігання цього осадження здійснюють відновлення  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$ , додаючи у розчин залізний скрап ( $\text{pH}$  початку осадження 6). Кінець реакції визначають у разі появи фіолетового забарвлення  $\text{Ti}^{3+}$  (у кількості 3–5 г/л). Сполуки  $\text{Ti}^{3+}$  є сильними відновниками, і вони запобігають можливості повторного окислювання  $\text{Fe(II)}$  у  $\text{Fe(III)}$  і відповідно осадження і адсорбцію Феруму на титан(III) гідроксиді. Далі отриманий розчин відмивають на намивних фільтрах від шламу, а потім освітлюють, проводячи коагуляцію колоїдних часток за допомогою флокулянтів – ПАР або ВМС. Освітлений розчин охолоджують до температури  $-2^\circ\text{C}$  для кристалізації залізного купоросу ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Після вакуум-кристалізації  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  відокремлюють від розчину фільтруванням. На 1 т  $\text{TiO}_2$  виходить 3,2–3,6 т  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , який далі може бути використаний при виробництві жовтого і/або червоного ферумоксидного пігментів. Кислий розчин, що залишився, має склад: 140–150 г/л  $\text{TiO}_2$ , 280–300 г/л активної  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 25–30 г/л  $\text{Fe}$ . Для проведення гідролізу з одержанням пігментного титан(IV) оксиду найбільш придатні розчини, які місять до 200 г/л  $\text{TiO}_2$ , і які мають кислотний фактор (відношення  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{акт.})}:\text{TiO}_2$ ) приблизно 2. Тому розчин випаровують на вакуум-випарних апаратах за температури 70–75 $^\circ\text{C}$  до 200 г/л  $\text{TiO}_2$  і направляють на гідроліз.

3. Гідроліз розчинів титаніл сульфату. Для прискорення гідролізу, підвищення виходу, а головне одержання часток Титану гідроксиду певного розміру в передгідролізний розчин вводять спеціально приготовані зародки титану(III) гідроксиду. Звичайно для одержання зародків відбирають невелику частину передгідролізного кислого розчину (0,3–0,5 мас. % від загального вмісту  $\text{TiO}_2$ ) і у окремому реакторі нейтралізують розчином  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH}=3$ , витримуючи осад, що випав, 1–2 години за температури 60–80 $^\circ\text{C}$ . Гідроліз здійснюють у реакторах, які мають мішалку та зміювки для обігрівання і охолодження. Передгідролізний кислий розчин нагрівають, додають одержаний зародковий золь і здійснюють процес за температури кипіння розчину (105–110 $^\circ\text{C}$ ) до 96–97% перетворення титаніл сульфату у титан(III) гідроксид. Отриманий осад, що має приблизний склад  $\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$ , відфільтровують і піддають 3–6 кратному промиванню на барабанних вакуум-фільтрах.

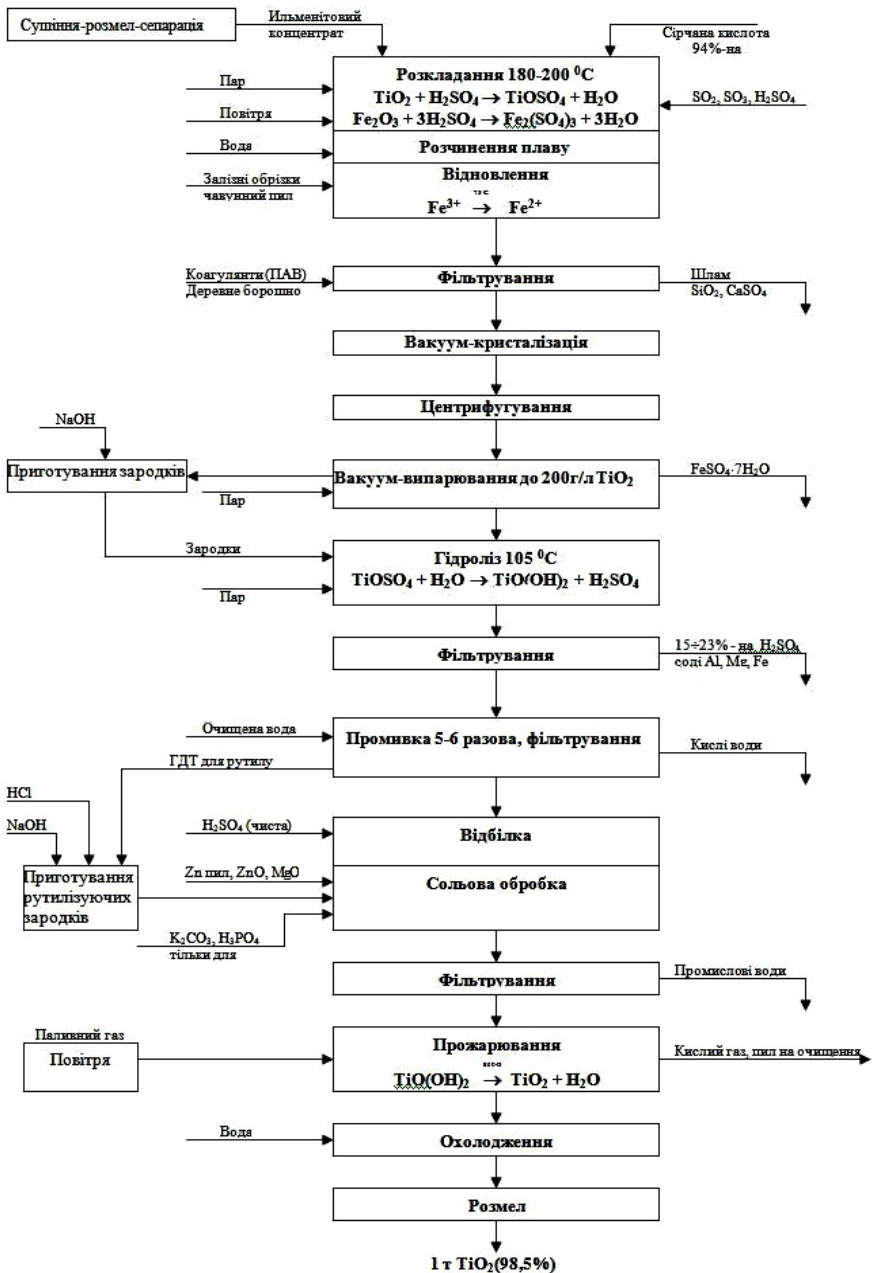


Рисунок 1.3 – Технологічна схема виробництва титан(IV) оксиду сульфатнокислим способом

Для видалення адсорбованих іонів Феруму, що залишилися, здійснюють «відбілювання», відновлюючи Fe(III) до Fe(II), для чого вводять порошок металевого Цинку та хімічно чисту сульфатну кислоту. Після відбілювання проводять сольове оброблення, додають для одержання рутильної форми TiO<sub>2</sub>, до 3 мас. % ZnO і спеціально приготовлені зародки, що рутилізують. Для одержання анатазної форми вводять мінералізатор K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, що полегшує видалення води при прожарюванні і 0,5% фосфорної кислоти, що стабілізує анатазну форму.

4. Прожарювання титан(III) гідроксиду. Прожарювання титану гідроксиду одержанням титан(IV) оксиду здійснюють у трубчастих печах за температури 850–900°C протягом 8 годин. При прожарюванні разом з водою видаляються і SO<sub>3</sub>.

5. Заклучне оброблення. Одержаний порошок TiO<sub>2</sub> охолоджують, піддають мокрому розмелу в кульовому млині. Пульпу, що витікає із млина, направляють у гідроциклони або центрифуги для класифікації часток за розмірами. Залежно від подальшого призначення TiO<sub>2</sub> здійснюють його поверхневе оброблення модифікаторами – ПАР або кремнійорганічними сполуками. Отриманий у такий спосіб пігментний TiO<sub>2</sub> сушать, піддають мікронізації у парострумних млинах та пакують у тару.

#### *Хлоридний метод*

Альтернативний промисловий метод одержання нанодисперсних порошків титан(IV) оксиду оснований на високотемпературних реакціях титану тетрахлориду в газовій фазі. При цьому використовуються два способи: парофазний гідроліз та окислювання.

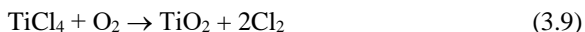
Парофазний гідроліз оснований на реакції:



Процес здійснюється двома способами: за низької температури (300–400°C) і за високої температури (>900°C).

Низькотемпературний процес технологічно здійснити легше. Анатаз, який при цьому утворюється швидко переходить у рутил, однак одержуваний TiO<sub>2</sub>, може бути забруднений продуктами неповного гідролізу, і потрібне його додаткове термооброблення. Якість продукту високотемпературного способу вище, однак виникає питання підбору корозійностійких матеріалів для використовуваних апаратів. При цьому основним недоліком процесу парофазового гідролізу є труднощі створення замкнутого циклу згідно хлору, оскільки регенерація хлору вимагає більших витрат [13].

Окиснення киснем повітря є більше перспективним процесом, що дозволяє створити замкнутий цикл згідно хлору:



Окиснення починається за температури 600<sup>0</sup>С, однак швидкість реакції незначна. Для досягнення технологічно підходящих величин швидкостей реакції процес здійснюють за температури 1100–1300<sup>0</sup>С.

Прогресивним способом є спалювання TiCl<sub>4</sub> у високочастотному плазмотроні, де кисень повітря попередньо іонізують нагріванням до 2000<sup>0</sup>С.

Отримані частки TiO<sub>2</sub> піддають різкому охолодженню – «загартуванню» щоб уникнути їх зростання, агрегації і спікання.

У табл. 3.4. наведе порівняння перерахованих вище промислових способів одержання титан(IV) оксиду.

Таблиця 3.4 – Способи одержання титан(IV) оксиду

Сульфатний метод	Хлоридний метод
Концентрат ільменіту	
Сушіння, помел концентрату	Сушіння, помел концентрату
Розкладання	Сушіння, помел коксу
Відновлення Fe(III) до Fe(II)	Плавка шихти у рудотермічних пічах
Очищення розчинів	Розлив чавуну і шлаку у виливниці
Вакуум-кристалізація	Охолодження і гарт
Видалення купоросу на центрифугах	Дроблення і помел шлаку
Вакуум-випаровування	Змішання шлаку зі смолою
Гідроліз	Брикетування шлаку
Біла фільтрація	Хлорування шлаку
Вибілювання і солеобробка	Уловлювання TiCl <sub>4</sub>
Прожарювання	1-ша ректифікація TiCl <sub>4</sub>
Сухий помел	2-га ректифікація TiCl <sub>4</sub>
Мокрий помел	Спалювання TiCl <sub>4</sub> у плазмі
Гідрокласифікація	Уловлювання TiO <sub>2</sub> та Cl <sub>2</sub>
Поверхнева обробка	Поверхнєве оброблення
Сушіння	Сушіння
Мікромізований розмел	Мікромізований розмел
Пакування готової продукції	Пакування готової продукції

### 3.4 Дослідження кінетики синтезу модифікованого титан(IV) оксиду

Найбільш часто отримання кристалічних порошоків титан(IV) оксиду здійснюють шляхом осадження гелю титан(III) гідроксиду з подальшим його обробленням при підвищених температурах або гідротермальним шляхом, або після висушування прожарюванням на повітрі.

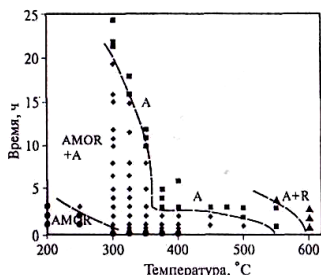
Існує декілька методів отримання титан(III) гідроксиду: осадження основними агентами з розчинів солей Титану, розклад титанатів лужних металів розведеними кислотами, гідроліз елементоорганічних сполук Титану. Наприклад, частки рутилу розміром 25–55 нм отримують гідротермальним золь-гель методом з етоксиду титану, а анатазу – з ізопропоксиду та бутоксиду. При прожарюванні ксерогелю аморфного Титану при невисоких температурах

(500–550°C) та незначному часі оброблення спочатку відбувається утворення нанокристалічних часток анатазу. Подальше підвищення температури та/або часу оброблення призводить до виникнення кристалітів рутилу та фазовому переходу «анатаз – рутил» (рис. 3.4) [14].

Утворення осаду Титану гідроксиду при нейтралізації розведених розчинів солей Ti(IV) амоніаком або лугом відбувається за кімнатної температури при рН=1,4, а за температури 100°C – при рН=0,47.

Свіжеосаджений титану гідроксид є сполукою змінного складу з найбільш імовірною формулою  $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$  (існує і кілька інших точок зору, згідно яким титану гідроксиду присвоюють формулу  $Ti(OH)_4$ ,  $Ti(OH)_2$  або  $TiO_2 \cdot nH_2O$ ). Основними гідроксокомплексними сполуками Ti(IV), що перебувають у рівновазі з осадженою фазою гідроксиду, є  $Ti(OH)_3^+$  і  $Ti(OH)_2^{2+}$ .

На рис. 3.5 показані залежності мольних фракцій  $Ti(OH)_2^{2+}$ ,  $Ti(OH)_3^+$  і  $Ti(OH)_4$ , що перебувають у рівновазі з осадженою фазою титану гідроксиду [15]. Мономірні гідролізовані іони існують тільки в дуже розведених розчинах.



- – аморфна фаза (AMOR); ■ – анатаз (A); ▲ – рутил; ◆ – аморфна фаза + анатаз (AMOR+A)

Рисунок 3.4 – Фазовий склад порошоків, отриманих прожарюванням аморфного титан(III) гідроксиду, при зміні температури та часу термооброблення

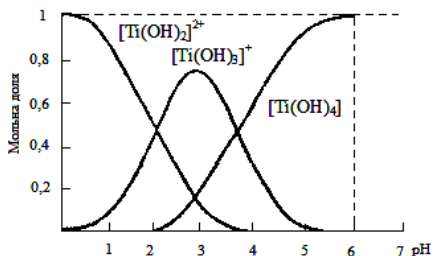


Рисунок 3.5 – Залежність вмісту гідроксокомплексів Титану Ti(IV), які знаходяться в рівновазі з осадженою фазою титану гідроксиду.

Перебіг процесів гідролізу і подальшої гідролітичної поліконденсації (за рахунок реакцій оляції і оксоляції) призводить до утворення поліядерних гідроксокомплексів Титану, про що свідчить повільне зниження рН у ході старіння розчинів і осадів титан(III) гідроксиду.

Надалі поліядерні комплекси, що відрізняються зниженою розчинністю, розростаються до розмірів колоїдних часток, і система стає гетерогенною. Було встановлено, що отримані золь-гель методом частки гідроксиду титану, що мають сферичну форму та розмір кілька сотень нм, складаються із щільно впакованих первинних аморфних часток розміром 2–3 нм [14].



Розчинність гелю титану гідроксидув кислому середовищі істотно вище, ніж у лужному і залишається практично постійною за  $\text{pH} > 5$ . У кислотній області у рівноважній водній фазі переважають комплекси виду  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ , при цьому зі зменшенням  $\text{pH}$  від 6 до 2 швидкість утворення анатазу в гелях істотно збільшується, досягаючи максимуму в  $\text{pH} \approx 2$ .

Гідроксокомплекси  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$  розглядають як прекурсори кристалізації аморфних часток  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  у гелі і утворення  $\text{TiO}_2$ . Гель-золь методом при  $\text{pH}$  від 0,6 до 10 отримані однорідні частки анатазу кубічної форми розміром від 5 до 24 нм. Форма часток залежить від присутності в матриці гелю поверхнево-активних речовин. Подібний ефект відзначений для ряду амінів, а також аніонних поверхнево-активних речовин (олеата та стеарата натрію) [16].

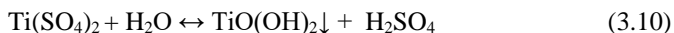
У водному середовищі титан(IV) оксид проявляє амфотерні властивості. Положення точки нульового заряду мало залежить від кристалічної модифікації оксиду, для обох модифікацій  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  можна прийняти рівним 5,9: для рутилу ця величина трохи вище. Значення, що наводять у літературі,  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  – у діапазоні від 2 до 8, 9 – пояснюється різними умовами експерименту.

Згідно даних електрофоретичних вимірів [17] ізоелектрична точка титан(IV) оксиду розташована в області  $\text{pH}$  5,5–6,5. Положення ізоелектричної точки  $\text{TiO}_2$  істотно змінюється залежно від методу синтезу, кристалічної модифікації та наявності домішок. Для високочистого гідролізованого рутилу  $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}=6,0$ , а зразки часток анатазу, одержані із солей у кислому середовищі, мають  $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$  у діапазоні значень від 3,5 до 5,5.

При гідрозолі титан(IV) оксид проявляє високу агрегативну стійкість у сильно кислотних і сильно лужних розчинах, а також у концентрованих розчинах електролітів. Золі  $\text{TiO}_2$  рутильної модифікації менш агрегативно стійкі, схильні до утворення агрегатів. Поблизу ізоелектричної області агрегативна стійкість дисперсій титан(IV) оксиду пов'язана з електростатичним фактором стабілізації та описується в рамках класичної теорії ДЛФО. У кислотній області аномально високу агрегативну стійкість цих систем до дії 1–1 і 1–2 зарядних електролітів, що коагулюють, багато дослідників пояснюють існуванням на поверхні часток розвинених гель-шарів [17].

Дослідження кінетики модифікованого титан(IV) сульфату здійснювались шляхом відбору проб з реактору через певні проміжки часу та з подальшим визначенням зміни концентрації титан(IV) сульфату. На підставі цього були зроблені висновки про умови проведення процесу.

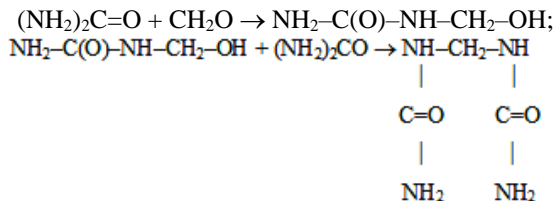
При кип'ятінні розбавлених розчинів титану(IV) сульфату у процесі гідролізу випадає малорозчинний дигідроксид оксотитану  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ :



При досягненні заданої температури засипали до реактору навіску карбаміду  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  та додавали розраховану кількість 31%-го розчину формальдегіду. У кислому середовищі (за  $\text{pH}=2$ ) карбамід реагує з формальдегідом з утворенням моно- і диметиленкарбамідів, таким чином, при

реакції карбаміду з формальдегідом утворюється суміш поліметілол- і поліметиленкарбамідів лінійної, циклолінійної та просторової будови. Карбамідоформальдегідний полімер являє собою білий нерозчинний у воді порошок дисперсністю до 20 мкм.

Взаємодія карбаміду з формальдегідом перебігає у дві стадії: спочатку утворення спирту, потім взаємодія утвореного спирту з наступною молекулою карбаміду, крім того відбувається гідроліз карбаміду:



Для підтримання постійного значення рН у реактор додавали водний розчин амоніаку. Після того як карбамід розчиниться в реакторі, починали відлік часу. Проби для аналізу відбирали через кожні 10 хвилин. Реакцію гідролізу проводили протягом 110 хвилин. Після закінчення поліконденсації осад фільтрували та висушували. При обробленні отриманих даних про зміну концентрації титан(IV) сульфату були одержані залежності концентрації сульфату титану від часу. Одержані після апроксимації залежностей  $C$ ,  $\ln(C)$ ,  $1/C$ ,  $1/C^2 = f(\tau)$  значення констант швидкості наведені у табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Значення констант швидкості при обробленні у різних координатах

Ті: КФП	t, °C	C <sub>0</sub> , г/л	Константа швидкості (K) / достовірність апроксимації (R <sup>2</sup> )			
			Ln(C)	1/C	1/C <sup>2</sup>	C
1:1,0	80	33,53	0,00267/ 0,9871	0,0000733/ 0,9851	0,000005/ 0,9818	0,0783/ 0,9878
1:1,0	90	31,00	0,00843/ 0,9607	0,000642/ 0,9758	0,0000343/ 0,9638	0,1857/ 0,9188
1:1,0	100	33,00	0,0122/ 0,9225	0,008314/ 0,9016	0,0000683/ 0,8325	0,27167/ 0,8805
1:1,1	80	31,50	0,00514/ 0,969	0,0002/ 0,9654	0,0000157/ 0,9519	0,12714/ 0,9625
1:1,2	80	31,00	0,0085/ 0,9969	0,00023 /0,9935	0,0000282/ 0,9816	0,20167/ 0,9918
Середнє значення K/R <sup>2</sup>			0,00739/ 0,96724	0,001892/ 0,96428	0,0000303/ 0,94232	0,1728/ 0,94828

Як видно з таблиці 3.5 сходження значень констант швидкості спостерігається для залежності  $\ln(C)=f(\tau)$ . Таким чином, можна зробити висновок, що це реакція має перший порядок. Виходячи з наведених даних константа швидкості процесу одержання модифікованого титан(IV) оксиду приблизно дорівнює  $K \approx 0,00739 \text{ хв}^{-1}$ . На рис. 3.6 показана залежність логарифму константи швидкості від оберненої температури.

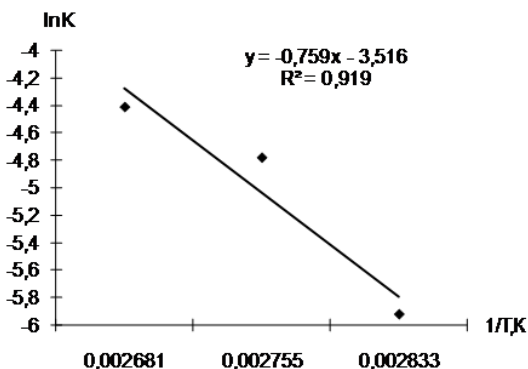


Рисунок 3.6 – Залежність логарифму константи швидкості від оберненої температури

На основі рис. 3.6 та таблиці 3.5 були визначені енергія активації та передекспоненційний множник, які дорівнюють відповідно:

$$E = 83068,4 \text{ Дж/моль}, K_0 = 6,8511 \cdot 10^9 \text{ хв}^{-1}.$$

### 3.5 Дослідження процесу утворення твердої фази

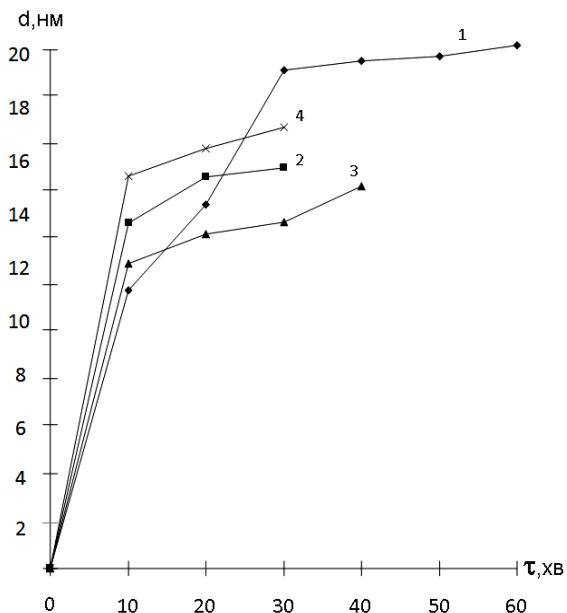
Дослідження було побудовано за принципом одержання дрібнодисперсних порошоків титан(IV) оксиду. Одержання титан(IV) оксиду було основане на вивчені наступних технологічних параметрів та їх вплив на ефективність добування:

- температура процесу;
- мольне співвідношення іонів титан(IV) сульфату до карбамідоформальдегідного полімеру.

На підставі цього були зроблені висновки про умови проведення процесу.

Після проведення математичного оброблення ми отримали залежність зміни діаметра часток Титану від часу  $d=f(\tau)$ . Результати цієї залежності представлені на рис. 3.7. Наведений характер одержаних залежностей дозволяє зробити висновок, що частинки найбільшого діаметру формуються при співвідношенні іонів полімеру до іонів титан(IV) сульфату – 1:1. Температура осадження є важливим фактором що впливає на морфологію титан(IV) оксиду. Процес

осадження являє собою реакцію нейтралізації, в результаті проходження якої реакційна маса розігрівається.



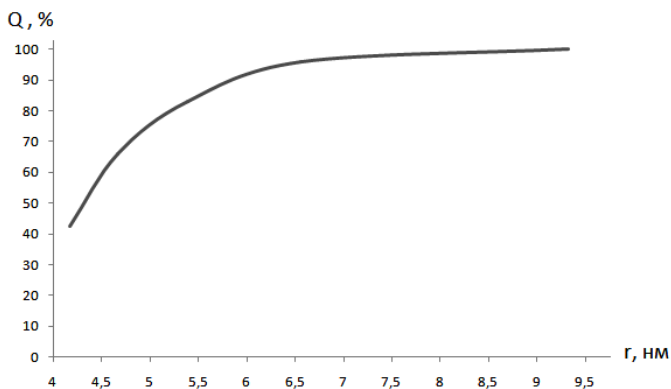
Температура: 80 °С; Ті:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1; 3 – 1:1,1; 4 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 3.7 – Залежність зміни діаметру часток від часу

Після того, як частки стали достатньо великими і визначення їх діаметру за допомогою ФЕК стало неможливим, доцільним є використання торсіонних вагів.

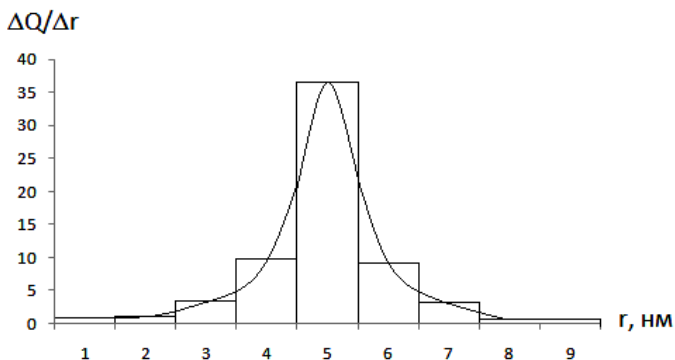
Для побудовання кривих седиментації було обрано співвідношення титан(IV) сульфату до карбамідоформальдегідного полімеру 1:1. При такому співвідношенні формуються частки найбільшого діаметру та максимально швидко. Аналіз отриманих даних показує, що маса титан(IV) оксиду з початку збільшується, а з часом виходить на певне значення. Температура впливає на масу часток прямопропорційно – зі збільшенням температури маса збільшується. За високої температури швидко утворюється велика кількість часток малого діаметру, які погано фільтруються та швидко забивають фільтруючий елемент, тому краще отримувати частинки більшого діаметру, щоб мати змогу максимально виділити титан(IV) оксид з розчину.

Після обробки кривих седиментації були одержані інтегральні та диференційні криві розподілу часток за розмірами (рис. 3.8 і рис. 3.9). Які свідчать, що синтез більш монодисперсного, ніж в інших випадках, осаду відбувається за температури 80 °С, тому ця температура є оптимальною для ведення процесу.



Температура: 80<sup>0</sup>С; Ti:КФП: 1:1

Рисунок 3.8 – Интегральная крива розподілу часток за розмірами



Температура: 80<sup>0</sup>С; Ti:КФП: 1:1

Рисунок 3.9 – Дифференційна крива розподілу часток за розмірами

### 3.6 Характеристика синтезованих продуктів

В ході експериментальних досліджень проводились дослідження умов одержання вискодисперсного титан(IV) оксиду, дослідження умов модифікування нанодисперсних часток титан(IV) оксиду, визначали вплив поверхневої обробки TiO<sub>2</sub> на його властивості. Також проводили дослідження по удосконаленню процесу модифікації TiO<sub>2</sub> карбамідоформальдегідним полімером.

Таким чином запропонована технологія виробництва титан(IV) оксиду включає наступні стадії:

1. Окиснення титану(III) сульфату Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> у титан(IV) сульфат Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> шляхом додавання перекису водню H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по краплях за постійного перемішування до моменту зміни кольору з темно-сірого до безкольорового.

2. Осадження твердої фази титан(IV) оксиду за температури реакційної суміші 80–60°C, рН = 2 та інтенсивного перемішування, шляхом введення в реактор розчину амоніаку або карбаміду. При цьому, лімітуючою стадією процесу є стадія гідролізу карбаміду, тому контролюючи цю стадію можна регулювати швидкість утворення титан(IV) оксиду та отримувати золі із заданим розміром часток.

3. Модифікування одержаного осаду шляхом додавання у реакційну суміш розчину формаліну та карбаміду в заданих кількостях та пропорціях. Поверхнєве модифікування оксидів металів є перспективним способом покращення властивостей одержаного продукту. Застосування у якості модифікатора карбамідоформальдегідного полімеру дозволяє підвищити зносостійкі властивості покриття із застосуванням модифікованого продукту (у разі використання титан(IV) оксиду у лакофарбовій промисловості).

4. Відділення одержаного осаду методом фільтрування.

5. Промивання осаду (дослідами доведено, що ефективним є 3–5 кратне промивання до вмісту летких речовин у продукті не більше 0,3%).

6. Сушіння готового продукту.

Запропонований метод має ряд переваг:

1. Можливість одержання високодисперсних часток з фотокаталітичними властивостями.

2. Низькі витрати електроенергії, за рахунок ведення процесу синтезу за низьких температур.

3. Відносно низькі ціни на застосовані реактиви та устаткування.

4. Впровадження технології не потребує придбання устаткування особливої конструкції. Обладнання, яке необхідне для дослідження основних стадій синтезу, є дуже простим та серійно випускається.

5. Відсутня необхідність у спеціалізованих приміщеннях.

6. Процес може циклічно повторюватись до повного виходу корисного продукту.

7. Розроблена технологія дає можливість керувати розмірами часток у ході синтезу за рахунок зміни температури реакційної суміші та тривалості процесу осадження.

При розмірі часток 0,2 мкм сума розсіяного світла для всіх довжин хвиль максимальна, при збільшенні розміру частки від 0,25 до 0,3 мкм розсіювання блакитного світла швидко знижується, але розсіювання зеленого і червоного практично не змінюється. Проте, при діаметрі часток 0,15 мкм спостерігається максимальне розсіювання синього, в той час, як розсіювання червоного і зеленого значно нижче.

Одержаний  $\text{TiO}_2$  володіє підвищеною світлостійкістю, тобто зберігає свій колір під впливом світлових променів. Вироби, які вкриті титан(IV) двооксидом, в процесі експлуатації, особливо зовнішнього застосування, не змінюють свій первинний колір під впливом ультрафіолетових променів природного світла і джерел штучного освітлення. Одержані зразки мають

частинки з вузьким розподілом по розмірах, мікрофотографія зразку представлена на рис. 3.10.

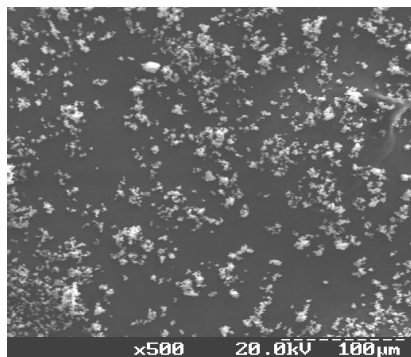


Рисунок 3.10 – Мікрофотографія синтезованого зразку титан(IV) оксиду

З метою визначення можливої галузі застосування титан(IV) оксиду був здійснений порівняльний аналіз порошків промислового та лабораторного зразка, а саме: для виробництва лакофарбових матеріалів, пластмас, штучних шкір та плівкових матеріалів (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Порівняльний аналіз порошків промислового та лабораторного зразка

№	Найменування показника	P-01	P-02	Лабораторний зразок
1	Масова доля титан(IV) оксиду, % не менше	98,0	93,0	98,0
2	Масова доля рутильної форми, % не менше	95,0	95,0	0,95
3	Масова доля летких речовин, % не більше	0,5	0,5	0,3
4	Масова доля водорозчинних речовин, % не більше	0,4	0,3	0,4
5	pH водної суспензії	6,5–8,0	6,8–8,0	7,3
6	Залишок на ситі з сіткою 0045, %, не більше	0,15	0,03	0,09
7	Залишок на ситі з сіткою 016, %, не більше	Відсутній		
8	Розбілююча здатність, ум. од., не менше	1500–1600	1600–1700	1700
9	Покривність, г/м <sup>2</sup> , не більше	40,0	40,0	38,0
10	Диспергованість, мкм, не більше	Не нормується	15,0	15,0

На підставі порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей пігментів заводського та лабораторного зразка, можна зробити висновок про застосування одержаного порошку у тих самих галузях, у яких використовуються заводські порошки [18]. На основі представленої таблиці можна зробити висновок, що синтезований продукт може бути застосований у виробництві кремнійорганічної емалі для будівництва, гуми, білого бетону, лакофарбових матеріалів, зокрема вододисперсних з високою атмосферостійкістю, пластмас, штучної шкіри, плівкових матеріалів.

Економічний ефект нової технології одержання титан(IV) оксиду полягає в наступному: витрати реактивів та електроенергії для синтезу титан(IV) оксиду у лабораторних умовах складають 1029 грн на 10 кг продукту, а ціна ромислового зразку знаходиться в межах 2000–2500 грн за 10 кг. При цьому апаратне оформлення схеми виробництва не відрізняється, тому економія коштів на виробництво залежить від енергозатрат та кількості застосованих реактивів.

### **3.7 Застосування титан(IV) оксиду у якості складової антибактеріального покриття інкубаційних яєць**

Випробовування титан(IV) оксиду проводилось також і фахівцями в галузі сільського господарства.

Проблема якості інкубаційних яєць є вельми актуальною для племінного птахівництва початку ХХІ сторіччя. Активна селекція на високу яєчну і м'ясну продуктивність, вплив негативних чинників абіотичного (ксенобіотики, токсиканти, відхилення від усталених технологій утримання і годівлі) і біотичного (патогенна мікрофлора) походження, а також стресові навантаження на птицю призводять до значних втрат продукції репродукторних господарств внаслідок погіршення захисних властивостей біокерамічного шару шкаралупи і шкаралупних мембран інкубаційного яйця. Це обумовлює підвищення рівня вторинної контамінації яєць патогенами вірусного та бактеріального походження, порушення метаболізму ембріонів, що розвиваються, підвищену летальність разом зі зниженням рівня природної резистентності молодянку. Втрати господарств, обумовлені останнім чинником, сягають 13–15% від сумарної кількості племінного яйця [19–23].

#### **3.7.1 Технологія «Штучна кутикула»**

Наведені негативні тенденції в сучасному племінному птахівництві вимагають нових підходів для їх подолання. Зокрема, один з перспективних підходів полягає в удосконаленні існуючих і розробці нових технологій інкубації, теоретичною основою яких є покращення за допомогою фізичних і хімічних чинників структурних і фізіологічних характеристик біокерамічного захисного шару інкубаційних яєць з метою оптимізації газообміну ембріону з навколишнім середовищем впродовж інкубації, попередження вторинної



контамінації, покращення процесів обміну речовин ембріону і якості молодняка птиці [24–27].

Технологія «штучна кутикула» являє собою самовпорядковане полікомпонентне захисне покриття для відновлення бар'єрних властивостей біокерамічних структур шкарлупи і шкаралупних мембран, якому притаманні біоцидна (антибактеріальна та антивірусна) і біостимулююча дія стосовно ембріону, що розвивається. На поверхні яєць утворюється захисна газопроникна плівка завтовшки 0,5–5,0 мкм. У якості біоцидних речовин використовували ультра- і нанодисперсні частки металів та їх оксидів, зокрема титан(IV) оксид  $TiO_2$  у рутильній чи анатазній формах.

Загальна схема експериментальних досліджень наведена на рис. 3.11.

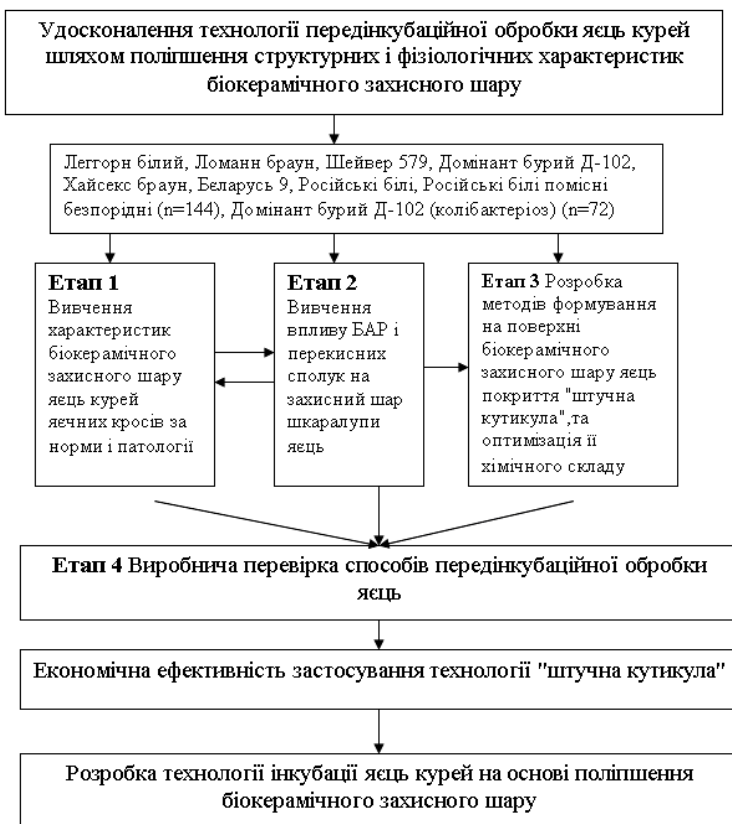


Рисунок 3.11 – Загальна схема досліджень

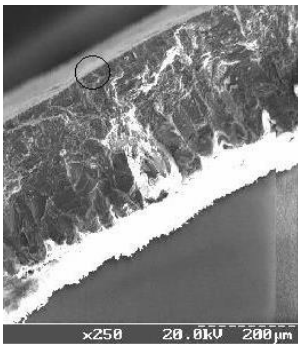
Фахівцями у галузі сільського господарства розроблений метод комп'ютерної обробки цифрових зображень, отриманих методом скануючої

електронної мікроскопії, на основі кількісної оцінки мікрodefектів, пор і мікрошпарин у шкаралупі кількість відповідних каналів у % (Y) на оброблених у графічному редакторі Visilog 6.11 цифрових зображеннях (рис. 3.12).

Особливості структури біокристалічного шару інкубаційних яєць та нестабільність її параметрів обумовлюють нестабільність газопроникності зазначеного шару і як наслідок – порушення метаболізму ембріонів. Для попередження цього явища і розроблена технологія «штучна кутикула».

До складу рідкофазного препарату входять п'ять груп компонентів:

1. Матрична речовина (четвертинні сполуки амонію, хітозан).
2. Пероксидні сполуки (надоцтова кислота, НОК).
3. Біологічно-активні речовини (БАР), сполуки, багаті на енергію, амінокислоти.
4. «Енхансери» – сполуки, які полегшують транспортування БАР через біокерамічний шар шкаралупи.
5. Ультранано частки оксидів металів, яким притаманні фотокаталітичні властивості.
6. Мікроелементи.



(а)



(б)

Рисунок 3.12 – Цифрові зображення біокерамічного шару курячого яйця (крос Ломанн браун); а – вихідне зображення; б – оброблене у графічному редакторі (бінарізоване); кількість каналів Y, % (74 чорні)

Сутність технології «штучна кутикула» полягає в наступному:

1. Рідкофазний препарат наносять на поверхню інкубаційних яєць методами електророзпилення, фонофоретичним методом, або обприскуванням (рис. 3.13).

2. Пероксидні сполуки розрихлюють кальцитний шар шкаралупи, тим самим збільшують газопроникність і вологопроникність з одночасним знищенням патогенної мікрофлори.

3. Розчин висихає і утворює на поверхні яйця твердофазну газопроникну плівку («штучна кутикула»), збагачену на БАР та мікроелементи і ультра/наночастки оксидів металів ( $\text{TiO}_2$ ).

4. Плівка, як і природна кутикула, регулює газопроникність шкаралупи з одночасним збагаченням ембріону БАР шляхом полегшеного транспортування останніх через біокерамічний шар.

5. Ультра/наночастки оксидів металів попереджують вторинну контамінацію яйця за фотокаталітичним механізмом.

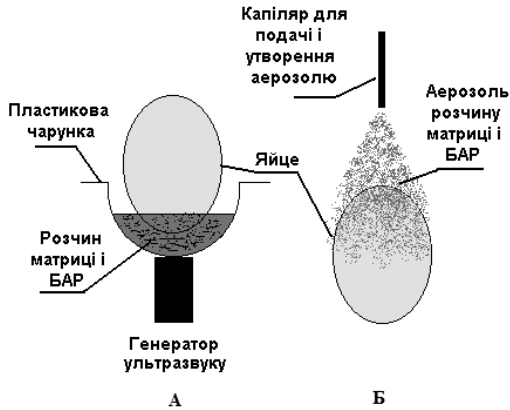


Рисунок 3.13 – Методи утворення «штучної кутикули»: ультразвуковий (А) і аерозольний (Б)

Структура природної і «штучної» кутикул яєць курей близькі за морфологічними ознаками (рис. 3.14).

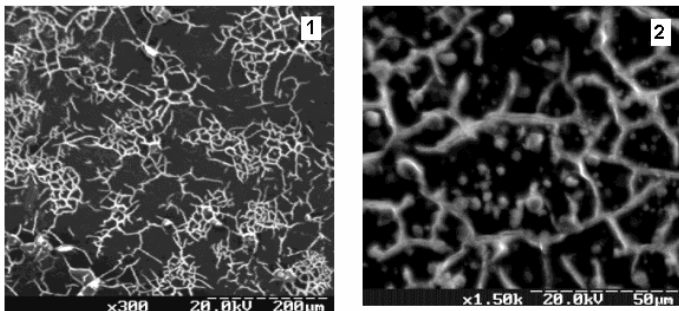


Рисунок 3.14 – Природна кутикула (1) і «штучна кутикула» (2) курячого яйця (Домінанат Д-102. Вид зверху. Скануюча електронна мікроскопія)

«Штучна кутикула» на рис. 3.14 отримана за допомогою фонофоретичного (сонофоретичного) методу, який полягає у частковому зануренні яйця в робочий розчин ємкості ультразвукового апарату за оптимальних умов, якими є: частота 22 кГц, потужність 60–70 Вт, час ультразвукової обробки – 2–15 с.

Зокрема, фонофоретична обробка інкубаційних яєць курей кросу Домінант бурий Д-102 підвищує показник виводимості з вихідного значення 80,4% до 88,0% (+7,6). При цьому значно зростає газопроникність (до 1,91 з вихідного значення  $1,48 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$ ) (+0,43) за умов перенесення в середину яйця 79,2% БАР від сумарної кількості, нанесених на поверхню яєць.

У разі використання методу обприскування виводимість яєць підвищується на 6,1%. Останнє пов'язане з тим, що фонофоретичний метод забезпечує більш щільну і водночас тонку газопроникну плівку «штучної кутикули» (рис. 3.15).

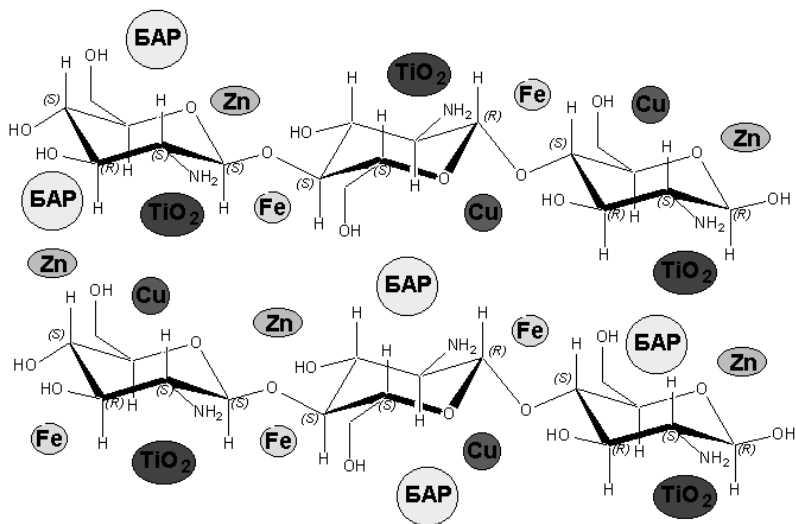


Рисунок 3.15 – Структура покриття «штучна кутикула» для інкубаційних яєць на основі хітозану

### 3.7.2 Результати експерименту

На поверхні наночасток  $\text{TiO}_2$  (50–500 нм) під дією світла видимого діапазону за фотокаталітичним механізмом піддаються руйнації органічні забруднювачі і гине патогенна мікрофлора (рис. 3.16).

Дослідження проводилась на дослідному господарстві «Бірки» Національної Академії аграрних наук України (с. Бірки, Зміївський район, Харківська область, Україна) в інкубаторі «Універсал 55» [28–29].

Виробничими дослідами з вивчення ступеня впливу технології «штучна кутикула» на виводимість яєць курей кросу Домінант бурий Д-102 доведено, що захисні покриття здійснюють суттєвий вплив на цей показник (табл. 3.7).

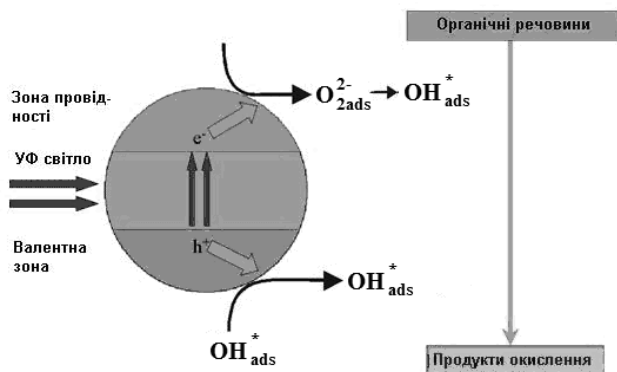


Рисунок 3.16 – Принцип дії напівпровідникового фотокаталізатора

Таблиця 3.7 – Виводимість яєць і збереження молодняку кросу Домінант бурий Д-102 за різних методів передінкубаційного оброблення яєць

Метод передінкубаційного обробки яєць	Кількість яєць, шт.	Результати випробувань	
		виводимість яєць, %	збереження молодняку до 50 добового віку, %
Обприскування*			
Базовий	3930	80,1±0,32	87,1±1,12
Новий (P <sub>8</sub> )	3930	85,8±1,14	92,0±1,30
Фонофоретична обробка**			
Базовий	3930	80,3±0,22	87,5±1,74
Новий (P <sub>8</sub> )	3930	86,3±1,93	95,1±3,34

\*Яйця піддавали обробленню обприскуванням робочим розчином відповідного складу (загальний об'єм розчину – 36 мл/144 яйця) за 20-30 хв. перед закладенням на інкубацію;

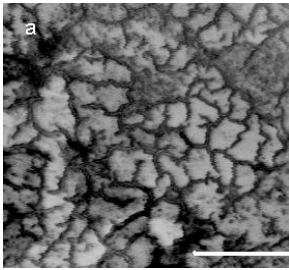
\*\*Яйця піддавали фонофоретичному обробленню робочим розчином відповідного складу (загальний об'єм розчину – 2 мл/на 1 яйце; 22 кГц; 3 с) за 20–30 хв. перед закладенням на інкубацію.

Так, результати аналізів виробничої перевірки свідчать, що поступове збільшення біологічно-активних інгредієнтів, які входять до складу «штучної кутикули» призводить до підвищення показнику виводимості і збереженості курчат.

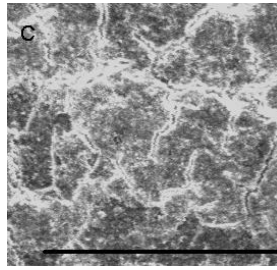
З табл. 3.7 видно, що використання технології «штучна кутикула» дозволяє підвищити показник виводимості яєць курей кросу Домінант бурий Д-102 у порівнянні з контролем на 5,7% (метод обприскування поверхні біокристалічного шару яєць) і на 6,0% за використання методу фонофоретичної обробки. При цьому показники збереженості поголів'я підвищуються на 4,9% і 7,6%, відповідно. В обох випадках використано розчин наступного складу:

Розчин хітозану + НОК +  $TiO_2$  + ІМДРЕ +  $CuSO_4$  + Глу + Цис + ДМСО,  
де НОК – надоцтова кислота; ІМДРЕ – імуномодулярний рослинний екстракт; Глу – глутамін; Цис – цистеїн; ДМСО – диметилсульфоксид.

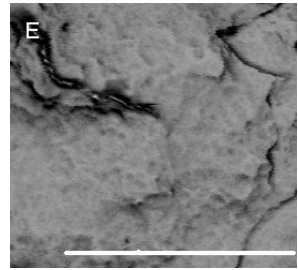
На рис. 3.17 представлені електронно-мікроскопічні фотографії поверхні шкаралупи яєць курей породи Род-айленд червоний. Рис. 3.17(в) свідчить, що присутність у робочому розчині, який наносять на інкубаційні яйця у вигляді аерозолю, іонів  $TiO_2$  призводить до повної зміни структури плівки – вона стає більш щільною, з меншою кількістю шпарин. Таким чином, введення до складу дезінфектанту мікродомішок іонів металів дозволяє керувати морфологічними параметрами плівок (товщина, щільність, кількість та характер мікрodefektів).



а) вид надшкаралупної кутикули (контроль)



б) надшкаралупна кутикула вкрита робочим розчином з використанням хітозану



в) надшкаралупна кутикула вкрита робочим розчином з використанням хітозану та  $TiO_2$

Рисунок 3.17 – Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні шкаралупи яєць курей породи род-айленд червоний (риска на рисунках відповідає 50 мкм).

У наступному досліді інкубували по 1000 яєць курей трьох порід – род-айленд червоний, полтавська глиняста, бірківська барвиста та піддавали фонофоретичному обробленні. У якості контролю використовували класичний метод – оброблення паром формальдегіду. У результаті були отримані дані (табл. 3.8), з яких чітко видно, що показник виводимості складає, залежно від породи 89,3–93,8% і значно перевищує відповідний показник, у варіантах, де застосовувалось оброблення класичним методом – паром формальдегіду.

Результати мікробіологічних досліджень показали, що використання титан(IV) оксиду дозволяє знизити кількість патогенної мікрофлори на поверхні яєць протягом інкубації. Також слід відзначити, що на відміну від оброблених яєць на поверхні шкаралупи контрольних партій було виявлено бактерії групи кишкової палички. Результати дослідження представлені на рис. 3.18.

Таблиця 3.8 – Результати випробування «штучної кутикули» на трьох різних породах курей

Методи оброблення	Закладено яєць	Виводимість, %
Род-айленд червоний		
Формальдегід	500	82,9
Розчин (P <sub>8</sub> )	500	89,3
Всього	1000	86,1
Полтавська глиняста		
Формальдегід	360	89,1
Розчин (P <sub>8</sub> )	360	91,1
Всього	720	90,1
Бірківська барвиста		
Формальдегід	500	90,7
Розчин (P <sub>8</sub> )	500	93,8
Всього	1000	92,3

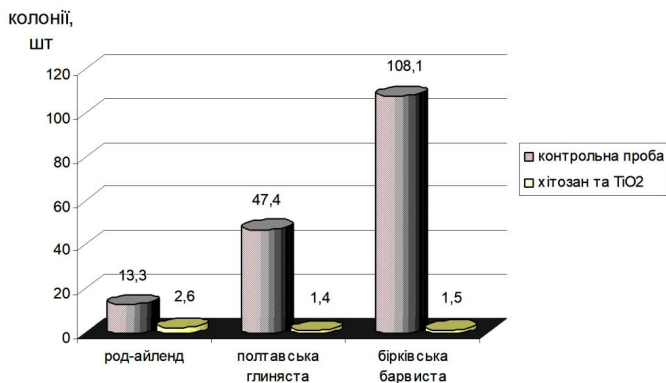


Рисунок 3.18 – Мікробна контамінація поверхні шкаралупи яєць курей на 18 добу інкубації

Патологоанатомічний аналіз відходів інкубації контрольних і дослідних груп не виявив змін будови внутрішніх органів, а виводимість підвищилась на 3–7 % в залежності від породи.

Для визначення економічної ефективності методів застосування способу захисної «штучної кутикули» при інкубації яєць проводили випробування в птахогосподарствах Сумської області. Формували дві дослідні партії яєць.

Першу партію обробляли методом обприскування «штучною кутикулою», що складалася з розчину складу: розчин хітозану + НОК + TiO<sub>2</sub> + ІМДРЕ + CuSO<sub>4</sub> + Глу + Цис + ДМСО. Другу партію обробляли тим самим складом «штучної кутикули», але використовували фонофоретичне оброблення.

Контрольну партію обробляли препаратом «Virkon – S» (Antec, Велика Британія; KRKA, Словенія) методом обприскування.

В першій дослідній партії (обприскування) вартість додаткової основної продукції за кількістю виведеного молодняка складає 855 грн. на 1000 інкубаційних яєць, а за кількістю збереженого молодняка до 50 добового віку – 1187 грн. В другій дослідній партії при використанні фонофоретичного оброблення препаратом на основі хітозану вартість додаткової основної продукції становить відповідно – 1138 та 2246 грн.

Таким чином, використання технології «штучна кутикула» має значний економічний ефект, а застосування фонофоретичного способу оброблення інкубаційних яєць підвищує показник ефективності майже у 1,5 рази [30].

### 3.8 Література

1. J.L. Arias, M.S. Fernandez Handbook of Biomineralization / Eds. E. Bauerlein, P. Behrens, M. Epple. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – V. 2. – P. 38–64.

2. Ахметов Т. Г. Химическая технология неорганических веществ / Ахметов Т. Г., Порфирьева Р. Т., Гайсин Л. Г. – Под ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.

3. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

4. 01.16-19Л.41П. Способ получения диоксида титана: Пат. 2165889 Россия, МПК<sup>7</sup> C01G23/07. ОАО «АВИСМА – титано-магн. комб.», Шундиков Н.А., Лаукарт Н.Ф., Курносенко В.В., Фиретов Г.А., №99120408/12; Заявл. 28.09.1999, Опубл. 27.04.2001. Рос.

5. Капсулирование неорганических частиц эмульсионной полимеризацией. Encapsulation of inorganic particles by emulsion polymerization/Templeton.-Knight Rachael // Chem. and Ind. – 1990. – №16 –с.512-515. – Анд. 4И136.

6. 5М36П Заявка 6442324 Япония, МКИ<sup>4</sup> С 01G23/00, C09C1/00/ Одан Кёдзи, Саянать Ясуо; Убэ Косан К.К. – №62-199095; Заявл.11.03.87; Опубл. 14.02.89 // Кокай токке кохо. Сер3(1)–1989. – 10. – С.169–173 – Яп.

7. Горячев А.А., Двегубский Н.С. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1990. – №4 – С. 31–34.

8. Герасимова Л.К., Мотов Д.А., Данова Н.М., Сафонова Л.А., Шеголева Р.И. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1989 – №3 – С. 32–34.

9. 11У106 Свойства пигмента на основе TiO<sub>2</sub> EITiO<sub>2</sub>: Comportamiento del pigmento / Braun Jurgen 71 // Pint. y acabados ind.: Recubr. org. y metal. – 1994 – 36. №209. – с. 19. – Исп. Место хранения РПНТБ

10. 11У108 П. Полимеризирующая композиция с пигментом рутила. Buff rutile pigment composition: Пат 5192365 США, МКИ<sup>5</sup> C09C1/36 / Modly Zoltan M.; Engelhard Corp. №711446; Заявл. 6.6.91; Опубл. 9.5.93; НКИ 106/439



11. 11Л94 П. Способ получения диоксид титанового пигмента с помощью хлоридного процесса без использования азота. Nnitrogen-free process for chloride-route TiO<sub>2</sub> pigment manufacture: Пат 1323977 Канада, МКІ<sup>5</sup> C01G023/07/ Garrido Gaillermo F., Lee Robert G.H., Francais Olivier; Canadian Liquid Air tfd. – №532986; Заявл. 25.3.87; Опубл 11.9.93; НКІ 23-259.

12. Вирпша З. Аминопасты / З. Вирпша, Л. Бжезинский – М.: Химия, 1973. – 234 с.

13. Патент України №50306 А, МПК<sup>7</sup> C01G23/047; Спосіб одержання диоксиду титану // Шапа М.М., Мельников Б.І.; Заявл. 18.12.2001, Опубл. 15.10.2002. – Бюл. №10.

14. Encapsulation of inorganic particles by emulsion polymerization/ Templeton-Knight Rachael // Chem. and Ind. – 1990. – № 16. – С. 512–515.

15. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля / Гаврилов В.Ю., Зепковец Г.А. // Кинет. и катал. – 1990. – 31, №1 – С. 168–173.

16. Влияние органических модификаторов на реологические свойства водных дисперсий пигментного диоксида титана / Груздев Ю.А., Швец Р.П. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – №3 – С.32–36.

17. Миронюк І.Ф. Будова та морфологія частинок TiO<sub>2</sub>, одержаних рідкофазним гідролізом TiCl<sub>4</sub> / І.Ф. Миронюк, В.Л.Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 12. – №2. – С. 416–427.

18. ГОСТ 9808-84. Двуокись титана пигментная. Технические условия.

19. Мазуревич Я.С. Генотип – середовище вплив взаємодії обох факторів на живу масу курчат-бройлерів / Мазуревич Я.С., Базиволяк С.М. // Сучасне птахівництво. – 2003. – № 6 (7). – С. 14.

20. Гальперн И. Новые принципы создания отечественных кроссов кур/ Гальперн И. // Птицеводство. – 2002. – № 3. – С. 47- 49.

21. Dunn L.C. Breeding strategies to improve the egg's natural defence // World's Poultry Science Journal. – 2005. – V. 60. – P. 458-468.

22. Linden J. New in the hatchery // Poultry International. – 2002. – V.41, №3. – P.16-19.

23. Самохіна Є.А. Сонофоретичний транспорт біологічно-активних речовин через біокерамічні захисні структури пташиних яєць / Самохіна Є.А., Чіванов В.Д., Бордунова О.Г., Гаврилюк О.І. // Вісник СНАУ: Тваринництво. – 2005. – № 9 – 10. – С. 156-161.

24. Бордунова О.Г. Показники газопроникності інкубаційних яєць курей різних порід та кросів / Бордунова О.Г., Самохіна Є.А. // Таврійський науковий вісник. – Херсон, 2004. – Вип. 30. – С. 134-140.

25. Бордунова О.Г. Регулювання ступеня газопроникності захисних структур інкубаційних яєць курей у біоміметичній технології «ARTICLE» / Бордунова О.Г., Котенджи Г.П., Самохіна Є.А., Семенов Д.М., Астраханцева О.Г., Чіванов В.Д. // Вісник СНАУ: Тваринництво. – 2004. – № 5(8). – С. 13-18.

26. Самохіна Є.А. Параметри структури біокерамічного шару інкубаційних яєць та їх зв'язок з яєчною продуктивністю і рівнем резистентності курей різних порід і кросів / Самохіна Є.А. // Вісник СНАУ: Тваринництво. – 2007. - № 9 (13). - С. 74 – 79.

27. Самохіна Є.А. Біоміметична технологія захисту інкубаційних яєць курей з використанням нанокompatитів хітозану і діоксиду титана / Самохіна Є.А., Бордунова О.Г., Чиванов В.Д. // Таврійський науковий вісник. – Херсон – 2008. – Вип. 56. – С.104-115.

28. Олейников В.Г. Одержання та застосування високодисперсного титан(IV) оксиду для антибактеріального покриття інкубаційних яєць / Олейников В.Г., Василенко І.А., Чиванов В.Д. // Збірка наукових статей III Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю Ecology-2011. Вінниця – 2011. – том 2. – С. 530-532.

29. Олейников В.Г. Одержання та застосування нанодисперсного титан(IV) оксиду / Олейников В.Г., Василенко І.А., Чиванов В.Д. // Екологія. Людина. Суспільство.: XIV Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 18-22 травня 2011 р.: тези доп. – Київ. – С. 267-268.

30. Наукові дослідження та практичне застосування способу одержання високодисперсного титан(IV) оксиду у антибактеріальному покритті інкубаційних яєць для студентів-дослідників IV та V курсу денної форми навчання спеціальності 6.070801 – екологія та охорона навколишнього середовища та 6.091602 – технологія неорганічних речовин / Укл.: В.Г. Олейников, І. А. Василенко, В.Д. Чиванов – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2012 – 61с.

## РОЗДІЛ 4

### ЗАСТОСУВАННЯ ІТ-ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Під час проведення наукових досліджень значна увага приділялась пошуку оптимальних умов для проведення експерименту, тобто таких, згідно яких реакційні процеси відбуваються максимально швидко та ефективно. Безліч лабораторних дослідів, які несуть лише негативний результат витрачають час та реактиви. Це звичайний робочий процес, адже не всі експерименти можуть бути вдалим за певних технологічних умов. Для вирішення даної проблеми необхідно спрогнозувати діапазони ефективних реакцій та направити свої сили саме на дослідження цих параметрів. Самим простим та дієвим способом є математичне моделювання, що дозволяє отримати теоретичні дані технологічного процесу у вигляді таблиць чи графіків на яких видно у яких діапазонах отримані найбільш сприятливі результати. Тому, розрахунки, здійснені за допомогою програмних комплексів, дають можливість скоротити час на пошук оптимальних умов проведення процесу, а також використання хімічних реагентів. Адже у результаті проведення хімічного експерименту утворюються відходи різноманітного складу, що потребують утилізації.

Наведені у цьому розділі наукові розробки були представлені на конкурсі проектів як частина наукової роботи та отримали високі оцінки у 2010, 2012 та 2015 роках. Розроблені математичні моделі захищені авторськими свідоцтвами на комп'ютерні програми та публікаціями.

#### **4.1 Впровадження ІТ-технологій у дослідницький і промисловий процес**

Під інформаційними технологіями (ІТ-технологіями) в основному розуміють комп'ютерні технології. Зокрема, ІТ мають справу з використанням комп'ютерів і програмного забезпечення для одержання, збереження, захисту, перетворення, оброблення та передачі інформації.

Інформаційні технології – це процеси, пов'язані зі збором, накопиченням, обробленням та передачею даних для одержання інформації нової якості про стан об'єкта, процесу або явища. Ці процеси здійснюються згідно чітко регламентованої послідовності виконання операцій, дій над даними, що зберігаються на комп'ютерах. Таким чином, можна сказати, що основна мета інформаційної технології – одержати в результаті переробки первинної інформації необхідну для користувача нову інформацію. Це і є інформаційний продукт. Сфера застосування ІТ досить широка. Вони впливають на всі сфери життя людини: родину, освіту, виробничу та дослідницьку діяльність тощо. На виробництві використання ІТ сприяє підвищенню продуктивності праці, збільшенню обсягів виробництва. До того ж розвиток ІТ та Інтернету створює чимало нових робочих місць, що підтверджує практика останніх років.

Так, наприклад, Інформатизація аграрно-промислового комплексу (АПК) є невід'ємною частиною глобального процесу активного формування та

використання інформаційних ресурсів цієї сфери. Основою процесу виступає спрощення кібернетичних методів і засобів (універсальних або керованих ЕОМ, мікро- і персональних ЕОМ, мікропроцесорних блоків, програмованих контролерів). Засоби інформатизації створюють матеріально-технічну базу, яка здатна впливати на розповсюдження знань за рахунок електронної фіксації та загальної автоматизації інформаційних процесів. До головних позитивних змін від використання інформаційних технологій, таких як: точне землеробство, геоінформаційні та інтелектуальні системи агромоніторингу, системи підтримки прийняття рішень, електронний офіс – відносять якісну зміну параметрів економічного зростання як окремого підприємства, так і сфери в цілому.

Інформатизація АПК України є процесом створення і впровадження новітніх засобів мікроелектроніки та обчислювальної техніки в усіх сферах виробничої, організаційно-економічної, наукової та соціальної діяльності, сільського господарства і переробної промисловості з метою отримання високих кінцевих результатів при максимально ефективному використанні природних, трудових, інтелектуальних і матеріальних ресурсів.

Розвинуті країни світу вже давно зрозуміли, що ІТ можуть приносити неабияку користь сільському господарству. У США, Японії, Китаї, деяких європейських країнах (Німеччина, Велика Британія, Голландія, Данія) «точним сільським господарством» почали займатися у 80-х роках минулого століття. У країнах Східної Європи на роль інформаційних технологій в агросекторі звернули увагу лише з середини 90-х.

Слід зазначити, що інформаційні технології перебувають у стані постійного розвитку та вдосконалення – поява нових технічних засобів, розробка концепцій, і методів організації даних, їх передавання, зберігання та обробка, форми взаємодії користувачів з технічними та іншими компонентами інформаційних систем, – тому «інформаційні технології» слід розуміти як процес, що постійно оновлюється, проте слід зауважити, що інформація є новою доти, доки у ній є потреба.

Моделювання – це один із прогресивних методів, що широко застосовується у сучасній науці, і в першу чергу, її прикладних галузях. Моделювання дозволяє прискорити технічний прогрес, суттєво змінити терміни освоєння нових виробництв. Математичне моделювання є одним із найсучасніших напрямків, що тісно пов'язаний з впровадженням сучасної комп'ютерної техніки та інформаційних технологій.

Процеси хімічної технології – це складні фізико-хімічні системи, що мають подвійну детерміновано-стохастичну природу. Такі системи характеризуються занадто складною взаємодією фаз та компонентів, що їх утворюють. Ключ до вирішення завдань хіміко-технологічних процесів надає метод математичного моделювання, що базується на стратегії системного аналізу, зміст якого полягає в уявленні процесу як складної ієрархічної системи, що взаємодіє, із наступним якісним аналізом її структури, розробленням математичного описання і оцінюванням невідомих параметрів. Під математичним моделюванням

розуміють вивчення властивостей об'єкту на математичній моделі. Її метою є визначення оптимальних умов перебігу процесу, управління ним на основі математичної моделі та перенесення результатів на об'єкт. При цьому математичною моделлю називається приближене описання деякого явища чи процесу зовнішнього світу, який наданий за допомогою математичної символіки. Частіше це системи рівнянь, нерівностей, алгоритми та інші математичні структури, що описують оригінал.

Математичне моделювання поєднує три взаємозв'язаних етапи:

- складання математичного описання об'єкту, що вивчається;
- вибір методу рішення системи рівнянь математичного описання та реалізація його у формі моделюючої програми;
- встановлення відповідності (адекватності) моделі об'єкту [1].

#### **4.1.1 Модель розрахунку процесу утворення твердої фази**

Оксиди та гідроксиди Феруму – це порошкоподібні матеріали, дисперсний склад яких визначає властивості пігментів та матеріалів, до складу яких вони входять. Для їх одержання, в основному, застосовують методи хімічного осадження з розчинів ферумовмісних солей. Осадження дисперсних порошоків з кислих ферумовмісних розчинів здійснюють шляхом нейтралізації розчину з наступним осадженням іонів Феруму лужними реагентами як «швидким» (водні розчини лугів або газоподібний амоніак), так і «повільним» (карбамід) методом.

Умови осадження в цих методах різні та суттєво впливають на властивості отриманих продуктів, в першу чергу на їх дисперсність і однорідність складу, які залежать від кінетики утворення твердої фази [2]. При одержанні дисперсних матеріалів технологічного призначення до їх якості пред'являються високі вимоги. Тому вивчення кінетики утворення дисперсної фази дає можливість прогнозувати і регулювати дисперсний склад твердої фази для одержання високоякісних пігментів і інших ферумовмісних дисперсних матеріалів. Для реалізації мети доцільно скористатись методами математичного моделювання для проведення кінетичних розрахунків та порівняння одержаних даних за двома запропонованими методами.

Для розробки математичної моделі було прийнято, що процес утворення твердої фази являє собою коагуляцію молекул малорозчинного ферум(III) гідроксиду, що осаджується у результаті хімічної реакції гідролізу ферум(II) сульфату, у двійковій, трійковій, четвертинній і т.д. частки. У результаті коагуляції утворюються агрегати з різною кількістю молекул гідроксиду, що представляють собою тверду фазу.

Для розрахунку використовується теорія швидкої коагуляції Смолюховського, у якій утворення твердої фази представляється у вигляді бімолекулярних реакцій взаємодії часток, що утворюють дисперсну фазу [3]. При цьому всі зіткнення часток ефективні, а константа швидкості реакції швидкої коагуляції часток визначається їх дифузиею. У якості вихідних одиничних часток, що утворюють тверду фазу, прийняті молекули феруму

гідроксиду, утворення яких лімітується хімічною реакцією гідролізу ферум(II) сульфату. Для описання кінетики утворення твердої фази були складені диференційні кінетичні рівняння коагуляційної взаємодії для перших 100 часток за прикладом утворення трьох видів часток:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots; \quad (4.1)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots; \quad (4.2)$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots \quad (4.3)$$

де  $\frac{dC_1}{d\tau}$ ,  $\frac{dC_2}{d\tau}$ ,  $\frac{dC_3}{d\tau}$  – зміна в часі ( $\tau$ ) концентрації одиничної, двійкової та трійкової часток у системі, відповідно;  $K$  – значення константи швидкості швидкої коагуляції часток, що для даних умов складає  $10^8$  моль/(дм<sup>3</sup>·с);  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  – концентрації одиничної, двійкової та трійкової часток, моль/дм<sup>3</sup>.

Для аналізу методів осадження було обрано два варіанти розрахунків для умов [4]:

1. «Швидке» осадження. Було прийняте допущення, що розчин осаджувача, у стехіометричному співвідношенні, миттєво вводиться у розчин солі та відразу утворюється малорозчинний продукт гідролізу. Тому початкова концентрація одиничних часток перед утворенням твердої фази дорівнює стехіометричній концентрації ферум(II) сульфату.

2. «Повільне» осадження. В якості осаджувача застосовується карбамід і використовуються результати проведених раніше експериментальних досліджень кінетики гідролізу солей Ферума з карбамідом [5]. Дослідженнями було встановлено, що гідроліз ферум(II) сульфату у присутності карбаміду лімітується гідролізом останнього за реакцією першого порядку з константою швидкості:

$$K_r = 4,5 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-110289,3/T) \text{ c}^{-1} \quad (4.4)$$

Виходячи із цього, було прийнято, що концентрація феруму гідроксиду, який утворився у результаті гідролізу ферум(II) сульфату, дорівнює стехіометричній концентрації гідролізованого карбаміду, а у диференційне рівняння (4.1) було додано кінетичну складову реакції гідролізу карбаміду з відповідною константою швидкості:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots + K_r \cdot C_r; \quad (4.5)$$

де  $C_r$  – концентрація карбаміду, моль/дм<sup>3</sup>.

Комп'ютерна програма «Модель розрахунку процесу утворення твердої фази» об'єднує у собі вісім модулів, призначених для визначення можливого механізму, розрахунку кінетичних параметрів процесу утворення твердої фази при хімічному осадженні ферум(III) оксидів із ферумовмісних розчинів та можливості керувати дисперсністю утвореної твердої фази [6].

Розрахунки виконувалися чисельним інтегруванням методом Ейлера з автоматичним вибором кроку інтегрування з точністю до  $10^{-7}$ , який широко використовується для вирішення кінетичних завдань [7]. Програма була створена у середовищі Delphi 7.0 зі стандартними графічними елементами керування операційної системи Windows. Результати розрахунків виводяться у вигляді таблиці даних та графічних залежностей.

У програму входять наступні модулі:

1. Модуль вибору рівняння розрахунку.
2. Модуль розрахунку енергії активації та передекспоненційного множника процесу.
3. Модуль розрахунку кінетичних параметрів реакції n-го порядку
4. Модуль розрахунку швидкості реакції.
5. Модуль визначення кінетичних кривих процесу швидкої коагуляції.
6. Модуль визначення процесу витрати карбаміду на осадження твердої фази.
7. Модуль визначення процесу утворення твердої фази шляхом її осадження карбамідом.
8. Модуль визначення середньої кількості часток у агрегаті твердої фази.

Перші чотири модулі математичної моделі призначені для розрахунку кінетичних параметрів, а відповідно і лімітуючої стадії.

*Модуль 1* дозволяє визначити рівняння для описання процесу осадження твердої фази лужними осадниками. Розрахунки ведуть за класичними рівняннями для визначення порядку реакції згідно різних вихідних даних: температури, концентрації солі Феруму і лужного осаджувача. У якості критерію вибору оптимального рівняння використовували максимальне значення коефіцієнту апроксимації прямої у координатах  $C_i = f(\tau)$ . Константу швидкості процесу визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах  $C = f(\tau)$

*Модуль 2* дозволяє розрахувати енергію активації та передекспоненційний множник процесу відповідно обраному рівнянню (модуль 1) та на основі експериментальних даних. Енергію активації визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах  $\ln k = f(1/T)$ .

У *модулі 3* вихідними даними є експериментальні дані для різних інтервалів часу згідно різних умов проведення експерименту. У результаті розрахунків одержані графічні залежності ступеня вилучення іонів Феруму від часу, приклад яких надано на рис. 4.1.

У *модулі 4* вихідними параметрами для розрахунку є передекспоненційний множник та енергія активації, які були одержані розрахунковим (модуль 2) або

експериментальним шляхом. У результаті одержуємо графічну залежність константи швидкості реакції процесу від температури (рис. 4.2).

У модулі 5 використовується теорія швидкої коагуляції Смолюховського (рівняння 4.1–4.3). Для описання кінетики утворення твердої фази були виведені диференційні кінетичні рівняння коагуляційної взаємодії для перших 100 часток. Результати розрахунків у модулі виводяться у вигляді таблиці даних та характерних графічних залежностей зміни у часі концентрації коагулюючих часток з різним ступенем агрегації, приклад однієї з них представлений на рис. 4.3.

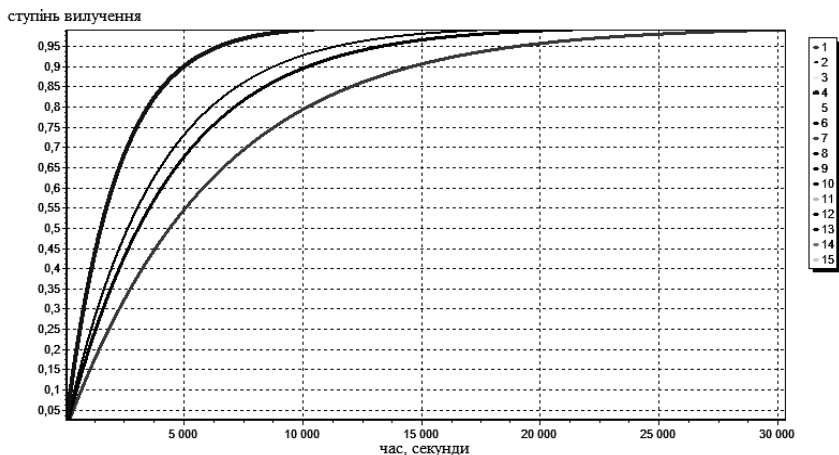


Рисунок 4.1 – Залежність ступеня вилучення іонів Феруму від часу, що розрахована у модулі 3

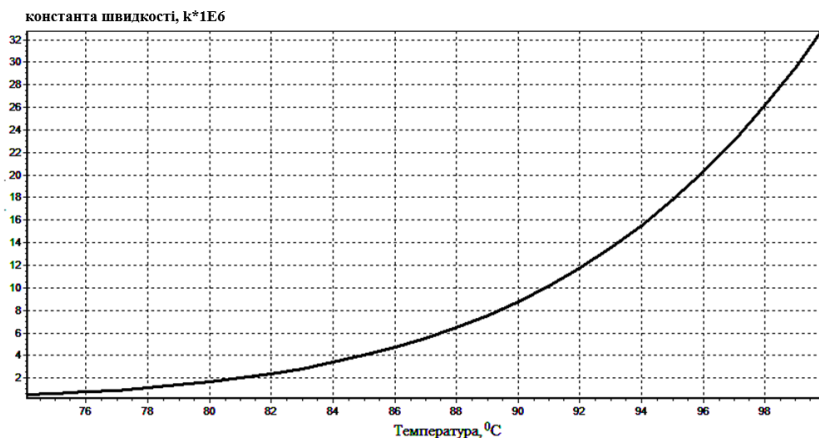


Рисунок 4.2 – Залежність константи швидкості реакції процесу від температури, що побудована у модулі 4



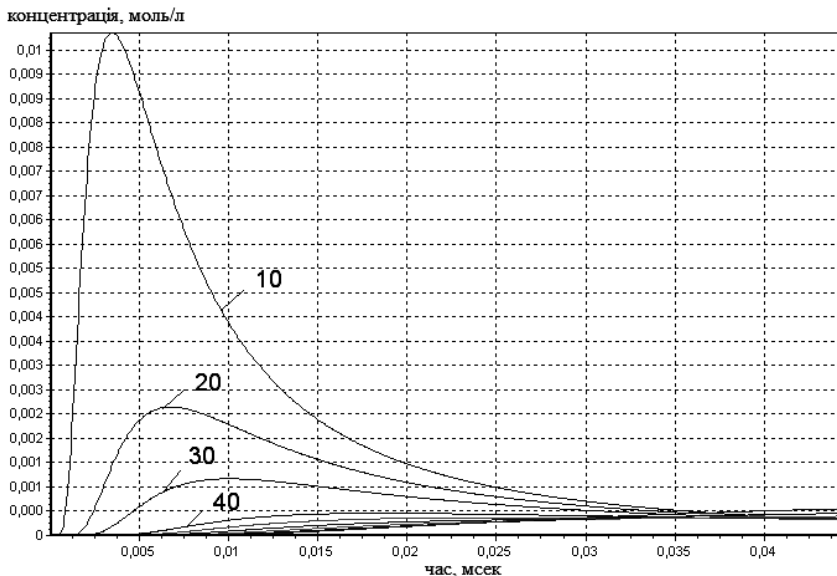


Рисунок 4.3 – Залежність зміни у часі концентрації агломератів коагулюючих часток з різною первинною кількістю одиничних часток: 10 – десять часток; 20 – двадцять часток і т.д.

Для інтерпретації одержаних залежностей у якості характерних кінетичних параметрів утворення твердої фази були обрані зміни в часі сумарної концентрації агломератів коагулюючих часток ( $\sum C_i$ ) і середньої кількості одиничних часток у агрегатах ( $N_{\text{ср}}$ ), що визначається наступним чином:

$$N_{\text{ср}} = C_1^0 / \sum C_i \quad (4.6)$$

де  $C_1^0$  – початкова кількість одиничних часток (молекул гідроксиду).

Згідно зміни  $N_{\text{ср}}$ , що характеризує середній розмір утворених агломератів, можна робити висновки про кінетику утворення твердої фази.

Пробними розрахунками було встановлено, що константи швидкості коагуляції та гідролізу карбаміду відрізняються за своїми значеннями на декілька порядків і чисельне інтегрування спільних кінетичних рівнянь для варіанту розрахунку «повільного» осадження не можливе. Тому у другому варіанті розрахунку був використаний метод кінцевих різниць, що оснований на заміні перемінних функцій  $C_i = f(\tau)$  їх дискретними значеннями.

Модуль 6 дозволяє розрахувати процес витрати карбаміду на осадження твердої фази, результати виводяться у вигляді графічних залежностей (рис. 4.4). Метод розрахунку полягає у подвійному чисельному інтегруванні спочатку кінетичного рівняння гідролізу карбаміду, а потім кінетичних рівнянь

утворення твердої фази. Інтегрування процесу гідролізу карбаміду здійснюють до повного його розкладання.

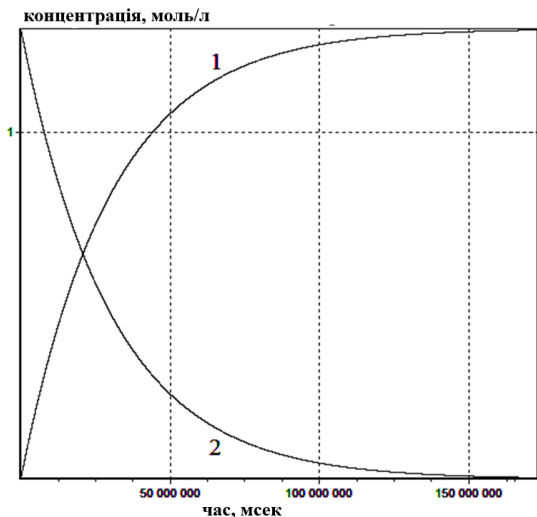


Рисунок 4.4 – Залежність витрати карбаміду та утворення твердої фази від часу:  
1 – утворення твердої фази; 2 – витрата карбаміду

У модулі 7 був застосований метод кінцевих різниць. Інтегрування проводять до повного розкладання карбаміду (модуль 6). Результати розрахунків виводяться у вигляді таблиці даних та графічних залежностей, приклад яких наведено на рис. 4.5. Одержаний інтервал часу повного розкладання карбаміду  $\tau_{\max}$  поділяється на  $n$  рівних відрізків з відповідними змінами утвореного ферум(III) гідроксиду  $\Delta_n$  і проводиться інтегрування рівнянь (4.1)–(4.3) на кожному інтервалі часу  $\Delta_t$  враховуючи, що концентрація утвореного ферум(III) гідроксиду змінюється ступінчасто через дуже малі проміжки часу. При цьому після кожного етапу інтегрування кінцеві концентрації утворених агрегатів приймаються як початкові для інтегрування на наступному відрізку  $\Delta t_n$ .

У модулі 8 розрахована сумарна концентрація агломератів коагулюючих часток і середня кількість одиничних часток у агрегаті для двох варіантів розрахунку. Результати розрахунків виводяться у вигляді таблиці даних. Використовуючи ці дані були побудовані залежності рис. 4.6 При цьому час закінчення виконання розрахунків визначається динамічно, коли значення ( $N_{\text{сер}}$ ) наближалися до асимптоти. Зміна середньої кількості часток в агрегатах ( $N_{\text{сер}}$ ) при гідролізі з карбамідом більш повільна і розтягнута у часі, ніж при осадженні лугами, що дає можливість управляти розмірами утвореної твердої фази. Крім того, при гідролізі з карбамідом кінцеве значення ( $N_{\text{сер}}$ ) значно менше, тобто утворена тверда фаза є високодисперсним осадом.

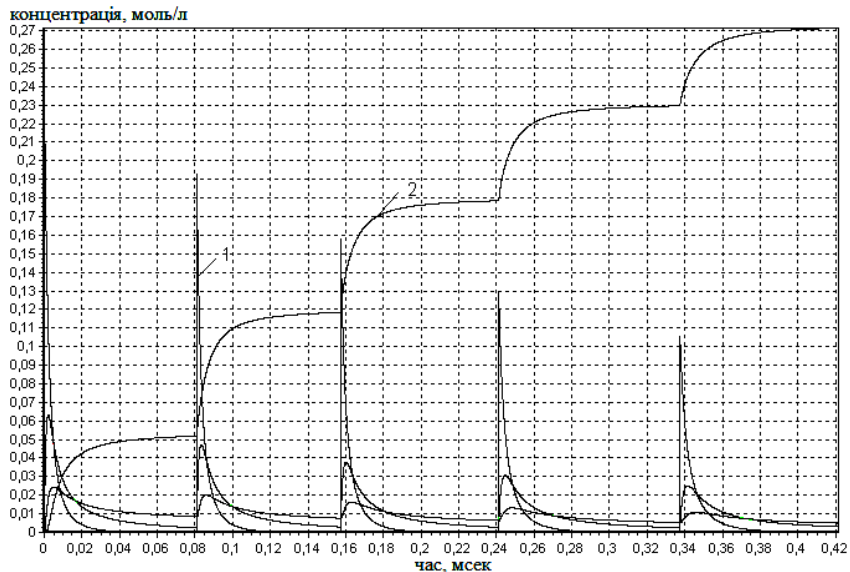


Рисунок 4.5 – Кінетичні залежності зміни концентрації агрегатів коагулюючих часток з різною кількістю первинних одиничних часток на перших п'яти кроках чисельного інтегрування методом кінцевих різниць: 1 – первинна частка; 2 – агрегат з п'яти часток

Аналіз розподілу за розмірами утворених агрегатів у кінці розрахунку показує, що при «повільному» осадженні утворюються монодисперсні частки, які мають велике промислове значення для їх застосування у різних галузях науки і техніки, зокрема у вигляді пігментів. Отже метод осадження гідрооксидів Феруму карбамідом має переваги над класичними методами синтезу.

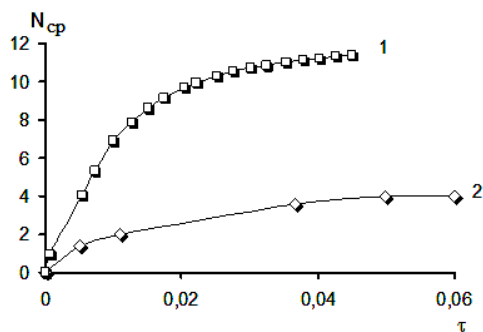


Рисунок 4.6 – Залежність середньої кількості часток дисперсної фази в агрегаті ( $N_{cp}$ ) від часу ( $\tau$ , мс): 1 – осадження амоніаком; 2 – гідроліз з карбамідом

Проведені розрахунки перевірені експериментально. У ході досліджень була одержана мікрогетерогенна система, частки якої завдяки великій масі не можуть брати участь у тепловому (броуновському) русі, тому відбувається їх осадження на дно ємності. Дані, одержані у ході експерименту, вказують на те, що зростання часток твердої фази здійснюється у три стадії та є складним процесом, тому що прямо залежить від рН реакційної суміші. За рН = 3–4 відбувається рівномірне зростання часток насиченого жовтого кольору, після чого зростання незначно уповільнюється. При підвищенні рН середовища до 6–7 спостерігається різке збільшення розмірів часток і їх значне потемніння. Тому необхідно контролювати рН і час гідролізу для одержання високодисперсного осаду чистого кольору.

Відсотковий склад кожної фракції вказує на явну перевагу методу гідролізу солей Ферума з карбамідом (рис. 4.7).

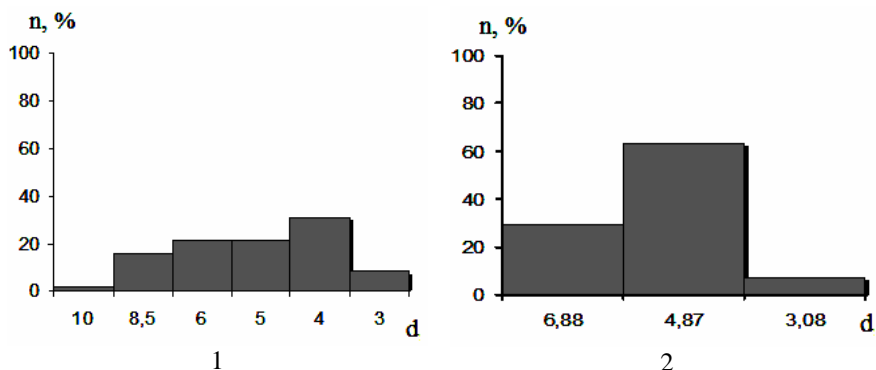


Рисунок 4.7 – Гістограми розподілення часток ферум(III) гідроксиду згідно розміру: 1 – осадження амоніаком; 2 – гідроліз з карбамідом

Таким чином, розроблений програмний комплекс для розрахунку процесу утворення твердої фази ферум(III) гідроксиду у разі осадження їх лужними агентами дає можливість здійснювати розрахунок кінетики процесу при будь-яких заданих параметрах, а одержані розрахунки допомагають проаналізувати механізм утворення твердої фази.

Аналогічні розрахунки здійснені для процесу утворення оксидів титану – білих пігментів.

Синтезовані зразки мають частинки з вузьким розподілом за розмірами. Це підтверджено розрахунками за допомогою комп'ютерної програми та експериментально. Після оброблення даних були одержані інтегральні та диференційні криві розподілу часток за розмірами. Одна з кривих наведена на рис. 4.8.

Отже, розроблена математична модель дозволяє, за допомогою зміни вихідних параметрів синтезу, обрати більш ефективні умови для одержання

монодисперсної твердої фази. Розрахунки показали, що, у данному випадку, найбільш суттєвий вплив чинить температура синтезу оксидів титану.

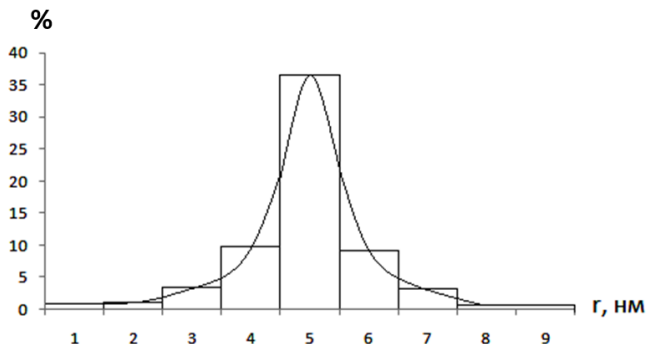


Рисунок 4.8 – Диференційна крива розподілу часток титан(IV) оксиду за розмірами

#### 4.1.2 Модель розрахунку кінетики вилуговування дорогоцінних металів з рудних концентратів

Сучасний стан золотопереробної промисловості характеризується зниженням якості сировини та залученням до експлуатації упорних руд та концентратів, переробка яких із застосуванням традиційної технології вилучення золота ціануванням не забезпечує достатньо високих показників вилуговування дорогоцінних металів і супроводжується підвищеними витратами на окремі технологічні операції [9]. Відомі методи, що дозволяють переробляти вказаний вид сировини, як правило, пов'язані із застосуванням додаткових технологічних операцій на різних стадіях процесу ціанування, що спричиняє підвищені економічні та експлуатаційні витрати. Тому пошук заходів інтенсифікації традиційної схеми ціанування, яка б дозволила переробляти даний вид сировини з високими технологічними показниками, наразі є актуальним. Перспективним способом інтенсифікації вилучення дорогоцінних металів з упорних руд та концентратів є використання розчинів, оброблених за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) [10]. Внаслідок обробки води КНП в рідині формуються пероксидні та надпероксидні сполуки, активні радикали та частки, які є активними компонентами процесу вилуговування дорогоцінних металів з мінеральної сировини. На основі результатів попередніх досліджень [11, 12] встановлено, що використання плазмохімічно оброблених розчинів при вилуговуванні дорогоцінних металів з упорних рудних концентратів сприяє зменшенню тривалості процесу в порівнянні з традиційними технологіями ціанування, дозволяє збільшити ступінь вилучення дорогоцінних металів і використання реагентів.

Тому для подальшої розробки технології вилучення дорогоцінних металів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, є

доцільним дослідження кінетичних закономірностей розчинення золота як цільового компонента рудного концентрату в розроблених системах вилуговування.

При ціанідному вилуговуванні взаємодія дорогоцінних металів з розчинами відбувається на межі розподілу фаз «тверде тіло–рідина». Тому процес є типово гетерогенним, і його швидкість, відповідно до закономірностей, характерних реакціям даного типу, залежить від концентрації реагентів, швидкості перемішування, температури, поверхні твердої фази та інших чинників і здебільшого змінюється в ході процесу [13]. До того ж, відомо, що процес вилуговування є складним і включає, щонайменше, декілька послідовних стадій, що містять, окрім власне хімічної реакції, також стадії дифузії вихідних реагентів та продуктів реакції. Кожна з цих стадій може складатися з декількох ступенів. Відтак етап транспорту може вмішувати дифузію через прилеглий до поверхні твердої фази шар розчину і дифузію через шар твердих продуктів реакції або через пористий залишковий прошарок інертного матеріалу. Зазначені стадії характеризуються індивідуальною швидкістю, і будь-яка з них може виявитися найбільш повільною (лімітуючою) та визначати загальну швидкість процесу в цілому, в зв'язку з чим розробка математичної моделі з визначенням кінетичних параметрів, а відповідно і лімітуючої стадії процесу, є бажаною для встановлення оптимальних умов вилуговування дорогоцінних металів з рудних концентратів [14, 15].

Кінетичні рівняння, що використовують для опису хімічних перетворень процесу вилуговування, можна класифікувати наступним чином [16]: рівняння, що описують розчинення сферичної частинки, а саме коли процес вилуговування контролюється дифузиею через приповерхневий шар; процес вилуговування контролюється дифузиею через непористий твердий продукт; процес вилуговування контролюється хімічною реакцією; розчинення однокомпонентної частки; напівемпіричні рівняння, що використовуються для описання кінетики процесу вилуговування. Аналіз літературних даних вказує на різноманітність існуючих закономірностей, що використовують для описання процесу вилуговування [13, 16]. Для вибору оптимальної математичної моделі та визначення кінетичних параметрів процесу результати експериментальних досліджень вилуговування золота з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, оброблено за допомогою програми в середовищі Delphi 7, з використанням розглянутих кінетичних рівнянь, що застосовують для описання процесу вилуговування [17].

Комп'ютерна програма «Модель розрахунку кінетики вилуговування дорогоцінних металів з рудних концентратів» об'єднує у собі чотири модулі, призначені для визначення можливого механізму та розрахунку кінетичних параметрів процесу вилуговування золота і срібла з рудних концентратів розчинами, виготовленими з використанням води, обробленої під дією контактної нерівноважної плазми.

Програма має графічний інтерфейс, виведення результатів здійснюється у вигляді масиву даних та графічних залежностей. У програму входять наступні модулі:

1. Модуль вибору рівняння розрахунку.

2. Модуль розрахунку енергії активації та передекспоненційного множника процесу

3. Модуль розрахунку кінетичних параметрів реакції n-го порядку

4. Модуль розрахунку швидкості реакції.

Кінетичні рівняння, що використовують для описання хімічних перетворень процесу вилуговування можна класифікувати наступним чином:

– процес вилуговування, що контролюється дифузією через поверхневий шар, досить адекватно описує рівняння зміни ядра у часі;

– процес вилуговування, що контролюється дифузією через непористий твердий продукт;

– процес вилуговування, що контролюється хімічною реакцією;

– розчинення однокомпонентної частки.

*Модуль 1* дозволяє визначити рівняння для описання певного процесу вилуговування дорогоцінних металів, використовуючи кінетичні моделі, що застосовують для аналізу твердофазних реакцій:

1. Рівняння  $k_{\tau} = X_A$  (4.7)

прискорюючого типу:  $k_{\tau} = X_A^{1/2}$  (4.8)

$k_{\tau} = X_A^{1/3}$  (4.9)

$k_{\tau} = X_A^{1/3}$  (4.10)

$k_{\tau} = \ln X_A$  (4.11)

2. Рівняння  $k_{\tau} = -\ln(1-X_A)^{1/2}$  (4.12)

сигноїдального типу:  $k_{\tau} = -\ln(1-X_A)^{1/3}$  (4.13)

$k_{\tau} = -\ln(1-X_A)^{1/4}$  (4.14)

$k_{\tau} = -\ln(X_A / 1-X_A)$  (4.15)

3. Дифузійні механізми:  $k_{\tau} = X_A^2$  (4.16)

$k_{\tau} = (1-X_A) \ln(1-X_A) + X_A$  (4.17)

$k_{\tau} = [1 - (1-X_A)^{1/3}]^2$  (4.18)

$k_{\tau} = (1-2/3X_A) - (1-X_A)^{2/3}$  (4.19)

4. Геометричні моделі:  $k_{\tau} = 1 - (1-X_A)^{1/2}$  (4.20)

$k_{\tau} = 1 - (1-X_A)^{1/3}$  (4.21)

5. Порядок реакції:  $k_{\tau} = -\ln(1-X_A)$  (4.22)

$k_{\tau} = (1-X_A)^{-1}$  (4.23)

$k_{\tau} = (1-X_A)^{-2}$  (4.24)

де  $k$  – константа швидкості;  $X_A$  – ступінь вилучення металу.

Наведені математичні моделі однаково справедливі стосовно досліджень взаємодії як у системі тверде тіло–газ і тверде тіло–рідина. Як критерій вибору оптимальної математичної моделі використовували максимальне значення коефіцієнту кореляції ( $r$ ) прямої в координатах  $f(X_A)$ - $t$ , де  $f(X_A)$  – вид математичної функції,  $X_A$  – ступінь розчинення. Приведені математичні моделі однаково справедливі стосовно досліджень взаємодії як в системі тверде тіло – газ, так і тверде тіло – рідина. Константу швидкості процесу визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах  $f(X)$ - $t$ .

*Модуль 2* дозволяє розрахувати енергію активації та передекспоненційний множник процесу відповідно обраним рівнянням (модуль 1) та на основі експериментальних даних. Енергію активації визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах  $\ln(k)-1/T$ .

У *модулі 3* вихідними даними є експериментальні дані для різних інтервалів часу за різних умов проведення експерименту. У результаті розрахунків одержуємо залежність ступеня розчинності від часу у вигляді графічних залежностей – кінетичних кривих процесу та прогнозований час максимально повного вилучення золота та срібла при використанні традиційного оксидника та із додаванням синтетичного пероксиду водню. (рис. 4.9). Аналогічні розрахунки були проведені і для процесу вилуговування срібла (рис. 4.10).

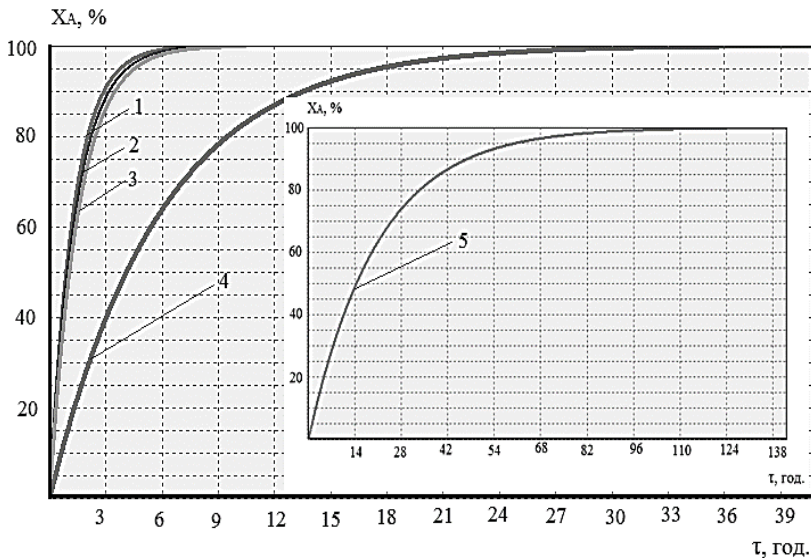


Рисунок 4.9 – Ступінь вилучення золота у разі використання як оксидніювача: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 10, 20 та 30 хв., відповідно; 4 – синтетичного гідроген пероксиду; 5 – повітря за парціального тиску  $PO_2=0,1$  МПа.



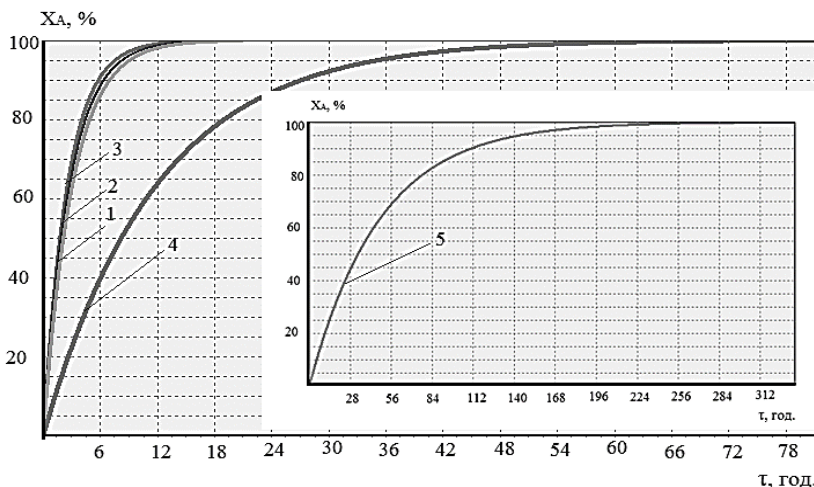


Рисунок 4.10 – Ступінь вилучення срібла у разі використання як окиснювача:  
 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 10, 20 та 30 хв., відповідно;  
 4 – синтетичного гідрогену пероксиду;  
 5 – повітря за парціального тиску кисню  $PO_2=0,1$  МПа

Порівняння ступеня вилугування дорогіших металів з рудного концентрату отриманий при використанні ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, традиційній системі вилугування та розчинах за використання як окиснювач штучного синтетичного гідрогену пероксиду свідчить, що використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, дозволяє значно інтенсифікувати процес, за рахунок зменшення тривалості вилугування та підвищення ступеня вилучення цільового продукту. Відтак, за вилугування за традиційних умов (рис. 4.9, крива 5) час необхідний для досягнення ступеня вилучення золота та срібла на рівні 85–95% складає 34–70 год. та 83–138 год., відповідно.

Інтенсифікація за рахунок присутності синтетичного гідрогену пероксиду (рис. 4.10, крива 4) дозволяє скоротити час для досягнення відповідного показника до 8,3–13,0 та 22,0–33,0 год. Використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, зменшує тривалість вилугування до 3–11 годин для золота та срібла, відповідно.

У модулі 4 вихідними параметрами для розрахунку є передекспоненційний множник та енергія активації, які були одержані розрахунковим шляхом (модуль 2) або експериментальним шляхом. У результаті одержуємо графічну залежність константи швидкості реакції процесу від температури (рис. 4.11).

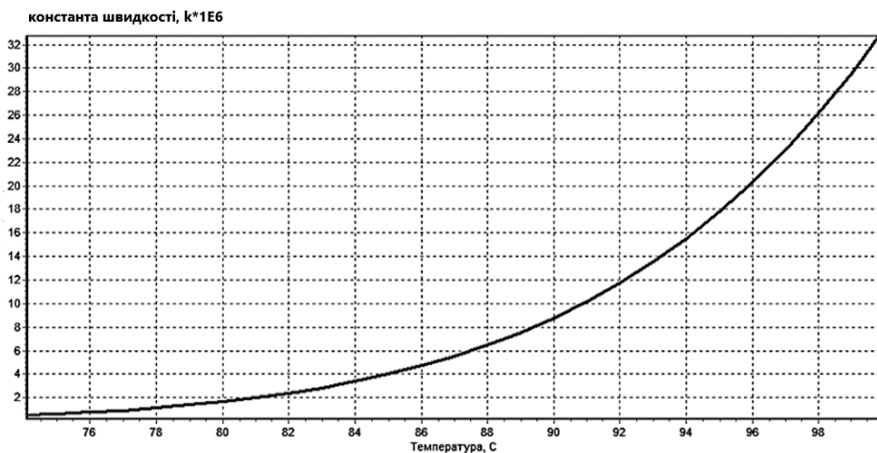


Рисунок 4.11 – Залежність константи швидкості реакції процесу від температури

Отже, розроблена програма дозволяє прогнозувати результати експерименту та отримати рівняння Арреніуса, яке справедливе для описання процесу вилуговування рудного концентрату, для синтезу наночасток золота і срібла. Розрахункові дані повністю відповідають експериментальним і надалі дають можливість математично прогнозувати доцільність зміни параметрів технологічного процесу та можливих властивостей одержаного продукту реакції, здійснювати порівняння відносно інших відомих способів синтезу наночасток дорогоцінних металів.

#### 4.1.3 Модель розрахунку процесу вулканізації і стабілізації модифікованих гумових сумішей

На сьогодні актуальним є створення вітчизняної технології виробництва гумових сумішей високої якості. Сучасна насиченість ринку імпортними товарами вимагає від виробників високої конкурентоспроможності продукції, що виробляється, згідно всіх показників. Тому, до процесу виробництва гуми залучають нові компоненти – модифікатори, що дозволяють отримати продукт з покращеними або новими властивостями.

Україна має високорозвинену гумову промисловість, яка задовольняє потребу в шинах і гумотехнічних виробах для автомобільної, машинобудівної та інших галузей. Найефективнішим способом покращення якості продукції або отримання нових специфічних властивостей є модифікування, тобто введення нових добавок здатних впливати на фізико-хімічні властивості виробів. На сьогодні у якості модифікаторів гуми виступають окремі компоненти або складні суміші, які мають ряд недоліків, адже крім нарощування потужностей сучасне виробництво має базуватися на дотриманні екологічної безпеки, збереження природних ресурсів і охорони здоров'я населення. Так, наприклад,

стеаринова кислота викликає захворювання серцево-судинної системи, шлунково-кишкового тракту, порушує статеву функцію, подразнює шкіру і слизові оболонки, а внаслідок швидкого концентрування у повітрі, викликає корозію металів.

В результаті проведення досліджень було встановлено, що ефективним і екологічно безпечним модифікатором гумових сумішей є фосфатидний концентрат – побічний продукт рафінації соєвої, ріпакової або соняшникової олії. Важливою складовою фосфатидного концентрату є фосфоліпіди. Їх широко використовують у харчовій промисловості (випічка хлібобулочних виробів, виготовлення кондитерських виробів). Фосфатидні концентрати не чинять шкідливого впливу на здоров'я людини, навпаки, добре засвоюються в організмі, сприятливо впливають на білково-ліпідний обмін і є джерелом утворення органічного фосфору. Для впровадження цих модифікаторів у виробництво немає потреби використовувати спеціального обладнання і повного перенавчання персоналу. Модифікована гумова суміш може знайти своє застосування у виготовленні автомобільних шин, гумотехнічних виробів, гумового взуття і підшов для взуття [18].

Вулканізація каучуку, є складним хімічним процесом зі значною кількістю реагентів, характеризується певними закономірностями і полягає в утворенні єдиної просторової сітки з макромолекул каучуку. У процесі вулканізації формуються властивості гуми. Дослідження вулканізуючої активності в інтервалі температур 100–200°C здійснювали на реометрі «Monsanto–100S».

Отримані експериментальні дані вимагають точного оброблення. Тому, була розроблена комп'ютерна програма для розрахунку процесу вулканізації та стабілізації модифікованих гумових сумішей [19–21], яка об'єднує у собі сім модулів. Програма призначена для аналітичного оцінювання кінетики процесу вулканізації гумових сумішей і стабілізації вулканізаторів, прогнозування та порівняння механізму процесів в модифікованих і промислових матеріалах гумових сумішей з метою визначення ефективності їх застосування. Програма розроблена в середовищі Delphi 7, має графічний інтерфейс, висновок результатів здійснюється у вигляді масиву даних і графічних залежностей.

До програми входять наступні модулі:

1. Модуль визначення порядку реакції та константи швидкості процесу вулканізації.

2. Модуль розрахунку енергії активації та передекспоненційного множника процесу вулканізації.

3. Модуль розрахунку швидкості реакції вулканізації.

4. Модуль розрахунку кінетичних параметрів реакції n-го порядку.

5. Модуль розрахунку окремих стадій процесу вулканізації.

6. Модуль розрахунку ступені зшивання полімеру та межових значень температури зберігання вулканізуючих композицій.

7. Модуль розрахунку довговічності гумових сумішей з різними модифікуючими ми добавками.

Модуль 1 дозволяє визначити порядок реакції процесу вулканізації шляхом вибору максимального значення коефіцієнту кореляції прямої у координатах  $f(x)-\tau$ . У якості кінетичного параметру може слугувати в'язкість реакційної суміші або значення обертового моменту, що були визначені експериментально. Константу швидкості ( $k$ ,  $c^{-1}$ ) процесу визначали за класичними кінетичними рівняннями. Наприклад, якщо даний процес описується рівнянням першого порядку (напівлогарифмічні анаморфози були лінійні), то для даного випадку ефективні константи швидкості вулканізації розраховували за формулами:

$$k = \frac{1}{60 \cdot \tau} \cdot \ln \frac{\eta_{\max} - \eta_0}{\eta_{\max} - \eta_{\tau}} \quad (4.11)$$

$k$  – ефективна константа швидкості,  $c^{-1}$ ;  $\tau$  – час, хв.;  $\eta_{\max}$ ,  $\eta_0$ ,  $\eta_{\tau}$  – максимальне, початкове і поточне значення в'язкості реакційної суміші, Па·с.

$$k = \frac{1}{60 \cdot \tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}} \quad (4.12)$$

$\tau_{M90\%}$  – час досягнення оптимуму (90%) вулканізації, хв.;  $M_{\max}$ ,  $M_{\min}$ ,  $M_{90\%}$  – максимальне, мінімальне і поточне значення моменту крутіння в оптимумі вулканізації (90% від максимального), дН·м.

Дані розрахунку одержуємо у вигляді числових значень, що надані у табл. 4.1 (стовбець 2).

Модуль 2 дозволяє розрахувати енергію активації ( $E$ ) та передекспоненційний множник ( $k_0$ ) процесу, відповідно визначеного порядку реакції та обраним рівнянням з модулю 1, а також і на основі експериментальних даних. Енергію активації визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах  $\ln(k)-1/T$ . Одержані дані дають можливість скласти рівняння залежності константи швидкості від температури. Дані розрахунку одержуємо у вигляді числових значень аналогічно модулю 1 (табл. 4.1, стовбець 3–4).

Таблиця 4.1 – Розрахункові дані для складання кінетичного рівняння

Зразок	$k$ , $c^{-1}$	$E$ , Дж/моль	$k_0$ , $c^{-1}$
Модифікований	$0,3 \cdot 10^{-3}$	115000	$0,3 \cdot 10^{16}$
Промисловий	$0,24 \cdot 10^{-3}$	104000	$0,4 \cdot 10^{15}$

Одержані дані дають можливість скласти рівняння залежності константи швидкості від температури (4.13) і (4.14) та розрахувати константу швидкості процесу при різних вихідних умовах:

– модифікований зразок

$$k = 0,3 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(\frac{-115 \cdot 10^3}{8,314 \cdot T}\right); \quad (4.13)$$

– промисловий зразок:

$$k = 0,4 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-104 \cdot 10^3}{8,314 \cdot T}\right). \quad (4.14)$$

У модулі 3 вихідними параметрами для розрахунку є передекспоненційний множник та енергія активації, які були одержані розрахунковим шляхом у модулі 2 або експериментальним шляхом. У результаті одержуємо графічну залежність константи швидкості реакції вулканізації від температури. Приклад графічної залежності, що відповідає модифікованому зразку, наведений на рис. 4.12.

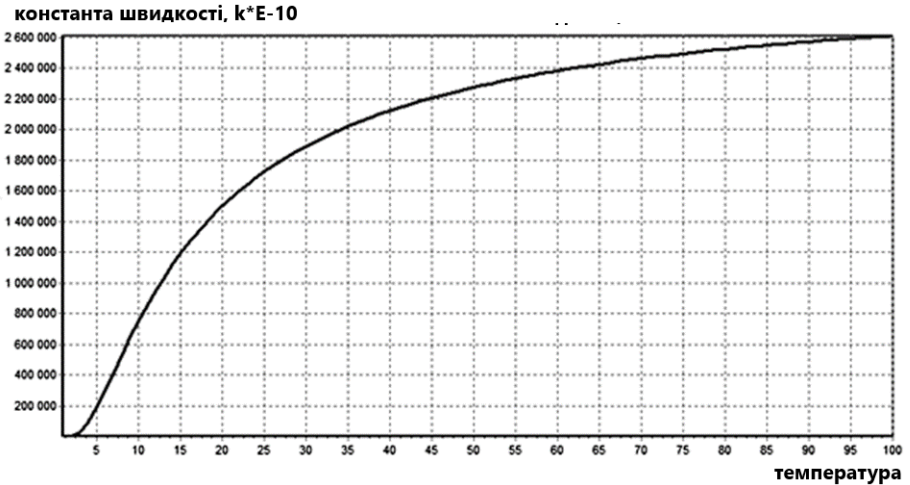


Рисунок 4.12 – Залежність константи швидкості реакції вулканізації від температури для модифікованому зразку

У модулі 4 вихідними даними є експериментальні дані для різних інтервалів часу за різних умов проведення експерименту. У результаті розрахунків одержуємо вулканізаційні криві у вигляді графічних залежностей аналогічно модулю 3. За допомогою кривих визначають:

- мінімальний ( $M_{\min}$ ) і максимальний ( $M_{\max}$ ) момент обертання;
- час початку вулканізації ( $\tau_s$ );
- час досягнення заданої ступені вулканізації ( $\tau_M$ ), оптимальний час вулканізації ( $\tau_{M90\%}$ ) та час реверсії;
- показник швидкості вулканізації ( $R_V$ ) [22].

Дані розрахунку надані у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати розрахунку кінетичних параметрів\*

Зразок	$M_{\min}$	$M_{\max}$	$\tau_S$	$\tau_M$	$\tau_{M90\%}$	$R_V$
Модифікований	13,8	32,4	0,8	23,1	2,1	76,92
Промисловий	13,3	30,8	1,0	22,05	2,7	58,82

\* у якості прикладу показані розрахунки кривої рис. 4.11.

У модулі 5 здійснюються розрахунки окремих стадій процесу вулканізації. Детальне вивчення кінетики реакції вулканізації показало, що окремі стадії процесу значно відрізняються за швидкістю. Для визначення констант швидкості окремих стадій експериментальна крива була розділена на декілька відрізків: область утворення активного комплексу, область формування поперечних зв'язків між макромолекулами каучуків, область деградації вулканізаційної сітки. На кожному відрізку визначали константи швидкості ( $k$ ) і швидкість утворення вузлів вулканізаційної сітки ( $C_V$ ):

$$C_V = \frac{C_B}{C_B + 1} \cdot \frac{k_3 \cdot \exp(k_2 \cdot (\tau - \tau_{M90\%})) - k_2 \cdot \exp(\tau - \tau_{M90\%})}{k_2 - k_3} - \left(1 - \frac{C_B}{C_B + 1}\right) \cdot \exp(\tau - \tau_{M90\%}) \quad (4.15)$$

$C_B$  – відносна концентрація вільних радикалів;  $k$  – константа швидкості,  $c^{-1}$ ;  $\tau$  – час повної витрати агентів вулканізації, хв.;  $\tau_{M90\%}$  – час досягнення оптимуму (90%) вулканізації, хв.

Дані розрахунку одержуємо у вигляді числових значень.

У модулі 6 визначаються ступінь зшивання полімеру ( $A_p$ ) для реакції  $n$ -го порядку та межові значення температури зберігання композицій ( $T_{pc}$ ), що вулканізуються, на основі експериментальних та розрахункових даних попередніх модулів. Ступінь зшивання для реакції першого порядку визначають:

$$A_p = 1 - \exp(-k_1 \tau), \quad (4.16)$$

$A_p$  – ступінь зшивання полімеру;  $k$  – константа швидкості реакції;  $\tau$  – час, с.

У якості величини, що характеризує активність вулканізації зразків обрано межові значення температури зберігання композицій, що вулканізуються, при яких відбувається приріст в'язкості:

$$T_{pc} = \frac{E}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15 \quad (4.17)$$

$T_{pc}$  – температура зберігання композицій, що вулканізуються,  $^{\circ}C$ ;  $E$  – енергія активації процесу, Дж.  $A$  – ступінь зшивання.

Дані розрахунку одержуємо у вигляді числових значень (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Розрахунок ступеня зшивання полімеру та межових значень температури зберігання композицій, що вулканізуються.

Зразок	$A_p$	$T_{pc}, ^\circ C$
Модифікований	2,72	725,0
Промисловий	2,22	582,9

Модуль 7 включає експрес-метод оцінювання довговічності еластомерних композицій, що дає змогу оцінити вплив модифікуючих добавок на стабілізацію гумових сумішей та їх вулканізаторів. Для розрахунку використовуємо експериментальні дані. Після лінійної екстраполяції до осі температур (рис. 4.13) були визначені енергія активації термоокислювальної деструкції гуми ( $E_0$ ) та її довговічність за різних температур ( $\tau$ ) [23].

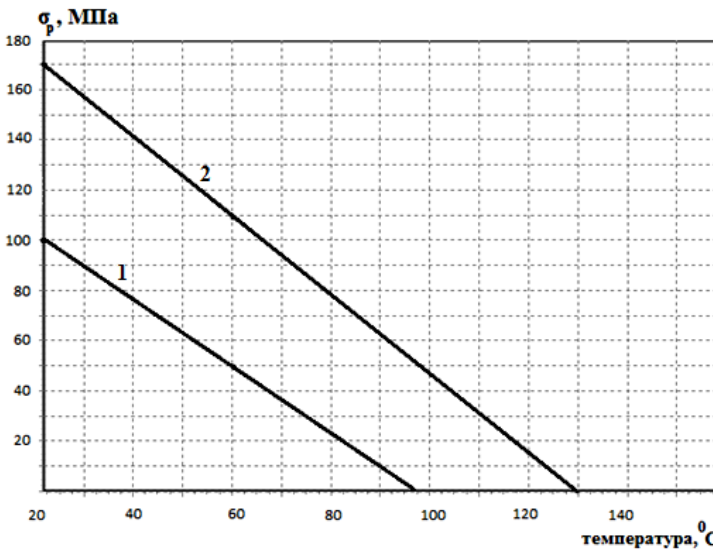


Рисунок 4.13 – Температурні залежності руйнуючої напруги гуми:  
1 – промисловий зразок; 2 – модифікований зразок

Слід відмітити, що введення модифікаторів позитивно впливає на стабілізацію, а значення  $T_0$  підвищується:

$$E_0 = T_0 \cdot R \cdot \ln \frac{\tau_{ef}}{\tau_0}, \quad (4.18)$$

$E_0$  – енергія активації термоокислювальної деструкції гуми, кДж/моль;  $\tau_{ef}$  – ефективна довговічність матеріалу згідно умов випробовування;  $\tau_0$  – у даному випадку становить  $10^{-12}$  с;  $R$  – універсальна газова стала;  $T_0$  – температура, що визначається лінійною екстраполяцією експериментальної кривої.

$$\tau = 10^{\alpha \cdot E_0 + \beta} \cdot \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4.19)$$

$\alpha$  і  $\beta$  – коефіцієнти, що відповідно дорівнюють  $-0,111 \pm 0,001$  і  $-3,687 \pm 0,05$ .

Результати одержуємо у вигляді числових значень (табл. 4.4) довговічності гумових сумішей, що містять різні типи стабілізуючих добавок.

Таблиця 4.4 – Дані розрахунку довговічності гумових сумішей, що містять різні типи стабілізуючих добавок

Зразок	$T_0, ^\circ\text{C}$	$E_0, \text{кДж/моль}$	$\tau, \text{роки}$
Модифікований	130	102,67	532
Промисловий	97	76,6	13,56

Таким чином, був отриманий зручний інструмент для оброблення експериментальних даних та прогнозування результатів згідно будь-якої зміни технологічних параметрів процесу. Розроблена математична модель дає можливість оцінити процес утворення модифікованих гумових сумішей на основі карболанцогових ненасичених каучуків з використанням фосфатидних концентратів, що є досить перспективним напрямком покращення властивостей еластомерних матеріалів для їх використання у різних областях науки і техніки.

#### 4.1.4 Математична модель очищення циркулюючої води від ціанід іонів

Одним з головних джерел викидів у повітря великого промислового міста специфічних забруднювачів на коксохімічному заводі є градирні кінцевого охолодження коксового газу. З ними надходить біля 80% викидів цехів вловлювання підприємства. Перш за все це зумовлено ефектом вимивання з газу отруйних речовин, таких як: феноли, амоніак, сірководень, синильна кислота, ціаніди та родоніти. Згадані компоненти коксового газу накопичуються в оборотній воді, яка циркулює між кінцевим газовим холодильником і градирнею [24].

Метод очищення води кінцевого охолодження коксового газу від ціаністого водню електрохімічним способом через зв'язування ціанід іонів у нерозчинний комплекс є ефективним процесом очищення. Сам метод вимагає підтримання параметрів для одержання необхідного ступеня очищення циркулюючої води від ціаністого водню. Деякі параметри цієї води можуть змінюватись, що призведе до не ефективного очищення або до марнування реагентів та ресурсів. При електрохімічному способі очищення створюється можливість утилізації однорідних осадів, а також можливість автоматизації виробничих процесів при істотному спрощенні технологічної схеми. Зміна параметрів процесу призводить до необхідності створення моделі процесу очищення електрохімічним способом [25].

Перевагами методу очищення циркулюючої води, зв'язуванням ціанід іонів у нерозчинний комплекс з Ферумом є доступність і відносна дешевизна

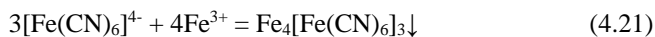
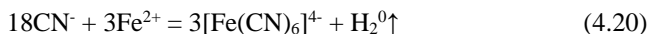


реагентів (можливе використання відходу травильного виробництва – сульфатнокислого Феруму з яскраво вираженими властивостями до коагулювання), позитивний вплив, при певних концентраціях реагентів, на біохімічне окислення фенолів і родоніту [26]. Для систематизації та аналізу отриманих даних була розроблена комп'ютерна програма [27]. Метою її розроблення є побудова кінетичної моделі послідовно – паралельної хімічної взаємодії з наступним використанням її в моделі хімічного реактора.

Ціанід-іони в оборотній воді можна зв'язати іонами Феруму, що вносяться при електрохімічному розчиненні сталевого анода (метод електрокоагулювання). При електрокоагулюванні вирішуються одночасно два завдання – отримання та дозування коагулянту. Основна проблема – пошук оптимальних умов рівномірного розчинення металу. У процесі оброблення води на катодах можуть утворюватися відкладення карбонатів кальцію і гідроксиду магнію, а на анодах – окисні плівки. Це призводить до підвищення напруги, зниження виходу Феруму (згідно струму) і, в кінцевому рахунку, до зниження ефективності очищення. Спеціальні механічні пристрої або прийоми для боротьби з цим шкідливим процесом сильно ускладнюють конструкцію апарата [28].

Економіка процесу значною мірою визначається витратою електроенергії. Відносно низька електропровідність виробничих стоків коксохімічного виробництва викликає необхідність підтримувати досить високу напругу на електродах (до 50 В). Фактичні витрати електроенергії будуть вищими у результаті неминучих супутніх електрохімічних реакцій з деякими речовинами в оборотній воді. При електрофлотації рН розчину практично не змінюється [28]. У слаболужному середовищі і при іонізованні Феруму у двох- і тривалентній формі склад продуктів реакції з ціанід-іоном різноманітний і непостійний. Можна прийняти, що в основному це розчинні та нерозчинні комплексні солі (у співвідношенні 1:1)  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , а також ціаніди феруму(II)  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ , осаді гідроксиду феруму(III). Повнота зв'язування ціанід-іона у комплексні солі у цій області рН невисока (50%). Зазначені технологічні недоліки методу оброблення ферум(II) сульфату в основному притаманні і методу електрохімічного оброблення [26]. Зрештою цей метод дає змогу не тільки ефективно проводити очищення але і полегшує процес видалення кінцевого продукту очищення з реактору.

В основу програми покладене моделювання хіміко-технологічного процесу заснованого на послідовно-паралельних реакціях. Механізм хімічної взаємодії ціанід-іонів з катіонами Феруму представлений наступними рівняннями:



Програма виконана для спрощення аналізу впливу зміни параметрів процесу, знаходження оптимального режиму для існуючих параметрів потоку

води кінцевого охолодження коксового газу [25]. З урахуванням можливих змін показників циркуляційної води були обрані такі вхідні данні:

- кількість дослідів, які буде моделювати програма;
- кількість циклів очищення води у реакторі;
- період очищення води у реакторі (час який певна кількість циркулюючої води буде знаходитись у реакторі);
- початкова концентрація компоненту у циркулюючій воді;
- сила струму на електролізерах ректора;
- реакційний об'єм реактора (разом з періодом очищення води у реакторі складає об'ємну витрату циркулюючої води);
- ступінь відкритості схеми (частка потоку очищеної рідини, що повертається у цикл).

Головним елементом програми є алгоритм рішення диференційного рівняння. Для рішення диференційного рівняння був обраний метод Рунге-Кутта. Таким чином для отримання ступеню перетворення початкової речовини у кінцевий продукт проведене диференціювання виразу згідно кількості циклів очищення води на період очищення води у реакторі:

$$\frac{dX_{A(u)}^R}{d\tau} = \frac{k_1}{f_3(X_{A(u)}^R)} \frac{v_A}{v_R} \left\{ \psi_1 \frac{I}{V z_B F} \tau - \frac{C_{A0}}{v_A} [v_B^I X_{A(u)}^R v_B^{II} f_7] \right\} \\ * \left\{ (1 - X_{A(u)}^R) - \frac{k_2 v_R}{k_1 v_A} [(\xi X_{A1(u)}^R - \xi X_{A1(u)}^S) + (X_{A(u)}^R - X_{A(u)}^S)] \right\} \quad (4.22)$$

де  $k_1$  – константа швидкості реакції одержання проміжного продукту;  $k_2$  – константа швидкості реакції отримання кінцевого продукту;  $v_R$  – стехіометричний коефіцієнт;  $v_A$  – стехіометричний коефіцієнт;  $v_B^I$  – стехіометричний коефіцієнт;  $v_B^{II}$  – стехіометричний коефіцієнт;  $z_B$  – валентність речовини  $Fe^{2+}$ ;  $F$  – число Фарадея,  $9,648456 \cdot 10^4$  А с/моль;  $X_{A(u)}^R$  – початкова ступінь перетворення  $CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ ;  $C_{A0}$  – початкова концентрація компоненту  $CN^-$ ;  $\tau$  – період очищення води;  $\xi$  – частка потоку очищеної рідини, що повертається у цикл;  $I$  – початкова або поточна сила струму у реакторі для даного експерименту;  $V$  – початковий або поточний об'єм реактора для даного експерименту;  $X_{A(u)}^S$  – масив вихідних даних, що містить отримані показники ступенів перетворення речовини  $CN^-$  у речовину  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$ ;  $\psi_1$  – вихід згідно струму ( $0 \leq \psi_1 \leq 1$ ).

Дані розрахунків виводяться у вигляді графічних залежностей і масиву даних.

Графічні залежності описують ступінь перетворення продуктів реакції очищення циркуляційної води у кінцевий продукт очищення на певному проміжку часу (рис. 4.14). Ступінь перетворення згодом виходить на постійне значення. Це підтверджує і фізичний зміст процесу. Коли у реакційному об'ємі збільшується кількість проміжного продукту реакція з утворенням кінцевого продукту очищення починає перебігати з постійним показником ступеню

перетворення. Наглядно демонструють вплив зміни сили струму по відношенню до реакційного об'єму. Отримавши набір комбінацій значень можна стверджувати, що при підвищенні сили струму в реакторі ступінь перетворення початкового реагенту (ціанід іонів) у кінцевий продукт підвищується.

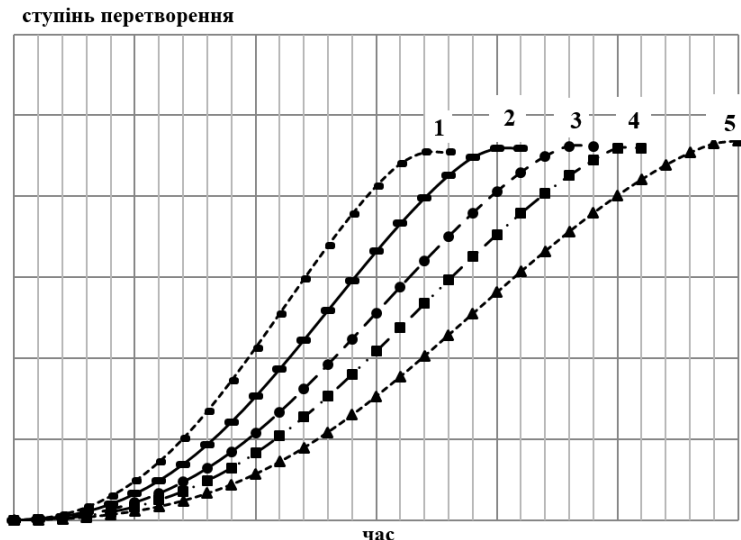


Рисунок 4.14 – Залежність ступені перетворення продуктів реакції очищення циркуляційної води у кінцевий продукт очищення  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  від часу при різних значеннях сили струму (I) та об'єму (V): 1 – I = 6 А, V = 1 м<sup>3</sup>; 2 – I = 6 А, V = 1,5 м<sup>3</sup>; 3 – I = 4 А, V = 1,5 м<sup>3</sup>; 4 – I = 2 А, V = 1 м<sup>3</sup>; 5 – I = 2 А, V = 1,5 м<sup>3</sup>.

Так як сила струму є суттєвим економічним показником її підвищення призведе до значного збільшення витрат на електроенергію. Реакційний об'єм є показником потужності однієї установки очищення. Тому саме комбінування цих показників відповідно певної ситуації призведе до підтримання продуктивності очищення і до економії матеріальних засобів. За допомогою розрахунку можна легко підібрати ефективний і економічно вигідний режим очищення стічних вод.

#### 4.1.5 Математична модель розрахунку процесу горіння палива у топці котельного агрегату

В умовах дефіциту природного газу в Україні підвищення ефективності роботи котельних, які займають домінуюче положення серед джерел теплопостачання, є однією з пріоритетних задач. Одним зі шляхів підвищення ефективності використання палива є оптимізація параметрів його спалювання. Для цього необхідно постійно здійснювати контроль якості спалювання палива

та забезпечення його оптимального горіння. У наш час для контролю використовують переважно методи, що основані на контролюванні складу димових газів, які мають високу вартість і є інерційними. Разом з цим на старих котельних установках, яких на підприємствах України переважна більшість, ці методи не використовуються зовсім. Звідси і значна перевитрата дорогої імпортової сировини – природного газу. Аналіз літератури, теоретичні та пошукові дослідження дозволяють стверджувати, що існують більш ефективні і прості методи контролю, які основані на використанні фізико-електричних властивостей факела [29–31]. Найбільш перспективним способом перевірки тверджень та пошуку оптимальних параметрів процесу є математичне моделювання.

Оптимальним методом для моделювання топкових процесів спалювання газоподібного палива є метод Ейлера. Загальні рівняння руху повітряної маси записують на основі просторових рівнянь балансу маси, імпульсу, концентрації газових компонентів та енергії для газової суміші. Турбулентні характеристики газу описуються двопараметричною «к-ε» моделлю турбулентності. Передбачається, що подавання палива і окиснювача відбувається окремо (дифузійне горіння) і не залежить від часу. Також передбачається, що газове середовище у топці може складатись з хімічно інертних молекул нітрогену  $N_2$ , двооксиду Карбону  $CO_2$ , пари води  $H_2O$ , а також реагуючих  $O_2$ ,  $CO$  і основних складових природного газу: метан  $CH_4$ , етан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$  і гідроген  $H_2$  [32, 33].

Широкому впровадженню цих методів перешкоджає недостатнє вивчення умов використання цих процесів, а також конструктивних рішень для промислової реалізації. Для прогнозування цих процесів та визначення оптимальних умов розміщення датчиків контролю розроблено математичну модель розрахунку процесу горіння палива у топці котельного агрегату [34].

Комп'ютерна програма «Модель розрахунку процесу горіння палива у топці котельного агрегату» об'єднує у собі п'ять модулів, що призначені для розрахунку процесу горіння палива у топках котельних агрегатів та визначення оптимальних умов розміщення датчиків на котельних установках. Програма включає:

1. Модуль визначення кінетики турбулентності.
2. Модуль визначення граничних умов.
3. Модуль визначення процесу перенесення для узагальненої змінної.
4. Модуль визначення поля тиску.
5. Модуль побудови двомірного поля розподілення основних параметрів.

Програма розроблена у середовищі Delphi 7, має графічний інтерфейс, виведення результатів здійснюється у вигляді масиву даних та графічних залежностей.

У модулі 1 використовується модель турбулентності Джонса-Лаундера. Вона є найбільш апробованою і широко використовується у інженерних розрахунках моделей турбулентності. Вона основана на транспортних рівняннях для кінетичної енергії турбулентності і швидкості дисипації, що

замикаються рівноважними, наближеними, експериментально перевіреними залежностями.

Рівняння балансу кінетичної енергії турбулентності  $k$ :

$$\frac{\partial \rho U_i k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left[ \mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right] \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_k - \rho \varepsilon. \quad (4.23)$$

Рівняння балансу дисипації  $\varepsilon$ :

$$\frac{\partial \rho U_i \varepsilon}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left[ \mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right] \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + C_{\varepsilon 1} \cdot G_k \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\rho \varepsilon^2}{k}, \quad (4.24)$$

де  $G_k$  – швидкість генерації турбулентності;  $\mu_T$  – коефіцієнт турбулентної в'язкості;  $\delta_{ij}$  – символи Кронекера ( $\delta_{ij} = 1$ ;  $\delta_{ij} = 0$  ( $i \neq j$ ));  $\sigma_k$ ,  $\sigma_\varepsilon$ ,  $C_{\varepsilon 1}$ ,  $C_{\varepsilon 2}$ ,  $C_{\varepsilon 3}$ ,  $C_\mu$  – емпіричні константи моделі турбулентності:  $\sigma_k = 1,0$ ;  $\sigma_\varepsilon = 1,3$ ;  $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ ;  $C_{\varepsilon 2} = 1,92$ ;  $C_{\varepsilon 3} = 1,83$ ;  $C_\mu = 0,09$ .

Результати розрахунків модулю 1 виводяться у вигляді таблиці числових даних та транспортуються для оброблення до MS Excel.

У модулі 2 визначаються граничні умови на стінках топкового об'єму, на площині (вісі) симетрії, на вхідних і вихідних межах. У якості граничних умов на стінках топкового об'єму використовуються умови першого роду для температури газу, рівність нулю згідно нормалі концентрацій компонентів газу та тертя на стінках топкової камери.

Метод пристінкових функцій використовується для визначення тертя на стінках камери згоряння  $\tau_w$ , значень енергії турбулентності і швидкості її дисипації в пристінною області, що є конвективною складовою теплового потоку  $q^{conv}$ . Застосування методу пристінкових функцій дозволяє уникнути необхідності використання великої кількості точок різницевої сітки для описання поведінки характеристик потоку поблизу твердої межі. В даному випадку застосовується метод пристінкових функцій для однофазних течій.

Розраховується безрозмірна відстань  $y^+$  до найближчого пристінкового вузла:

$$y^+ = \frac{\rho k_p^{1/2} C_\mu^{1/4} y_p}{\mu}. \quad (4.25)$$

де  $k_p$  – значення кінетичної енергії турбулентності, розраховане при вирішенні відповідного рівняння перенесення з використанням граничної умови на стінці  $k = 0$ ;  $y_p$  – розмірна відстань від найближчого пристінкового вузла до стінки, м.

Розраховується значення безрозмірної швидкості  $u^+$ :

$$\begin{cases} y^+ & \text{при } y^+ \leq 11,63 \\ u^+ = \frac{1}{k} \ln(Ey^+) & \text{при } y^+ > 11,63 \end{cases} \quad (4.26)$$

де  $k = 0,4$  постійна Кармана.

Розраховується напруження на стінці:

$$\tau_w = \frac{u_p y^+}{u_p^+ y} \quad (4.27)$$

Розраховується значення безрозмірної ентальпії  $h^+$ :

$$h^+ = Pr_t(u^+ + \Pi), \quad (4.28)$$

де  $Pr_t$  – турбулентне число Прандтля;  $\Pi$  – опір ламінарного підшару перенесення енергії.

Розраховується значення конвективного теплового потоку між стінкою і газовим середовищем:

$$q_w = \frac{\rho^{1/2} \tau_w^{1/2} (h_w h_p)}{h^+}, \quad (4.29)$$

де  $h_w$  – ентальпія найближчого вузла всередині сітки;  $h_p$  – ентальпія найближчого пристінного вузла.

Значення швидкості дисипації турбулентної кінетичної енергії визначається з співвідношення:

$$\varepsilon_p = \frac{C_\mu^{3/4} k_p^{3/2}}{(0,4 y_p)}. \quad (4.30)$$

Якщо течія є симетричною відносно деякої площини, то ця площина симетрії обирається в якості граничної, і на ній задаються умови симетрії (рівність потоків через цю границю і похідних по нормалі до неї). На площині (осі) симетрії традиційно використовується умова  $v_n = 0$  для нормальної компоненти швидкості і умова  $d\Phi/dn = 0$  – для решти змінних.

Для вхідних меж використовуються відомі однорідні розподілу для всіх характеристик. На вихідних межах ставляться м'які граничні умови, причому положення вихідних меж у цьому випадку має бути досить віддалене від зон можливої рециркуляції потоку.

Результати розрахунків модулю 1 виводяться у вигляді таблиці числових даних та транспортуються для оброблення до MS Excel.

У модулі 3 використаний метод контрольного об'єму, який широко застосовується для вирішення диференціальних рівнянь перенесення.

Він дає повну свободу у виборі різних профілів для інтегрування різних членів диференціального рівняння, так як після отримання дискретних аналогів початкові припущення про характер профілю можна не враховувати. Принцип цього методу полягає у наступному:

- весь обсяг розрахункової області розбивається на безліч непересічних кінцевих обсягів за таким критерієм, що кожна вузлова точка дискретизації знаходиться в своєму обсязі;

- диференціальні рівняння інтегруються по кожному кінцевого об'єму;

- для обчислення інтегралів використовують частинні профілі, які описують поведінку функції, що визначається, у проміжку між обраними опорними точками.

В результаті проведених заходів знаходять дискретний аналог диференціального рівняння, що визначається для функції з використанням певної кількості розташованих поруч вузлових точок. Отримані рівняння кінцевих-різниць, що представляють інтегральне балансове відношення для довільної кількості контрольних об'ємів, а отже і для всієї розрахункової області в цілому.

У загальному випадку для сталого турбулентного руху рівняння перенесення для деякої узагальненої змінної  $\Phi$  при заданому полі (тобто компонентах швидкості  $u_j$ ,  $j=1,2$  густини  $\rho$  і коефіцієнті дифузії  $\Gamma$ ) буде записане наступним чином:

$$\frac{\partial \rho u_j \Phi}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right) + S, \quad (4.31)$$

У цьому рівнянні згідно повторюваним індексам виконується сумування. При  $\Phi = 1$ ,  $\Gamma = 0$ ,  $S = 0$  одержуємо рівняння нерозривності:

$$\frac{\partial \rho u_j}{\partial x_j} = 0. \quad (4.32)$$

Результати розрахунків модулю 1 виводяться у вигляді таблиці числових даних та транспортуються для оброблення до MS Excel.

У модулі 4 розглядається рівняння кількості руху. При заданому полі тиску рішення цієї системи можна одержати за допомогою дискретного аналога рівняння для узагальненої змінної  $\Phi$ . При використанні шахової сітки дискретні аналоги рівнянь кількості руху дещо відрізняються від дискретних аналогів рівнянь для інших  $\Phi$ , які розраховуються у вузлах основної сітки. Проте ця відмінність відноситься до несуттєвих деталей. Вона пов'язана з використанням

для апроксимації рівнянь кількості руху контрольних обсягів на змішаних шахових сітках.

У зв'язку з цим для розрахунку коефіцієнта дифузії та масової витрати на гранях контрольного об'єму потрібна відповідна інтерполяція. Результуючий дискретний аналог можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} a_e u_e &= \sum a_{nb} u_{nb} + b + (p_P - p_E) A_e; \\ a_n v_n &= \sum a_{nb} v_{nb} + b + (p_P - p_N) A_n. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Індекс nb відноситься до сусідніх вузлових точок обраного сіткового шаблону. Рівняння кількості руху можна вирішити тільки в тому випадку, якщо поле тиску задано або яким-небудь чином знайдено. Якщо при вирішенні використовувати невірне поле тиску, знайдене поле швидкості не буде задовольняти рівнянню нерозривності.

Послідовність операцій при розрахунку цим способом наступна:

1. Завдання поля тиску  $p^*$ .
2. Розв'язання рівнянь руху для отримання  $u^* v^*$ ,  $w^*$ .
3. Розв'язання рівняння для  $p'$ .
4. Розрахунок  $p$  шляхом додавання  $p'$  до  $p^*$ .
5. Уточнення компоненту швидкості за допомогою формул для поправки швидкості.
6. Розв'язання дискретних аналогів для інших  $\Phi$  (таких як температура, концентрації і турбулентні характеристики), якщо вони впливають на поле течії через фізичні властивості рідини і т. д. (якщо якийсь певне  $\Phi$  не впливає на полі течії, краще розрахувати його після отримання збіжності рішення для поля течії).
7. Подання скоригованого тиску  $p$  як нового  $p^*$ , повернення до пункту 2 і повторення всієї процедури до тих пір, поки не буде отримано збіжне розв'язання.

Для розв'язання сіткових рівнянь для компонент вектора швидкості газу використовується метод релаксації. Значення інших скалярних невідомих завдання визначали за допомогою методу Гаусса-Зейделя. Він є найпростішим з усіх ітераційних методів. В якому значення змінної розраховуються шляхом звернення у певному порядку до кожної вузлової точки. У пам'яті обчислювальної машини тримається тільки один масив значень  $T$ . По мірі звернення до чергової вузловій точці відповідне значення  $T$  в пам'яті ЕОМ (початкове наближення або значення  $T$  з попередньої ітерації) замінюється на нове. Якщо дискретний аналог записаний у вигляді:

$$a_p T_p = \sum a_{nb} T_{nb} + b, \quad (4.34)$$

де індекс nb позначає середню точку, тоді нове  $T_p$  у вузловій точці, що розглядається, розраховується відповідно:



$$T_p = (\sum a_{nb} T_{nb}^* + b) / a_p, \quad (4.35)$$

де  $T_{nb}^*$  є сусіднім значенням, яке знаходиться в пам'яті ЕВМ. Для сусідніх точок, до яких вже звертались протягом поточної ітерації,  $T_{nb}^*$  є новим розрахованим значенням. Для інших точок  $T_{nb}^*$  – значення з попередньої ітерацією.

Коли всі вузлові точки розглянуті подібним чином, одна ітерація може вважатися закінченою. Результати розрахунків модулю 1 виводяться у вигляді таблиці числових даних та транспортуються для оброблення до MS Excel.

У модулі 5 (на основі проведених розрахунків) ми одержуємо двомірні поля розподілення основних параметрів (результат надається у вигляді графічних залежностей, що представлені на рис. 4.15–4.16 та у Додатку 4).

На рис. 4.15 схема аеродинаміки у топці котельного агрегату показує зони надходження газоповітряної суміші у топку, зони виходу димових газів і зони рециркуляції.

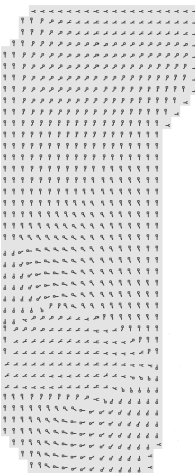


Рисунок 4.15 –  
Напрямок  
аеродинамічних  
потоків у топці

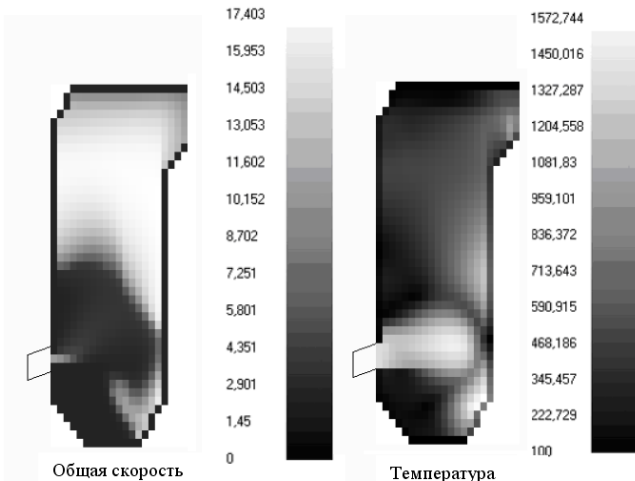


Рисунок 4.16 –  
Розрахункові поля швидкості і температури

На рис. 4.16 показані поля розподілення швидкостей і температур згідно об'єму топки. Порівняння розрахункових концентрацій продуктів горіння зі стехіометричними даними дає високу подібність результатів з похибкою не більше 1,5%. Дана модель перевірена на адекватність шляхом порівняння розрахованих параметрів димових газів на виході з топки з реальними значеннями режимних карт для типового котла ПТВМ-30М для температури і складу димових газів.

У додатку 4 представлено кольорове зображення на якому показана залежність зміни ступеня окислення горючих компонентів в топці. На підставі проведеного розрахунку можна виділити основні температурні зони, які дадуть змогу з максимальною ефективністю використовувати іонізаційні датчики [35].

Таким чином розроблена математична модель дозволяє одержати розрахунки процесу горіння палива у топці котельного агрегату, виділити основні температурні зони і максимально ефективно використовувати іонізаційні датчики. У наслідок чого буде реалізований ефективний контроль витрати палива та значно зменшиться його перевитрата.

## 4.2 Література

1. Розвиток і впровадження інформаційних технологій у сільському господарстві – Спосіб доступу URL: [https://pidruchniki.com/1337101861366/informatika/rozvitok\\_vprovadzhennya\\_informatsiynih\\_tehnologiy\\_silskomu\\_gospodarstvu](https://pidruchniki.com/1337101861366/informatika/rozvitok_vprovadzhennya_informatsiynih_tehnologiy_silskomu_gospodarstvu).

2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.

3. Фролов Ю.Г. Коллоидная химия: Учебник для вузов. изд. 3-е испр. / Ю.Г. Фролов– М: Альянс, 2004. – 464 с.

4. Мельников Б.И. Математическое моделирование и сравнительный анализ кинетики образования твердой фазы за гомогенном и гетерогенном химическом осаждении оксигидроксидов железа из железосодержащих растворов / Б.И. Мельников, И.А. Василенко, С.А. Куманев // Вісник Національного технічного університету «ХПІ», 2009. – №24. – С. 38–46.

5. Мельников Б.І. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату ферум(II) за наявності карбаміду / Б.І. Мельников, І.А. Василенко, І.М. Астрелін // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», 2008. – № 3. – С. 130–134.

6. Авторське право на твір №54135 Україна. Комп'ютерна програма «Модель розрахунку процесу утворення твердої фази» / І.А. Василенко, С.О. Куманьов, В.Д. Чиванов, О.Г. Бордунова. – зареєстроване 18.03.2014.

7. Васильков Ю.В. Компьютерные технологии вычислений в математическом моделировании / Ю.В. Васильков, Н.Н. Василькова – М.: Финансы и статистика, 2004. – 255 с.

8. Методичні вказівки. Наукові дослідження та практичне застосування способу одержання високодисперсного титан(IV) оксиду у антибактеріальному покритті інкубаційних яєць для студентів-дослідників IV та V курсу денної форми навчання спеціальності 6.070801 – екологія та охорона навколишнього середовища та 6.091602 – технологія неорганічних речовин / Укл.: В.Г. Олейников, І. А. Василенко, В.Д. Чиванов – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2012 – 61с.

9. Гучетль, И.С. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов / И.С. Гучетль, Е.Н. Друкель. Л.В. Барышников. – М.: Цветметинформация, 1972. – 60 с.

10. Плаксин, И.Н. Металлургия благородных металлов / И.Н. Плаксин. – М.: Металлургиздат, 1958. – 669 с.

11. Пивоваров, А.А. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов / А.А. Пивоваров, А.П. Тищенко. – Днепропетровск: Грек, 2006. – 225 с.

12. Пивоваров, О.А. Кінетика розчинення дорогоцінних металів у плазмохімічно активованих розчинах / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // *Наук. вісті НТУУ «КП»*. – 2012. – № 3. – С. 115–119.

13. Пивоваров, О.А. Кінетика розчинення срібла у плазмохімічно активованих розчинах / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // *Наук. вісті НТУУ «КП»*. – 2013. – № 1. – С. 1–7.

14. Пивоваров О.А. Математичне моделювання кінетики вилуговування золота з рудних концентратів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води / Пивоваров О.А., Воробйова М.І., Василенко І.А. // *Праці Одеського політехнічного університету* – 2013. – № 3 (42). – С. 257–262.

15. Пивоваров О.А. Математичне моделювання кінетики вилуговування золота з рудних концентратів плазмохімічно обробленими ціаністими розчинами/ Пивоваров О.А., Воробйова М.І., Василенко І.А., Куманьов С.О. // *Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції «Новітні енерго– та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» Одеса, 9–13 вересня 2013 р.* – с. 141–150.

16. Левеншпиль, О.И. Инженерное оформление химических процессов / О.И. Левеншпиль. – М.: Химия, 1969. — 621 с.

17. Авторське право на твір №54134 Україна. Комп'ютерна програма «Модель розрахунку кінетики вилуговування дорогоцінних металів з рудних концентратів» / Пивоваров О.А., Куманьов С.О., Василенко І.А., Воробйова М.І. – зареєстроване 18.03.2014.

18. Kovtunyk I.V. Modification of rubber compounds / I.V. Kovtunyk, Y.N. Vashchenko, I.A. Vasylenko, S.A. Kumanev // *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Sciences Conference «Science and Education in Australia, America and Eurasia: Fundamental and Applied Science»*. International Agency for the Development of Culture, Education and Science. Australia, Melbourne, 2014. – P. 80-81.

19. Авторське право на твір №589777 Україна. Комп'ютерна програма «Модель розрахунку процесу вулканізації і стабілізації модифікованих гумових сумішей» / Ковтунік І.В., Василенко І.А., Ващенко Ю.Н., Куманьов С.О. – зареєстроване 19.03.2015.

20. Ковтунік І.В. Розробка комп'ютерної програми для розрахунку процесу вулканізації і стабілізації модифікованих гумових сумішей / Ковтунік І.В., Василенко І.А., Ващенко Ю.М. // *Точні та технічні науки: сучасний погляд*

науковця: II Міжнародна науково-практична конференція, 8 листопада 2014 р.: збірник матеріалів. – Київ.: ТОВ «Формула вартості». – с. 25–29.

21. Василенко І.А. Расчет процесса вулканизации и стабилизации модифицированных резиновых смесей / И.А. Василенко Ю.Н. Ващенко, И.В. Ковтуник // Международный научный журнал «Путь Науки». – 2015. – № 3(13). – С. 23–27.

22. ГОСТ 12535-84 Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре. – Взамен ГОСТ 12535-78. Введ. 01.01.1986. – М.: Издательство стандартов, 1985. – С. 10.

23. Авторское свидетельство №17917553А1 СССР. Способ определения долговечности эластомеров / Алексеев А.Г., Прокопчук Н.Р., Старостина Т.В., Кисель Л.О., Алексеев А.Г. – зарегистрировано 10.02.95. – бюл. №4.

24. Екологічно безпечна технологія кінцевого охолодження коксового газу. Кірсанова Т.А., Нагорна С.Ю., Нагорний Ю.С. – Спосіб доступу URL: [http://www.rusnauka.com/14\\_NPRT\\_2010/Chimia/66041.doc.htm](http://www.rusnauka.com/14_NPRT_2010/Chimia/66041.doc.htm).

25. Вловлювання хімічних продуктів коксування. Навчальний посібник. – ч1. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2002. – 228 с.

26. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с.

27. Василенко І. А. Математична модель очищення циркулюючої води від ціанід-іонів / І. А. Василенко, М.І. Скиба, Є.В. Чупринов // Екологічні науки. – 2019. – №3(26). – С. 80-84.

28. Белов К.Л. Улавливание химических продуктов коксования / К.Л. Белов. – М.: Металлургия, 1948. – 308 с.

29. Корытин А.М. Автоматизация типовых технологических процессов и установок / А.М. Корытин, Н.К. Петров, С.Н. Радионов. – М.: Энергоатомиздат. 1988. – 432 с.

30. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

31. Агафонов В.П. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике / В.П. Агафонов, В.К. Вертушкин, А.А. Гладков. – М.: Машиностроение, 1972. – 342 с.

32. Устименко Б.П. Численное моделирование аэродинамики и горения в топочных и технологических устройствах / Б.П. Устименко, К.Б. Джакупов, В.О. Кроль. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 221 с.

33. Белоцерковский О.М. Численное моделирование в механике сплошных сред / О.М. Белоцерковский. – М.: Физматлит, 1994. – 448 с.

34. Василенко І.А. Математична модель розрахунку процесу горіння палива у топці котельного агрегату / І.А. Василенко, С.О. Куманьов // Молодий вчений. – 2016. – №3(30). – С. 264–268.

35. Василенко І.А. Математична модель розрахунку процесу горіння палива у топці котельного агрегату / І.А. Василенко, С.О. Куманьов // Наукова Україна: II Всеукраїнська наукова конференція (з міжнародною участю), 23–24 травня 2016 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 205–206.

## РОЗДІЛ 5

### ВПРОВАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОГО ДОКУМЕНТООБМІНУ У НАВЧАЛЬНОМУ ПРОЦЕСІ

Наукова робота передбачає відвідування різних конференцій та семінарів для обміну досвідом серед науковців. Багато вчених безпосередньо займаються організацією таких заходів і постійно працюють на системою удосконалення, спрощення та підвищення ефективності організаційного процесу. Так було створено сервіс «Організатор конференцій» для проведення наукових заходів. Спочатку він розроблявся як зручний інструмент для організаційного комітету та учасників конференції. Але після його успішного впровадження була виявлена ще одна досить суттєва перевага – значна економія паперу. Тому в рамках Міжнародного дня без паперу та для підтримки системи електронного документообігу було здійснено розрахунки, які показали, що такі сервіси допомагають уникнути нецільової витрати паперу, а отже, і деревини, що сприяє збереженню лісу.

Також проведена робота з розроблення зручного та ефективного інструменту для створення електронних навчальних матеріалів (підручників, методичних вказівок тощо). Така розробка теж запобігає нецільовому використанню паперу, а також дозволяє мати при собі цілу бібліотеку навчальної, наукової чи художньої літератури, що помістилась у планшет.

Робота викликала інтерес серед навчальних закладів і наразі разом з партнерами ці проекти успішно працюють починаючи з 2016 року.

#### **5.1 Електронний документообмін як ефективний інструмент збереження лісу**

«Зелені технології» знайшли своє застосування у будь-яких галузях людської діяльності і стрімко розвиваються. Особливу увагу, після численних підтоплень, привертає до себе вирубка лісу. Там де раніше зростала велика кількість дерев – гола земля, а кожна злива або весняне танення снігу перетворюється на стихійне лихо. Вода, що раніше затримувалась рослинним покривом, змиває все на своєму шляху, руйнує споруди. Тому ця проблема повинна бути вирішена і будь-яка ідея або внесок в зменшення використання деревини наблизить нас до виправлення складеної ситуації.

Загалом, за останні 50 років було знищено більше 50% усіх лісів. Експерти застерігають, якщо ставлення суспільства до лісу не зміниться, вже через декілька десятків років вони стануть рідкістю. У Держлісагентстві зазначають, що лише у 2015 році обсяг незаконних рубок в Україні склав 24,1 тисяч кубометрів. Згідно з даними Держмитслужби, щороку з України вивозять деревини на суму близько 272 мільйонів доларів. Однак скільки ще вивозять за кордон незаконно, експерти сказати не можуть.

Загальна площа лісового фонду України становить – 10,4 млн. га, з яких критих лісовою рослинністю – 9,6 млн. га. Екологи стверджують, що за

останні роки лісистість в Україні скоротилася щонайменше до 11%, тоді як офіційні джерела повідомляють, що вона становить 15,9%. Активне знеліснення в Україні розпочалося у 30-х роках XVIII століття, у зв'язку з потребами військової сфери та будівництва. І з того часу вирубування дерев в країні не припинялась. Україна почала експортувати деревину у значній кількості, відтак, заробляти почали і браконьєри.

З 1 січня 2019 року в Україні посилюється покарання за вирубування лісу та його контрабанду. Закон встановлює обмеження для внутрішнього використання необроблених лісоматеріалів, а також посилює адміністративну та кримінальну відповідальність за незаконну вирубку лісу та його контрабанду. Законом у Кримінальному кодексі України встановлюється, що переміщення через митний кордон України поза митним контролем або з приховуванням від митного контролю лісоматеріалів або пиломатеріалів цінних та рідкісних порід дерев, а також лісоматеріалів, заборонених до вивозу за межі митної території України, карається позбавленням волі на строк від 3 до 5 років. Також у Кодексі України про адміністративні правопорушення підвищуються штрафи за незаконну порубку, пошкодження та знищення лісових культур і молодняка; знищення або пошкодження зелених насаджень або інших об'єктів озеленення в межах населених пунктів та за їх межами, що не віднесені до лісового фонду. Крім того, визначається, що встановлюється обмеження внутрішнього споживання вітчизняних необроблених лісоматеріалів у розмірі 25 мільйонів кубічних метрів на рік. Обсяг внутрішнього споживання вітчизняних лісоматеріалів необроблених не повинен перевищувати 25 мільйонів кубічних метрів на рік незалежно від обсягу внутрішнього споживання вітчизняних лісоматеріалів необроблених у попередньому році. Це важливий крок до припинення винищення лісу.

Деревину широко використовують у якості палива, будівельних матеріалів, сировини для виготовлення меблів і паперу. Освітній процес вимагає великої кількості паперу – це численні звіти, навчальні матеріали, підручники та багато іншого. Тому постає питання: а чи можна якось скоротити використання паперу, зробити його більш раціональним? Варто замислитись над такими даними:

1. Одне середнє дерево переробляється у близько 12500 аркушів офісного паперу (25 стандартних пачок паперу).
2. За рік на папір зрубують 768 мільйонів дерев.
3. Об'єми вирубування лісу перевищують можливості його природнього поновлення.
4. 45% паперових документів утилізуються протягом 24 годин після їх створення [1].

Отже особливої уваги потребує раціональне споживання паперу, пошук альтернативних методів роботи з документацією в освітньому просторі, широке впровадження і трансформація існуючих технологій під кожен конкретний вид діяльності. Питанню скорочення витрати офісного паперу приділяється багато уваги [2, 3]. Дослідження і впровадження електронного документообміну

охоплює сфери діяльності органів державного управління, підприємств державної і приватної форми власності, навчальних закладів.

Окрім перевитрати паперу ми маємо такі проблеми пов'язані з традиційним документообміном:

- можливість загубити важливі документи;
- накопичення значного обсягу документів з невизначеним значенням та джерелом надходження;
- можливість потрапляння документів у чужі руки;
- витрата робочого часу для пошуку необхідного документу;
- підвищення витрат на виготовлення копії документів;
- витрата робочого часу на підготування і узгодження документації.

24 жовтня офіційно визнане Міжнародним днем без паперу – це міжнародна соціальна акція, що закликає людей і компанії всього світу поділитися досвідом і знаннями у галузі безпаперових технологій. Організатором акції є Міжнародна Асоціація з питань управління інформацією та зображеннями – Association for Information and Image Management, AIIM. Це об'єднання професіоналів в галузі електронного документообігу і управління інформацією, що працює у більш ніж 150 країнах світу та залучає до співпраці більше 70000 фахівців. Масштабна екологічна акція проходить під девізом – «Пора використовувати папір раціонально!» [1].

Експерти стверджують, що повністю відмовитись від використання офісного паперу неможливо, але можна значно скоротити його застосування і переважно користуватись можливостями електронного документообміну. Тому що впровадження СЕД (системи електронного документообміну) має ряд переваг: більш узгоджена та організована робота структурних підрозділів організації; спрощена і ефективна процедура роботи з документами; підвищення продуктивності праці за рахунок скорочення часу з документами; підвищення оперативності доступу до інформації, а також і обмеження її використання [3].

Тому, поставлена задача полягає у розробленні ефективної системи роботи з документацією у електронному вигляді, що дозволить повністю або частково виключити використання паперових носіїв інформації, підвищити зручність оброблення даних і ефективність роботи згідно витрати робочого часу.

## **5.2 Організація наукових заходів**

Сучасна наука розвивається стрімкими темпами, нові наукові розробки вражають глибиною дослідження, грандіозними кроками вперед у будь-якій галузі науки. На сьогодні дуже популярні і затребувані наукові заходи різного рівня (регіональні, всеукраїнські, міжнародні тощо). Дізнатися про інноваційні проекти, дослідження і розробки можна на різних наукових форумах, зокрема на наукових конференціях, які організують з метою узагальнення досвіду розробників, отримання інформації про нові дослідження у своїх зарубіжних колег [4].

Співпраця вчених, що бажають поділитися своїм досвідом на науково-практичній конференції (очній або заочній), завжди виявляється ефективною, багато хто з учасників конференції радий сприятливій співпраці, новим науковим контактам та збагачує свій досвід за рахунок наукових досліджень своїх колег. Як правило, конференції передбачають публікацію матеріалів, освітлюваних на них, у вигляді збірників конференції у електронному або друкованому вигляді. Цим питанням займаються організатори конференції, які сприяють підготовці рукописів до видання. Плата за публікацію у електронних збірниках з авторів береться чисто символічна, друкований збірник має ціну, що залежить від вартості послуг типографії, обсягу збірника та рівня оформлення.

Серед рівнів конференції можна відокремити наступні:

1. Перший рівень конференції об'єднує у собі наймолодших науковців. Це школярі 6-9 класів загальноосвітньої школи, які вже вміють виконувати прості дослідження.

2. Другий рівень розрахований на учнів випускних класів середніх шкіл та студентів молодших курсів вищих навчальних закладів.

3. Третій рівень конференції орієнтований на студентів старших курсів і молодих вчених, які виконують складні наукові роботи спрямовані на захист дипломної роботи чи кандидатської дисертації.

4. Більш високі рівні конференцій належать професорсько-викладацькому складу та іменитим ученим діячам.

Наш колектив підтримує науковий порив молоді та організовує конференції для перших трьох груп учених. Але слід також відокремити і найменших дослідників. Пілотний проєкт «Маленькі науковці», що був запущений у рамках II Всеукраїнської шкільної конференції, показав, навіть учні 2-3 класу прагнуть виконувати дослідні роботи. Вони досить прості та повністю керовані учителями та батьками дитини, але вони цікаві. А найголовніше, що виконуються з превеликим задоволенням.

### **5.2.1 Розробка online-сервісу для організації наукових заходів**

При організації проведення будь-якої конференції можна виділити наступні етапи:

– формування інформаційного повідомлення про проведення наукового заходу, яке містить повну інформацію про конференцію (дата і місце проведення, правила оформлення матеріалів, відомості про організаторів тощо);

– створення сайту або сторінки на сайті провідної організації з інформацією про конференцію, що значно спрощує поширення відомостей про неї;

– розсилання інформації про конференцію потенційним учасникам за наявною базою адрес електронної пошти;

– отримання, оброблення та приймання заявок до участі, матеріалів (тез або статей) та квитанцій про оплату;



- інформування учасників про план проведення конференції, об'єкти проведення конференції, додаткові заходи та ін.;
- реєстрація учасників конференції, які прийняли рішення особисто виступити з доповіддю (у разі очної форми проведення);
- формування списку доповідачів для пленарних і секційних засідань;
- безпосереднє проведення конференції.

На кожному з цих етапів є дії, які можуть бути автоматизовані або прискорені з застосуванням програмних рішень.

На сьогодні не знайдено комплексних програмних продуктів для автоматизованого вирішення проблеми організації конференцій, що значно ускладнює процес проведення наукових заходів.

Є продукти для вирішення окремих завдань або етапів проведення подібного типу заходів, але вони мають загальне призначення і не оптимізовані під конкретну задачу. Наприклад: послуги електронної пошти-розсилки [5], створення форм для отримання різної інформації [6], безкоштовні інтернет-конструктори для створення сайтів різної складності [7] та ін. Подібних інструментів досить багато, вони мають різний функціонал, часто є комерційними. Найчастіше на пошук такого інструменту та його освоєння витрачається багато часу. Крім того, існують розробки для внутрішнього використання різними компаніями або ВНЗ, їх функціонал досить обмежений і полягає в основному лише у вирішенні задачі прийому матеріалів [8].

Наявні рішення дозволяють спростити деякі окремі етапи підготовки конференції, але є розрізненими, не адаптованими під конкретну мету і вимагають реєстрації, оплати та інших зайвих дій.

Була поставлена задача розробити онлайн-сервіс, який включає в себе необхідні інструменти для проведення всіх етапів організації та проведення наукових конференцій з мінімальними витратами часу організаційного комітету конференції і використанням людського ресурсу. Також важливий аспект зручності використання даного сервісу організаторами і користувачами на всіх етапах процесу організації та проведення конференції.

На основі особистого досвіду авторів в організації та проведенні наукових заходів, а також опитування колег, були визначені основні проблемні місця:

1. Складність узгодження інформаційного повідомлення з усіма партнерами конференції. У деяких конференціях кількість партнерів може становити більше десяти організацій, що дуже ускладнює та затягує у часі процес узгодження інформації, що буде надана для ознайомлення.

2. Складність розсилки інформаційного повідомлення. У деяких оргкомітетів накопичена величезна база електронних адрес потенційних учасників. При цьому багато поштових клієнтів обмежують кількість одночасних відправлень і кількість відправлень на добу, що розтягує процес інформування від декількох днів до тижня.

3. Відсутність можливості оперативного створення сайту або сторінки конференції. ВНЗ мають розгалужену структуру, за сайт ВНЗ відповідає конкретна людина, і у оргкомітеті конференції не завжди є можливість

спілкуватися з нею безпосередньо, контролювати та змінювати інформацію про конференцію у найкоротший термін. Для цього потрібно узгодження з керівництвом та інші дії, які направлені лише на витрату часу.

4. Прийом і обробка великої кількості заявок та матеріалів. Більшість організацій здійснюють прийом заявок «вручну», що є дуже тривалим процесом: отримання листа, відкриття заявки про участь, копіювання даних у таблицю, відкриття квитанції, перевірка суми із зазначеними у заявці даними, відкриття статті, перевірка її на відповідність вимогам оформлення. Після цього треба надіслати лист з інформацією про результати попереднього розгляду матеріалів. Якщо необхідні доопрацювання, то всі зауваження авторам доводиться прописувати в листах індивідуально і, навіть у разі заздалегідь заготовлених шаблонів, це займає значну кількість часу. До того ж, як показує практика, автори дуже часто не повністю знаходять і виправляють помилки, процедура повторюється, а листування затягується на тривалий час. А іноді оргкомітету для економії часу доводиться самостійно редагувати матеріали, що, в свою чергу, провокує виникнення помилок у порядку викладення матеріалу сформованого автором.

5. Реєстрація учасників, які прибули на конференцію, що проводиться очно. Безпосередньо перед початком проведення конференції відбувається реєстрація учасників. Для цього оргкомітет надає реєстраторам списки всіх авторів у електронному або паперовому вигляді. При цьому часто задіяна досить значна кількість членів виконавчого оргкомітету, іноді це декілька співробітників на кожну секцію.

6. Надання оргкомітету презентації доповіді. Також при реєстрації учасники копіюють на електронні носії оргкомітету презентацію доповіді у вигляді слайдів. Це суттєво збільшує обсяг роботи реєстраторів. Крім цього, виникає необхідність перейменовувати файли з презентаціями для їх правильної ідентифікації, сортувати ці файли у відповідності з секцією, в якій планується доповідь конкретного учасника конференції, а потім надавати їх відповідальним у цій секції.

7. Формування списку доповідачів. Списки доповідачів зазвичай формуються у електронному вигляді, роздруковуються і надаються головному конференції або секції. Але часто в процесі проведення заходу такі списки змінюються, змінюється черговість виступу учасників (не встиг вчасно прибути на засідання, треба раніше відлучитись з засідання, виникли технічні проблеми зі слайдами тощо), що може призвести до плутанини.

Крім організаторів, учасники конференції також витрачають багато часу і сил на деякі питання, які можуть бути спрощені і автоматизовані:

1. Необхідність комп'ютерного набору бланку заявки з інформаційного повідомлення, якщо воно попередньо було надіслане у форматі, що не підлягає копіюванню або у паперовому вигляді.

2. Після надсилання матеріалів на пошту оргкомітету учаснику незрозуміло, чи отримані вони. Іноді доводиться чекати відповіді кілька днів

без якоїсь ясності, трапляється таке, що робота втрачається зовсім (наприклад, направляється у спам поштовим сервісом).

3. Відповідь оргкомітету часто потрапляє в спам на пошті автора, він може не встигнути оперативно відреагувати на зауваження оргкомітету і тим самим втратити можливість участі у конференції.

4. Зазвичай програма проведення конференції роздруковується на паперовому носіїві, доводиться постійно мати його з собою, зв'язатися.

5. У разі очної участі у конференції у авторів виникає проблема з пошуком місця проведення. Особливо коли ВНЗ має багато корпусів, розміщених у різних частинах міста, а пленарні та секційні засідання проводяться за різною адресою.

Виходячи з викладених вище проблем, був спроектований сервіс, який має мету максимально спростувати і автоматизувати процес організації та проведення конференцій – «Організатор конференцій» (<http://orgconf.com>) [9, 10]. Умовно всі завдання сервісу можна розділити на два модулі:

1. Модуль організації конференції.
2. Модуль проведення конференції.

Кожен з модулів містить набір інструментів для вирішення відповідних завдань. Всі завдання модулів представлені на рис. 5.1.



Рисунок 5.1 – Модулі, що входять до сервісу з організації конференцій

При розробленні сервісу використовувались наступні мови програмування та технології: сервіс було створено на мові програмування PHP, бази даних – розроблені в системі MySQL, для графічного оформлення було використано

фреймворк Bootstrap, мобільні додатки виконані для мобільної платформи Android – на мові програмування Java.

Формування інформації про конференцію відбувається у режимі онлайн. Члени оргкомітету за запитом реєструються і отримують доступ до режиму модератора. Після цього вони можуть створити сторінку конференції, вносити описання та всі інші необхідні дані. Далі, всі модератори конференції можуть у режимі онлайн проводити редагування інформаційного повідомлення у будь-який зручний час. Після створення запису про нову конференцію модератори імпортують до сервісу файл з базою поштових адрес, вводять текст листа до потенційних авторів з посиланням на сторінку конференції і, натисканням на відповідну кнопку, здійснюють розсилку.

При переході за посиланням, яке зазначено у електронному листі розсилки, учасники потрапляють на сторінку конференції, де можуть ознайомитися з інформацією про конференцію, переглянути вже подані матеріали, розрахувати вартість участі у конференції (в залежності від кількості та об'єму статей, замовлення друкованих матеріалів тощо), переглянути статус своїх вже поданих статей, а також додати до системи відомості про нових авторів і нові роботи.

При поданні користувачем нових матеріалів конференції у модераторів з'являється у списку необроблена стаття. Модератор переходить на сторінку статті, переглядає матеріали, дані про авторів, квитанцію і приймає рішення: прийняти, відхилити або відправити статтю на доопрацювання. При відправленні на доопрацювання – модератор може одним натисканням миші відмітити розповсюджені помилки у статті (наприклад, неправильно сформовані абзаци, невірний обсяг статті, автоматично сформовані списки тощо), а також додати довільні специфічні зауваження. На цьому виконання першого етапу вважається закінченим.

На другому етапі перед початком конференції відбувається реєстрація учасників. Безпосередньо перед прибуттям учасники на сайті сервісу інформують про свою очну участь у конференції та завантажують до сервісу презентації (слайди). Реєстратору залишається лише знайти учасника через пошук згідно прізвища, відзначити прибуття та видати матеріали конференції (друковані та роздаткові матеріали). З цим легко впорається одна людина, а інші члени виконавчого оргкомітету можуть бути задіяні на інших етапах конференції. Зокрема, дуже важливо приділити увагу гостям з інших міст або країн, які погано орієнтуються на місцевості, не знають мову тощо. Інформація буде надана у вигляді окремого мобільного додатку (рис. 5.2).

Користувач зможе переглянути графік конференції і на карті знайти основні об'єкти, які задіяні при проведенні конференції (корпус, у якому планується проведення пленарного та секційного засідання, їдальня, готель тощо).

Під час проведення конференції голова оргкомітету через мобільний пристрій зможе оперативнo формувати і змінювати послідовність виступу

учасників і ця інформація буде відразу доступна на сайті та у мобільних додатках учасників.

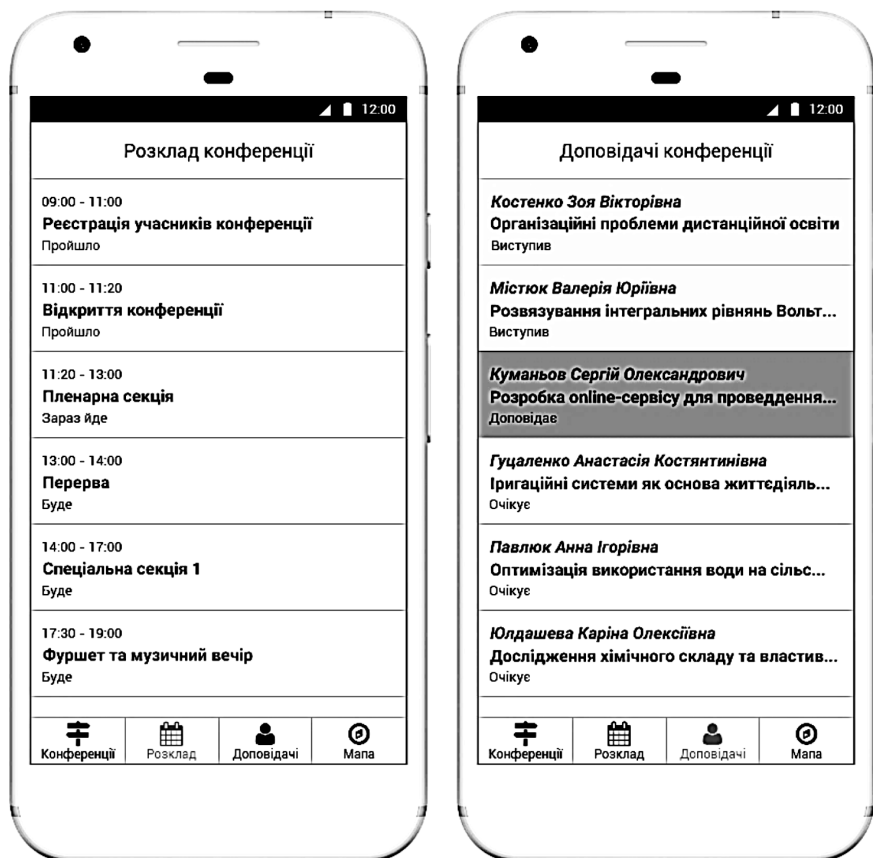


Рисунок 5.2 – Екрани програми для учасника конференції (для перегляду плану конференції та списку доповідей)

Таким чином, розроблений сервіс для організації і проведення онлайн-конференцій створено з використанням сучасних методів програмування і він адаптований під мобільні платформи. Розроблена програма є простою у користуванні як для організаторів, так і для учасників подібних заходів, містить всі необхідні елементи для оперативної роботи, що відмічена реальними користувачами за результатами 12 успішно проведених конференцій міжнародного рівня (2 заходи, учасники країни СНГ), всеукраїнського рівня (8 заходів), методичних конференцій (2 заходи).

Для проведення міжнародних конференцій за участю європейських учасників планується переклад сервісу на англійську мову, що дасть змогу залучити до роботи не лише закордонних авторів, але і організаторів.

### **5.2.2 Рациональне використання паперу під час проведення наукових конференцій**

У попередньому підрозділі детально розглянуті переваги сервісу «Організатор конференцій», що, у першу чергу, стосуються зручності використання для учасників та організаторів, економічної складової проведення заходу. Але питання екологічного характеру, а саме економії паперу, що відбувається під час оброблення електронної документації не було розглянуте. Можливо воно стане ще однією перевагою та зацікавить до широкого впровадження зазначеної розробки. Тому постала мета визначення екологічної ефективності від впровадження сервісу для проведення наукових заходів на основі даних конференцій (всеукраїнських, міжнародних, методичних), що були успішно оброблені з застосуванням зазначеної електронної системи [11]. Для цього необхідно провести розрахунки економії офісного паперу витраченого на всіх етапах проведення наукового заходу шляхом впровадження «Організатору конференцій» і у «звичайному форматі» та порівняти отримані дані

Проведення наукової конференції (очної і заочної) потребує значних ресурсів. У першу чергу – велику кількість офісного паперу, що використовується для друку інформаційних повідомлень, статей авторів, заявок на участь, квитанцій про сплату організаційного внеску, програм конференції, збірників і сертифікатів учасників, документів для виконавчого оргкомітету тощо. Деякі документи друкуються кілька разів, що обумовлене виявленням помилок і неточностей. Для наочної демонстрації використання паперового ресурсу було здійснено розрахунок на прикладі III Всеукраїнської шкільної конференції «Крок у науку», що успішно відбулась 15-16 січня 2018 року. У ній приймали участь 298 авторів, які надали до друку 207 наукових робіт.

Паперові витрати складаються з таких основних статей (табл. 5.1):

1. Рекламна інформація про захід. Наша робота організована таким чином, що вся необхідна для авторів інформація розміщена на сайті, розсилається у електронному вигляді на e-mail, надається додатково у телефонному режимі та у приватній переписці по e-mail або Viber. Все зазначене скорочує використання паперу близько на 100 аркушів. Друкована інформація надається у мінімальній кількості для структурних підрозділів і складає 10 аркушів.

2. Статті від авторів, що надані для рецензування і перевірки до оргкомітету – 1100 аркушів офісного паперу формату А4. Якщо конференція проводиться у звичайному форматі, то вони підлягають роздрукуванню для подальшого опрацювання. За допомогою сервісу «Організатор конференцій» всі роботи приймаються та обробляються виключно у електронному вигляді. Кожен член оргкомітету має персональний доступ до матеріалів і може опрацьовувати роботи безпосередньо зі свого комп'ютера або планшета. Отже

маємо значну економію паперу.

3. Заявки-анкети авторів публікацій, що містять контактні дані та інші необхідні відомості про авторів складають 298 аркушів паперу. За допомогою СЕД всі заявки приймаються і обробляються у електронному вигляді, підлягають сортуванню згідно даних та виводяться у необхідному для оргкомітету форматі.

4. Квитанції про сплату оргвнеску – 207 аркушів. Завантажуються та обробляються без друку.

5. Макет збірника конференції виготовляється у форматі А5. У даному випадку було сформовано 2 тома збірника, що у перерахунку на формат А4 складає 275 аркушів тексту надрукованого з обох боків. Якщо планується видання збірника у друкованому вигляді, то необхідно здійснити його попередній перегляд і перевірку. Тому, ця стаття витрат характерна для обох форматів проведення наукового заходу.

6. Програма проведення заходу друкується для кожного автора з метою надання інформації про конференцію (час, місце проведення, план виступу учасників, інформація про обідні перерви, готелі, екскурсійні програми тощо). «Організатор конференцій» передбачає застосування мобільного додатку кожним автором, що містить зазначену інформацію. У разі друку 1 програми формату А5 застосовують близько 3-х аркушів паперу А4, а це близько 867 аркушів для всіх учасників заходу.

7. Друкований сертифікат учасника конференції для кожного автора окремо – 298 аркушів. Ми пропонуємо кожному учаснику вибір між електронним і друкованим документом. 123 учасника зробили вибір у бік друкованого зразка, а 175 – обрали електронний варіант. У розрахунку цього пункту опускається, що для виготовлення сертифікату використовується папір підвищеної міцності. Як було зазначено в одній зі статей компанії DirectumClub: «Чи замислювались Ви коли-небудь, скільки дерев потрібно зрубати для «красивої картонки» сертифікату, яку можна повісити на стіну?...3 лютого 2013 року ми відмовились від друку сертифікатів про статус сертифікованих спеціалістів. Тепер сертифікати після успішної атестації надсилаються на e-mail в електронному вигляді, у зручному для пересилки і перегляду форматі... Це лише перші кроки до збереження нашої тендітної природи, але ми рухаємось у заданому напрямі. Приєднуйтесь!» [12].

8. Друкований збірник наукових праць є специфічною літературою, що призначена для вузького кола читачів. Отже, 107 учасників обрали друковані збірники, а 191 віддали перевагу електронному варіанту, який завжди доступний на сайті конференції і будь-який зацікавлений читач може його завантажити. Таким чином, витрати паперу склали 14713 аркушів проти 40975 аркушів при 100% друкуванні збірників.

9. Документація для виконавчого оргкомітету успішно замінена мобільним додатком у планшеті або ноутбучі, що дозволяє легко працювати та не використовувати потрібні для цього близько 100 аркушів паперу.

10. Передрукування матеріалів у разі виявлення помилок або неточностей

може стосуватись будь-якого з вищезазначених пунктів. Якщо документи обробляються за допомогою СЕД, то витрати паперу не відбувається. Для звичайного формату проведення – близько 200 аркушів.

Таблиця 5.1 – Витрати паперу (кількість аркушів формату А4) на проведення III Всеукраїнської шкільної конференції «Крок у науку».

№	Статті витрат офісного паперу формату А4	Звичайний формат	«Організатор конференцій»
1	Рекламна інформація про захід	100	10
2	Статті на перевірку і рецензування	1100	–
3	Заявки-анкети авторів публікацій	298	–
4	Квитанції про сплату оргвнеску	207	–
5	Макет збірника конференції	275	275
6	Програма проведення заходу	867	–
7	Друкований сертифікат учасника	298	123
8	Друкований збірник праць	40975	14713
9	Документація для виконавчого оргкомітету	100	–
10	Документи з помилками або неточностями	200	–
	<b>ВСЬОГО</b>	<b>44420</b>	<b>15121</b>

Виходячи з даних табл. 5.1 маємо суттєвий ефект від впровадження електронного сервісу для проведення наукових заходів. Лише за одну конференцію маємо економію у 29299 аркушів офісного паперу формату А4 або 58,6 стандартних пачок, що складають 500 аркушів кожна. Згідно даних про використання деревини [1] – це більше двох середніх дерев. З моменту створення «Організатора конференцій» та станом на грудень 2019 року було проведено 13 наукових заходів різного рівня, економія паперу склала майже 417 пачок (табл. 5.2). Тобто електронний сервіс виконує важливу екологічну місію та вже врятував близько 17 дерев.

Проведенням конференцій займаються майже всі навчальні і наукові установи, але лише не значна їх частина використовує електронні сервіси для роботи з документами. Виходячи з результатів розрахунку можна вказати на доцільність широкого впровадження «Організатора конференцій», що має переваги не лише у зручності використання, але і у екологічному плані. Сервіс вносить вклад у збереження лісу та долучається до системи електронного документообігу.

У подальшому планується не лише активне експлуатування електронної системи, але і залучення партнерів до використання «Організатора конференцій». Наразі сервісом користуються: кафедра технології неорганічних речовин та екології та кафедра інформаційних систем ДВНЗ УДХТУ, коледж ракетно-космічного машинобудування ДНУ імені Олеса Гончара, наші партнери співорганізатори з навчальних установ Дніпра, Кам'янського, Кривого Рогу, с. Бронниці (Вінницька область), а також учасники конференцій зі всієї України та інших країн.



Таблиця 5.2 – Витрати офісного паперу (стандартна пачка 500 аркушів) з моменту впровадження сервісу «Організатор конференцій»

№	Науковий захід	Звичайний формат	«Організатор конференцій»
1	I Всеукраїнська наукова шкільна конференція від збірника наукових і творчих досягнень школярів «Крок у науку» (218 робіт)	93,5	31,8
2	II Всеукраїнська наукова шкільна конференція «Крок у науку» (187 робіт)	80,2	27,3
3	III Всеукраїнська наукова конференція студентів «Наукова Україна» (93 роботи)	39,9	13,5
4	III Міжнародна науково-технічна конференція «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (126 робіт)	54,0	18,4
5	III Всеукраїнська наукова шкільна конференція «Крок у науку» (207 робіт)	88,8	30,2
6	Комп'ютерні науки та інформаційні технології (10 робіт)	4,3	1,5
7	III Науково-методична конференція «Новаторський підхід у сучасному освітньому просторі» (25 робіт)	10,7	3,6
8	IV Всеукраїнська наукова шкільна конференція «Крок у науку» (93 роботи)	39,9	13,5
9	IV Всеукраїнська наукова студентська конференція «Наукова Україна» (з міжнародною участю) (70 робіт)	30,0	10,2
10	IV Міжнародна науково-технічна конференція «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (112 робіт)	44,2	17,1
11	V Всеукраїнська наукова шкільна конференція «Крок у науку» (132 роботи)	54,5	17,1
12	V Всеукраїнська наукова студентська конференція «Наукова Україна» (132 роботи)	53,2	16,8
13	V Міжнародна науково-технічна конференція «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (90 робіт)	42,0	16,4
	ВСЬОГО	635,2	217,4

### 5.3 Організація навчальної діяльності

В наш час використання різних комп'ютерних пристроїв все більше і більше входить в наше життя і зачіпає всі області науки і техніки. Практично кожен з нас має мобільні пристрої (смартфони, планшети тощо) з допомогою

яких можна виходити в мережу Internet чи читати улюблені книги та журнали в подорожі, сквері або громадському транспорті.

Використання електронних видань має ряд переваг:

1. У будь-який зручний для вас час можна насолодитись читанням улюбленої книги або продивитись модний журнал. Адже не потрібно їхати до бібліотеки або магазину, щоб їх придбати або взяти на певний термін, за який, іноді, ми не встигаємо прочитати книгу, завдяки, наприклад, авралу на роботі або необхідності витратити свій час на інші справи. З електронним виданням можна відпочити в будь-який час і в будь-якому місці.

2. Не потрібно постійно носити з собою важку ношу. Не має відмінності, що ви хочете прочитати, маленький журнал, багатотомне наукове видання або прямуючи в подорож взяти з собою цілу бібліотеку, вага електронної книжки визначається лише розміром вашого мобільного пристрою, який не буде важити більше 600 грамів. Особливо це важливо при використанні одночасно великої кількості літератури, наприклад, для написання курсових, дипломних робіт, наукових статей і дисертацій.

3. Не слід забувати, з чого виготовлена книга і як організоване виробництво паперу. Виробництво вимагає великої площі, обладнання, сировини та утворює значну кількість відходів (стічні води забруднені органічними і мінеральними компонентами). Наприклад, целюлозно-паперова промисловість, для отримання 1 тони целюлози, споживає: 5–6 куб. дерева, 350 м<sup>3</sup> води і 2000 кВт/год енергії. Електронна книга не вимагає вирубки лісів та її можна давати читати необмеженій кількості людей, не боячись за її збереження і цілісність.

Особливе значення електронні видання мають у сфері освіти. Використання електронних навчальних матеріалів дозволяє знизити випуск друкованої продукції, заощаджувати кошти на придбання матеріалів, знизити вагу портфеля (особливо актуально для школярів), більш ефективно здобувати знання за рахунок використання всіх можливостей інтерактивності, оперативно перевіряти ступінь засвоєння матеріалу з метою заповнення прогалин знань.

Зараз курс області і країни в цілому спрямований на підвищення значення дистанційного навчання, деякі вищі навчальні заклади почали навчальний рік у повністю дистанційній формі. Цьому сприяють не лише сьогоденні проблеми країни, але і розвиток співпраці з іноземними студентами у наших ВНЗ. Дистанційне навчання допомагає не відставати у разі хвороби (актуально під час пори застуд та грипу) або отримати вищу освіту людям з особливими потребами. Популярний нині університет третього віку теж передбачає вивчення певного обсягу матеріалу вдома.

Сучасні навчальні плани направлені на зменшення кількості лекційних годин та збільшення годин практичних, самостійних та консультаційних занять. Але, якщо студент пропустив заняття або хоче вивчати предмет більш поглиблено, то зручна форма надання учбових матеріалів дозволить цікаво і ефективно вирішити ці проблеми.

Останнім часом в Україні стартувала програма створення електронних підручників для школярів. Шкільний портфель, особливо для учнів початкових класів, містить 5-6 підручників, приблизно стільки ж зошитів, спортивну форму, набори для творчості та ін. А важкий портфель істотно шкодить здоров'ю дитини. Електронний пристрій важить до 500-600 грамів. У той же час загальна маса паперових підручників та допоміжного матеріалу, що учень кожного дня носить до школи в середньому перевищує 2–3 кілограми. Тобто є можливість суттєво зменшити масу портфеля, що позитивно впливатиме на здоров'я дитини.

У цій області створено програмні комплекси, які адаптовані під певні мобільні пристрої, але ціна на них істотно завищена. Крім того, мало хто з батьків школярів готовий купувати першокласнику планшет, який може швидко пошкодитись під час активних ігор. Наразі, скоріше за все, більш доцільно використовувати стаціонарні комп'ютерні пристрої, за якими школярі могли б працювати під час уроку. Або, навпаки, використовувати електронні матеріали вдома, а у класі зберігати певну кількість підручників. Тобто, це питання має декілька рішень серед яких можна легко знайти оптимальне [13–15].

Якщо все ж таки електронний пристрій купили, то його термін окупності складе в середньому 1–2 роки. Тому що економічний ефект від впровадження мобільних електронних матеріалів полягає у зменшенні витрат на виробництво паперових аналогів. Наприклад, «Великий атлас світу» для школярів коштує близько 250 грн, підручник з математики – близько 100 грн. А електронне інтерактивне видання «Математика 5 клас» можна завантажити за символічну плату 10–15 грн, причому у \*pdf форматі навіть безкоштовно.

Крім школярів в нашій країні навчається значна кількість студентів (з України та інших країн), які вже є дорослими і відповідальними, всі мають мобільні пристрої (смартфони, планшети, ноутбуки, нетбуки) для спілкування і навчання, на багатьох кафедрах є комп'ютерні класи і бібліотека оснащена доступом до електронного каталогу видань. І на відміну від школяра, який користується 1–2 підручниками для певної дисципліни, студент використовує 50–100 літературних джерел для підготовки до лекцій, семінарів, практичних занять, підготовки домашніх завдань, рефератів, доповідей, курсових проектів і робіт, а на останніх курсах і дипломних проектів та робіт. Студенти дослідники додатково працюють з науковою літературою, збірниками конференцій та журналами.

Також щодня необхідно користуватися методичними вказівками для виконання лабораторних робіт і численними допоміжними матеріалами. Іноді необхідна студентові книга може бути доступна тільки у читальному залі, який не завжди є зручним для навчання, або кількість певних підручників обмежена. Наразі, бібліотеки організовують свою роботу так, щоб всі сучасні навчальні і наукові матеріали містились у них у паперовому і електронному вигляді, також ведеться робота з відцифрування більш давніх видань, особливо тих, які користуються попитом серед студентів або викладачів.

З іншого боку, викладачі постійно повинні мати під рукою повний конспект лекцій, методичні вказівки, рейтингові картки, різноманітні контрольні робота і тести, використання і перевірка яких ускладняється при викладанні дисципліни потоку студентів 100–150 чоловік.

### **5.3.1 Електронні кейси навчальних дисциплін**

Практика показала, що є значна кількість інструментів і програмного забезпечення для підтримки дистанційної форми навчання, але вони мають ряд недоліків: обмеженість функціоналу, складність освоєння, доступ лише на іноземних мовах, відсутність простого інструменту поширення матеріалів, відсутність впровадження всіх можливостей інтерактивності, обмеженість у пристроях.

На підставі всіх вищевикладених проблем ми пропонуємо інструмент, який дозволить дуже швидко освоїти всі нюанси створення електронних навчальних матеріалів, оперативно поширювати їх за допомогою онлайн-магазину, встановлювати їх та використовувати на існуючих мобільних пристроях де зручно і коли зручно. А головне встановити зв'язок викладач–студент для консультацій (у певний встановлений проміжок часу або шляхом залишення повідомлення), які можуть надавати не лише викладачі навчального закладу, у якому навчається школяр/студент, а і провідні вчені, що хочуть передавати свій досвід зацікавленій молоді у галузі навчання чи наукових підсвіджень.

Розроблений програмний комплекс може знайти своє застосування у будь-якому навчальному закладі (школа, коледж, технікум, університет та ін.) або науково-дослідній установі. Дніпропетровська область займає одне з провідних місць згідно кількості навчальних закладів.

Розроблений програмний комплекс пройшов апробацію серед студентів і анонімне опитування у соцмережі, яке показало, що більшість студентів віддає перевагу зручним електронним матеріалам, ніж численним паперовим виданням. У відкритому опитуванні перевагу електронним виданням віддають студенти з інших міст, так як не треба на вихідні чи канікули брати з собою підручники.

Тому була поставлена задача: розробити програмний комплекс для створення інтерактивних матеріалів навчальної дисципліни (електронний кейс), яким було б зручно і просто користуватися учням і викладачам навчальних закладів під час підготовки до занять, самостійного вивчення дисципліни при дистанційному навчанні, студентами заочного відділення, іноземними студентами і учнями, які пропустили заняття, а також учнями з особливими потребами. Так само програмний комплекс повинен бути адаптований під основні мобільні платформи для розширення кола користувачів і зручності роботи.

Розроблений електронний кейс навчальної дисципліни є логічно завершеним програмно-методичним комплексом [16, 17], у якому є чіткий взаємозв'язок між складовими блоками. Матеріали кейса є інтерактивними і

стимулюють самостійну роботу студента. Програмний комплекс розроблений в середовищі Delphi і має простий інтерфейс [18, 19].

Електронний кейс містить наступні модулі:

1. Структурний модуль – призначений для орієнтації в структурі навчального матеріалу. Цей модуль містить навчальну робочу програму дисципліни і рейтингові картки, для чіткого розуміння кількості годин, виділених на навчання, змісту навчальної дисципліни, видів поточного та підсумкового контролю знань.

2. Інформаційний модуль – призначений для отримання необхідних теоретичних знань з дисципліни. Цей модуль включає конспект лекцій, рекомендовану літературу (електронні підручники та навчальні посібники), допоміжний матеріал у вигляді фотографій, таблиць, презентацій, наукових роликів і фільмів та ін.

3. Практичний модуль – призначений для закріплення теоретичного матеріалу та набуття практичних умінь. Цей модуль містить методичні вказівки для виконання лабораторних і практичних робіт, для самостійної роботи, різноманітні матеріали для виконання домашніх завдань, підготовки рефератів, доповідей, есе, курсових проектів і робіт.

4. Контролюючий модуль – призначений для контролю поточних і залишкових знань студентів. Модуль містить різноманітні контрольні роботи у вигляді теоретичних і тестових питань, а також розрахункових завдань. Цей модуль переважно використовується викладачами для швидкого тестування та миттєвої перевірки наданих відповідей.

На прикладі розробки електронного підручника (інформаційний модуль) показані наступні основні етапи його розробки:

1. Розробка формату подання електронного підручника у вигляді XML-документів, де кожен елемент підручника описується своїми тегами.

2. Розробка програми для створення електронних підручників для ПК.

3. Розробка програми для роботи з підручниками на смартфонах, планшетах і електронних книгах на мобільній платформі Android.

4. Розробка програми для роботи з підручниками на смартфонах і планшетах на мобільній платформі iOS.

5. Розробка програми для роботи з підручниками на планшетах, нетбуках і ноутбуках з операційною системою Windows.

Основні модулі електронного підручника представлені у Додатку 5.

Таким чином, розроблений програмний комплекс для створення інтерактивних навчальних матеріалів (електронних кейсів навчальних дисциплін) створений з використанням сучасних методів програмування і адаптований під основні мобільні платформи (Android, iOS, WindowsPhone і ін.).

Структура і зміст кейса навчальної дисципліни може коригуватися викладачем в залежності від вимог Міністерства освіти і особистого досвіду.

Розроблена програма є простою в користуванні викладачами і школярами/студентами. Для використання електронних матеріалів студентами

університету третього віку або учнями з вадами зору передбачене збільшення шрифту або масштабу наданого тексту чи зображення.

### 5.3.2 Дистанційна освіта для магістрів

Дистанційне навчання є способом освіти для студентів, які фізично не можуть бути присутні на території навчального закладу. Дослідження у цьому напрямі показали, що програми дистанційного навчання можуть бути настільки ж ефективним і дієвим, як і звичайні аудиторні програми, а іноді навіть більш ефективними.

Дистанційне навчання являє собою спосіб навчання, який призначений для надання структурованої освіти для студентів, які не мають можливості особисто відвідувати заняття. Дистанційне навчання полегшує доступ до освітніх програм, надає гнучкий графік розкладу занять, що у свою чергу дозволяє більшій кількості студентів здобувати освіту та працювати. Навчаючись за програмами магістратури дистанційно, студенти мають можливість отримувати високоякісну освіту в престижних академічних освітніх центрах світу з мінімальними фінансовими витратами при широкому виборі спеціальностей, оскільки більшість ВНЗ Європи та США ввели таку зручну для студентів форму освіти набагато раніше, ніж Україна [20].

Студенти, які навчаються за програмами магістратури дистанційно, мають можливість використовувати для занять сучасні технологічні пристрої, відео- та веб-конференції, відео-інструктаж, відео- і аудіозаписи. Отримати ступінь магістра дистанційно можна за багатьма напрямками: бізнес, фінанси, мистецтво, педагогіка, кіно, інформаційні технології, суспільна охорона здоров'я, соціологія, психологія, фізіологія, діловодство та ін.

Однією з дисциплін, що вивчається магістрами є «Інтелектуальна власність». Мета навчальної дисципліни «Інтелектуальна власність» – оволодіння знаннями в сфері охорони об'єктів інтелектуальної власності; основних форм, засобів і способів захисту прав інтелектуальної власності; формування у студентів цілісного уявлення про сутність і специфіку прав інтелектуальної власності [21].

У результаті вивчення дисципліни студент повинен знати:

- основні поняття права інтелектуальної власності;
- систему джерел та принципів права інтелектуальної власності;
- сутність і специфіку авторського права;
- особливості реалізації суміжних прав;
- сутність і структуру промислової власності;
- міжнародні аспекти розвитку інтелектуальної власності;
- особливості захисту права інтелектуальної власності;
- орієнтуватися в сучасних джерелах права інтелектуальної власності.

В результаті вивчення дисципліни студент повинен вміти:

- прогнозувати і оцінювати можливість підприємства щодо створення і використання об'єктів інтелектуальної власності;

- оформляти договори на придбання, передачу прав та продаж об'єктів інтелектуальної власності;
- організовувати комерційні зв'язки з організаціями з приводу розробки та використання об'єктів інтелектуальної власності;
- описувати сутність і новизну об'єктів інтелектуальної власності;
- застосовувати нормативно-правові акти, що регулюють відносини, що виникають у процесі створення і використання прав інтелектуальної власності [22].

Вивчення цього курсу дозволить запатентувати власні розробки у різних областях знань.

Інтелектуальна власність – багатоаспектне поняття. Це і нові наукові знання, теорії, відкриття, науково-технічна продукція (винаходи, корисні моделі, товарні знаки, фірмові найменування, комерційні таємниці, виробничі секрети), і права авторів оригінальних наукових, літературних та художніх творів (у тому числі програмного забезпечення, баз даних), і права, суміжні з авторськими (права виконавців, права виробників фонограм тощо).

За часи незалежності в Україні суттєво змінилося відношення до інтелектуальної власності. Якщо за радянських часів виключне право розпоряджатися інтелектуальною власністю належало державі, то тепер воно належить, насамперед, творцю цієї власності. Ця важлива норма відтворена в основному Законі – Конституції України, згідно якої: «Кожен має право володіти, користуватися і розпоряджатися своєю власністю, результатами своєї інтелектуальної, творчої діяльності...» [23].

Відсутність у багатьох фахівців знань з інтелектуальної власності та думка, що склалася серед керівників підприємств, про можливість створення конкурентоспроможної продукції без патентних служб, призводить у кінцевому результаті до втрати такими підприємствами позицій на ринку та зменшення їх експортних можливостей [24].

Сучасні підприємства, організації та фірми, як свідчить досвід, потребують фахівців з вищою освітою, які б знали на інноваційних технологіях та управлінні інтелектуальною власністю.

Враховуючи те, що економічні перетворення в країні призведуть до більшого зростання питомої ваги об'єктів інтелектуальної власності серед інших об'єктів власності, це спонукатиме власників шукати кваліфікованої правової допомоги у цій сфері.

Схема перетворення інноваційного продукту в інноваційну продукцію представлена на рис. 5.3 [25].

Будь-яку інноваційну продукцію виготовляють за конкретною технологією, що має забезпечувати задану якість продукції, а також її конкурентоспроможність. З іншого боку, для створення такої технології необхідно спочатку розробити об'єкти права інтелектуальної власності, здатні забезпечити необхідні характеристики технології. Технологія містить у своєму складі багато об'єктів інтелектуальної власності: винаходи, корисні моделі, комерційну таємницю, об'єкти авторського права (технологічну й технічну

документацію тощо). На неї може поширюватися також дія торговельної марки та інших об'єктів інтелектуальної власності. Тому технологію можна розглядати як комплексний об'єкт інтелектуальної власності.

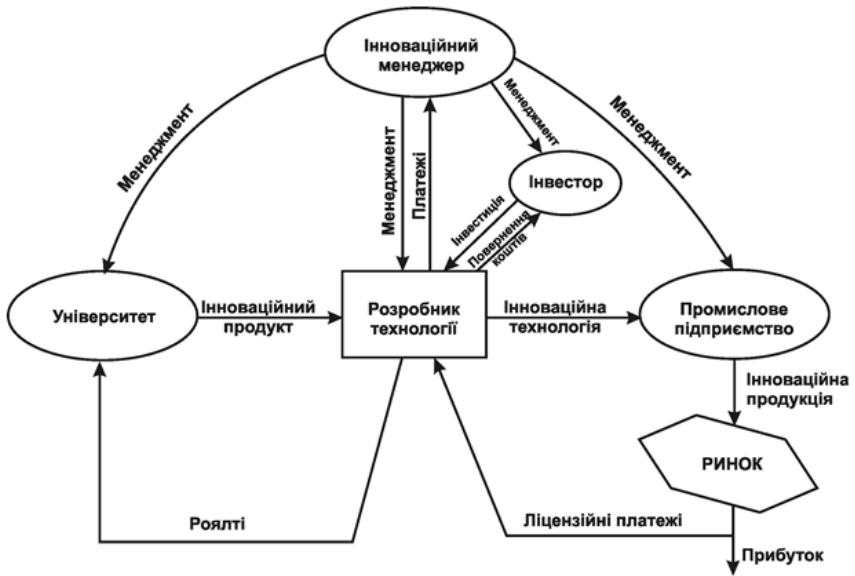


Рисунок 5.3 – Схема перетворення інноваційного продукту в інноваційну продукцію

Зі збільшенням на ринку продуктів інтелектуальної власності розширюється мережа установ, які ними займаються. Випускник магістратури з цієї спеціальності може знайти місце роботи у Державному департаменті інтелектуальної власності, патентної організації, агенції з охорони авторських прав, у видавництвах, творчих спілках, наукових інститутах, юридичних фірмах. Фахівці з інтелектуальної власності можуть займатися також і приватною практикою (як патентного повіреного або юриста-консультанта).

Корпус представників у справах інтелектуальної власності є невід'ємною частиною Національної системи інтелектуальної власності. Згідно з чинним законодавством патентними повіреними забезпечується представництво фізичних і юридичних осіб у Державній службі та установах, що входять до сфери її управління.

Професійна діяльність оцінювачів об'єктів інтелектуальної власності є необхідною та значимою, зокрема для впровадження об'єктів інтелектуальної власності в інноваційний процес.

Інформаційні, консалтингові структури та структури з трансферу технологій є невід'ємними складовими інфраструктури Національної системи інтелектуальної власності, за участю яких здійснюється реалізація життєвого



циклу об'єкта інтелектуальної власності. Стрімке зростання значимості знань та інформації в економічному і соціальному розвитку, з одного боку, та ще недостатнє розуміння цього факту широким загалом, з іншого боку, диктує гостру необхідність у активізації та стимулюванні заходів щодо впровадження результатів творчої, інтелектуальної діяльності.

Консультативна робота у сфері промислової власності на підприємствах, установах, організаціях: професійна консультація потрібна при захисті від недобросовісної конкуренції, у випадку укладання ліцензійних договорів, при отриманні прав на ноу-хау. Часто такі консультації надаються і на початковій стадії, коли виникає сумнів у відповідності об'єкта, права на який заявляються, вимогам охороноздатності. Оскільки ця робота потребує індивідуального підходу в кожному конкретному випадку, вона потребує і спеціальних знань [95].

Процедура отримання прав інтелектуальної власності на промисловий об'єкт викликає потребу у кваліфікованій правовій допомозі. Це пов'язано зі складністю процедури отримання прав на об'єкти інтелектуальної власності, наявністю великої кількості формальних вимог як до документів, що подаються, так і до процедур і дій у процесі розгляду заявки на об'єкти інтелектуальної власності.

Місією магістерської програми «Інтелектуальна власність» є підготовка професіоналів, що володіють інноваційним мисленням і здатних ефективно управляти інтелектуальною власністю на всіх етапах її життєвого циклу.

Фахівець з інтелектуальної власності може:

- виявляти об'єкти і суб'єкти права інтелектуальної власності;
- оцінити вартість інтелектуального продукту;
- визначати обмеження майнових прав інтелектуальної власності;
- проводити системний аналіз документів, які засвідчують авторство або право власності, а також які регулюють відносини, пов'язані з об'єктами права інтелектуальної власності, що створені у зв'язку з виконанням службового завдання.
- допомогти підприємствам здійснити трансфер (передачу) технологій, оформити авторські та суміжні права і т. д.

Ці вміння визначають невичерпні можливості використання спеціалістів цього профілю в будь якій сфері суспільної діяльності.

Студентам магістратури за спеціальністю «Інтелектуальна власність» викладаються наступні дисципліни:

- основи наукових досліджень;
- інформаційне забезпечення в сфері інтелектуальної власності;
- патентне право;
- право товарних знаків;
- авторське право та суміжні права;
- економіка інтелектуальної власності;
- передача (трансфер) технологій;
- інноваційний менеджмент;

- правова охорона нетрадиційних об'єктів інтелектуальної власності;
- інтелектуальна власність в Інтернеті;
- конкурентне право;
- судова експертиза та ін.

Додатково студенти можуть вивчати міжнародну правову охорону в області інтелектуальної власності, патентне право зарубіжних країн, патентно-кон'юнктурні дослідження, конкурентне право зарубіжних країн, франчайзинг, захист прав інтелектуальної власності.

Значне сприяння процесу отримання освіти для студентів здійснює Всесвітня організація інтелектуальної власності (ВОІВ), що вперше запровадила систему дистанційної освіти у сфері інтелектуальної власності. Така система, крім очевидних переваг та економії матеріальних ресурсів, є надзвичайно ефективною через можливість долучитися до знань у галузі охорони і захисту інтелектуальної власності, що акумульовані ВОІВ. Особливого значення дистанційне навчання набуває в тих країнах, де розвиток законодавства в сфері інтелектуальної власності перебуває поки що не на найвищому рівні. Такий вид навчання дозволяє громадянам долучитися до досягнень сучасного права інтелектуальної власності і стати фахівцем міжнародного рівня навіть за відсутності в державі походження відповідних для цього передумов. Слід зазначити, що дистанційна освіта є доступною для широких верств населення і дозволяє студентам, працюючи поєднувати її з роботою чи з навчанням в інших навчальних закладах.

Випускники спеціальності «Інтелектуальна власність» мають можливість пройти дистанційний курс навчання за програмою Всесвітньої академії Всесвітньої організації інтелектуальної власності DL 101 «Вступ в інтелектуальну власність» і отримати сертифікат Академії (Женева, Швейцарія) [27].

Всесвітня організація інтелектуальної власності спільно з Російським Агентством по патентам і товарним знакам (Роспатентом) пропонує пройти безкоштовне дистанційне навчання за програмою, розробленою Всесвітньою Академією ВОІВ DL 101 «Основи інтелектуальної власності», курс розрахований на російськомовних студентів, до яких відносяться і більшість українців. Програма включає наступні модулі:

- Керівництво по вивченню;
- Вступ;
- Авторське право;
- Суміжні права;
- Товарні знаки;
- Географічні зазначення;
- Промислові зразки;
- Патенти;
- Договори з систем міжнародної реєстрації, адміністративні функції яких виконує ВОІВ;
- Недобросовісна конкуренція;

- Охорона нових сортів рослин;
- Обговорення та резюме.

Програма дає можливість отримати ґрунтовні знання, що відносяться до інтелектуальної власності.

На основі цієї програми та її подібних може бути розроблений власний дистанційний курс для студентів-магістрів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», що буде включати основні етапи вивчення дисципліни, контролю знань та написання власного патенту за матеріалами досліджень.

У межах підготовки за спеціальністю «Інтелектуальна власність» може бути передбачена можливість вивчення дисциплін такого спрямування:

- трансфер технологій;
- економіка інтелектуальної власності;
- право інтелектуальної власності в мережі Інтернет;
- управління інтелектуальною власністю;
- правова охорона прав на винаходи та корисні моделі;
- охорона прав на нетрадиційні об'єкти інтелектуальної власності (сорт рослин, породи тварин, топографії інтегральних мікросхем, комерційна таємниця, наукові відкриття);
- договори в праві інтелектуальної власності;
- інтелектуальна власність в інноваційній діяльності;
- патентна інформація;
- патентування за кордоном;
- набуття прав інтелектуальної власності;
- розпорядження правами інтелектуальної власності;
- захист інтелектуальної власності.

Крім теоретичної підготовки, фахівець з питань інтелектуальної власності отримуватиме практичні навички щодо здійснення наступних видів діяльності.

Діяльність щодо отримання та підтримання чинності прав промислової власності: подання заявок, ведення ділової переписки з патентним відомством; супроводження процедури експертизи, підтримання чинності патенту тощо. Формою здійснення такої діяльності є складання певних документів та їх подача до патентного відомства в термін і в порядку, встановленому нормативними актами.

Під час підготовки у межах магістерської програми «Інтелектуальна власність» студенти отримують знання та практичні навички з питань процедури передання майнових прав інтелектуальної власності, специфіки захисту прав суб'єктів інтелектуальної власності від протиправних посягань з боку третіх осіб.

Практичні заняття охоплюють широке коло робіт різного характеру: підготовку виступів, уміння самостійно провадити виявлення, оформлення й захист створених винаходів, промислових зразків, товарних знаків і раціоналізаторських пропозицій. При цьому студенти повинні усвідомлювати, що в процесі своєї майбутньої роботи їм доведеться брати участь у різних видах

діяльності у сфері виробництва і послуг, у державному і приватному секторах економіки, але суттєвих відмінностей у галузі інтелектуальної власності щодо цих видів діяльності немає [24].

Важливим навиком у сфері захисту інтелектуальної власності для випускників спеціальності «Інтелектуальна власність» має бути правильне складання заявки, яке відповідає всім вимогам охороноздатності винаходів, корисних моделей, промислових зразків і товарних знаків, інших об'єктів промислової власності, що є одним із головних етапів при оформленні прав на об'єкти промислової власності, а її засвоєння потребує послідовного вивчення теоретичних положень у поєднанні з вирішенням практичних завдань [26].

Особливістю підготовки магістрів з напрямку «Інтелектуальна власність» є її зв'язок з економічними дисциплінами. До галузевого стандарту включені такі дисципліни, як: економіка інтелектуальної власності; маркетинг інтелектуальної власності; управління інтелектуальною власністю.

Такий підхід формує у студентів уявлення про інтелектуальну власність як цінне джерело доходів. Використання таких об'єктів в економіці, необхідність захисту і комерціалізації інтелектуальних продуктів діяльності ринкових суб'єктів, вимагають детального вивчення економічної вигоди результатів такого впровадження.

Формування системи теоретичних та практичних знань у галузі правової охорони інтелектуальної власності, оволодіння методами оцінки вартості прав на об'єкти права інтелектуальної власності, управління правами інтелектуальної власності, їх передачі, а також захисту прав інтелектуальної власності дозволяє студентам використовувати свої знання на практиці.

Серед таких практичних навичок особливо цінним видається вміння проводити діяльність, спрямовану на отримання прибутку від використання об'єктів інтелектуальної власності, розумно використовувати вітчизняні та міжнародні закони і правові акти для перетворення інтелектуальної власності в потужний інструмент фінансового успіху та економічного зростання нашої держави.

Усвідомлення принципів управління інтелектуальною власністю, оволодіння методами формування портфеля інтелектуальної власності та проведення технологічного аудиту, формування ресурсів фінансового забезпечення інноваційної діяльності дозволяють ефективно використовувати в господарському обігу об'єкти інтелектуальної власності.

Україна має в своєму розпорядженні чималий потенціал об'єктів інтелектуальної власності, проте значно поступається розвинутим країнам у їх комерційному використанні. Для подолання відставання об'єкти інтелектуальної власності активно вводяться в цивільний обіг, що часто супроводжується переміщенням їх через митний кордон.

Випускник магістерської програми отримує ґрунтовні знання про нормативно-правове регулювання порядку переміщення товарів, що містять у собі об'єкти права інтелектуальної власності, через митний кордон, визначення ефективних заходів, спрямованих на призупинення та запобігання

переміщенню контрафактної продукції та інші порушення прав інтелектуальної власності при переміщенні через митний кордон. Ознайомлення з митним реєстром та порядком внесення до нього даних про той чи інший об'єкт інтелектуальної власності дозволяє своєчасно запобігти незаконному ввезенню товарів на територію України.

Здійснення освітнього процесу в галузі інтелектуальної власності неможливе без сучасних новітніх технологій в освіті, що передбачає розроблення системи контролю та стимулювання навчання студентів, постійне впровадження нових та ефективних засобів електронного навчання (e-learning), розширення інформаційної бази, доступ студентів до системи Інтернет як джерела інформації, постійне удосконалення контролю за самостійною роботою студентів, широке використання комп'ютерної техніки та сучасних інформаційних технологій, створення електронної бібліотеки та поповнення її бази.

Здобуття освіти у сфері інтелектуальної власності передбачає написання магістерської роботи, її представлення та захист. Такий вид підготовки передбачає обрання студентами того напрямку дослідження, який лежить у сфері їх практичного чи наукового інтересу, його всебічний розгляд, вивчення відповідної практики. Це, в свою чергу, створює передумови для проведення подальших наукових досліджень, виведення їх на новий науковий рівень.

#### 5.4 Література

1. Eco-boom Все про жизнь в стиле «эко». – Спосіб доступу URL: <http://eco-boom.com/24-oktyabrya-mezhdunarodnyj-den-bez-bumagi/>

2. Хранова Е.С., Петрова Е.С. Электронный документооборот как инструмент повышения эффективности деятельности органов государственного управления. – Системное управление. – №2. – 2009. – С. 325–340.

3. Роль системы электронного документооборота для современного предприятия. – Спосіб доступу URL: <http://edrf.ru/article/38-05-17>

4. Научно-практические конференции и их значимость. [Електронний ресурс] / Режим доступу URL: <http://articleland.ru/nauchno-prakticheskie-konferencii-i-ix-znachimost/>

5. Сервіс електронної пошти-розсилки. [Електронний ресурс] / Режим доступу URL: <https://www.mailerlite.com>

6. Сервіс для створення інтернет-форм. [Електронний ресурс] / Режим доступу URL: <http://www.google.com.ua/forms/about>

7. Конструктор для створення сайтів. [Електронний ресурс] / Режим доступу URL: <http://ru.wix.com>

8. Сервіс для прийому матеріалів на конференцію «Хімія та сучасні технології». [Електронний ресурс] / Режим доступу URL: <http://scindar.com/event/cheme>

9. Василенко І. А. Розробка online-сервісу для організації наукових заходів [Текст] / І. А. Василенко, О. А. Ляшенко, С. О. Куманьов // Молодий вчений. – 2017. – №4. – С. 519–522.

10. Куманьов С.О. Створення сервісу для проведення конференцій / С.О. Куманьов, І.А. Василенко, О.А. Ляшенко // Наукова Україна: III Всеукраїнська наукова конференція, 25–26 травня 2017 р.: тези доп. – Дніпро. – С. 209–212.

11. Василенко І. А. Зелені технології у навчально-освітньому процесі / І. А. Василенко, М.І. Скиба, А.В. Іванченко, О.Р. Белянська // Екологічні науки. – 2019. – №5(24). – Т 1. – С. 134-137.

12. А сколько деревьев в год на бумагу «рубите» вы? – Режим доступу URL: <https://club.directum.ru/post/635>

13. Электронные учебники: рекомендации по разработке, внедрению и использованию интерактивных мультимедийных электронных учебников нового поколения для общего образования на базе современных мобильных электронных устройств [Текст]. М.: Федеральный институт развития образования, 2012. – 84 с.

14. Гайдук Е.А. Проблема организации самостоятельной работы в ВУЗе в представлении студентов [Текст] / Гайдук Е.А. // Молодежь и наука: Сборник материалов VI-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых [Электронный ресурс] / отв. ред. О.А. Краев – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011.

15. Тавгень І.А. Дистанційне навчання: досвід, проблеми, перспективи [Електронний ресурс] Научне видання 2-е изд., исправл. и доп. / Под редакцией Ю.В. Позняка – Мн.: «Електронна книга БГУ», 2004. – 228 с.

16. Василенко І.А. Розробка програмного комплексу для створення інтерактивних навчальних матеріалів / Василенко І.А., Куманев С.А. // Наукові праці ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» (Педагогіка, психологія і соціологія). – 2014. – № 1(15). – с. 143-146.

17. Василенко І.А. Комп'ютерні технології в навчальному процесі / І.А. Василенко, С.А. Куманьов // Проблеми і перспективи розвитку освіти. Організація дистанційної освіти у загальноосвітній та вищій школі: Всеукраїнська наукова конференція, 15–16 січня 2016 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 36–41.

18. Гофман В.Э. Delphi: экспресс-курс [Текст] / Гофман В.Э., Хомоненко А.Д. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. – 288 с.

19. Голощапов А.Л. Google Android: программирование для мобильных устройств / Голощапов А.Л. – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 448 с.

20. Дистанційна освіта [Електронний ресурс] / Освітній портал. – Режим доступу URL: <http://www.osvita.org.ua>.

21. Неткал Н.В. Дистанційна освіта для магістрів. Інтелектуальна власність / Н.В. Неткал, І.А. Василенко // Проблеми і перспективи розвитку освіти. Організація дистанційної освіти у загальноосвітній та вищій школі: Всеукраїнська наукова конференція, 15–16 січня 2016 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 82–90

22. Мікульонок І.О. Основи інтелектуальної власності [Текст] : навч. посіб. / І.О. Мікульонок. – К.: Політехніка, 2005. – 232 с.

23. Цибульов П.М. Основи інтелектуальної власності [Текст] : навч. посіб. / П.М. Цибульов. – К.: Інст.-т інтел. власн. і права, 2005. – 108 с.

24. Вачевський М.В. Інтелектуальна власність: теорія і практика інноваційної діяльності [Текст] : підручник / М.В. Вачевський, В.Г. Кремень, В.М. Мадзігон, В.Г. Скотний, Г.Є. Левченко, О.М. Вачевський; за ред. проф. М.В. Вачевського. – К.: ВД Професіонал, 2005. – 448 с.

25. Цибульов П.М. Дисципліна «Введення до управління системою (підсистемою) інтелектуальної власності» циклу нормативної частини підготовки магістра зі спеціальності специфічних категорій 8.000002 «Інтелектуальна власність» [Електронний ресурс]: методично-демонстраційні матеріали / П.М. Цибульов; Державний Інститут інтелектуальної власності. – Електрон. дан., презентація – К. : Держ. інст.-т інтелектуальної власності, 2008. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) : кольор. ; 12 см. – Систем. вимоги : Pentium ; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, 2003, XP ; MS Word 97-2000, CD-ROM дисковод, зв. карта; миша. – Диск поміщено в контейнер 14x12,5 см. – Назва з контейнера.

26. Бошицький Ю.Л. Інтелектуальна власність в сучасній Україні – актуальні питання модернізації та правового регулювання [Текст] / Ю.Л. Бошицький // Часопис Київського університету права. – 2013. – № 1. – С. 213 – 217.

27. Всемирная организация интеллектуальной собственности [Электронный ресурс] / Всемирная организация интеллектуальной собственности. – Режим доступа URL: <http://www.wipo.int/portal/ru>.

## РОЗДІЛ 6

### МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ СПАЛЮВАННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Застосування ефективних методів контролю якості спалювання природного газу досить важлива проблема на сьогодні. Це дуже актуально у сучасних умовах економії газу та здобуття Україною газової незалежності. Але існує також інша проблема – застаріле обладнання котельних, що працює згідно застарілих технологій, майже без систем очищення газових викидів і характеризується значною перевитратою сировини – природного газу. Це, у свою чергу, спричиняє постійне підвищення цін на опалення і гарячу воду для населення та підприємств. Тому необхідно розробити і впровадити нові методи, які дозволяють керувати процесами горіння природного газу, уникати його надлишкового використання. Адже швидко змінити всі котельні на сучасні не можливо, але можливо налагодити їх більш ефективну експлуатацію. Кількість викидів від котельних на пряму залежить від кількості спаленого палива і його повноти згорання, отже, дана розробка має непрямий вплив і на зменшення викидання газів горіння у навколишнє природне середовище.

Наукова робота високо оцінена на щорічному обласному конкурсі наукових проектів.

#### **6.1 Особливості експлуатації паливоспалюючих установок**

Енергетична незалежність України, як унітарної держави, багато в чому визначає рівень національної безпеки. На сучасному етапі рівень енергетичної безпеки нашої країни критично низький. Дослідження і розрахунки показують, що обумовлено це не лише тим, що власними природними енергоресурсами Україна забезпечує свої потреби близько на 47% (паливними – на 37%), але і неефективною структурою енергоспоживання.

Україна відноситься до числа енергодефіцитних країн, потреба в первинних енергетичних ресурсах задовольняється за рахунок власного їх видобутку та експорту. Також, енергетичні ресурси, внаслідок застарілих технологій і значного фізичного спрацювання устаткування, використовуються неефективно (табл. 6.1). Особливо гостро ця проблема постає у найбільш розвинених промислових регіонах країни.

На виробництво одиниці продукції Україна витрачає у 8 разів більше енергії, ніж у країнах, які досягли результатів у галузі енергозбереження. Для того, щоб заробити 1000 дол. ВВП Україна витрачає енергоресурсів у 4 рази більше, ніж у Польщі, у 5 разів більше, ніж у Литві, і у 8 разів більше, ніж у Німеччині. Ситуація з використанням природного газу подібна. На виробництво 1000 дол. ВВП Україна витрачає газу в 4 рази більше, ніж Румунія і Литва, у 9 разів більше Польщі, і у 13 разів більше Німеччини. Маючи розмір ВВП у 5 разів менший, ніж у Польщі, у цьому році Україна спожила природного газу в 2 рази більше.



Таблиця 6.1 – Енергоємність і газоємність економік України та інших країн (тон нафтового еквіваленту на 1000 дол ВВП)\*

Країна	Енергоємність ВВП, тне/1000 дол	Газоємність ВВП, тне/1000 дол
Україна	0,75	0,26
Естонія	0,27	0,02
Литва	0,17	0,06
Польща	0,20	0,03
Румунія	0,21	0,06
Німеччина	0,09	0,02
ЕС	0,10	0,02

\* згідно даних Держкомстату, Євростату

Проте наша країна має значний потенціал для підвищення рівня енергозабезпечення за рахунок внутрішніх резервів. Запаси природного газу становлять близько 1 трильйона кубометрів (вистачить на 30 років), нафти і газового конденсату – 200 млн тон (на 90 років). Запаси бурого вугілля становлять близько 8 млрд тон, їх вистачить на 300 років. Запаси сланцевого газу – близько 5 трлн кубометрів [1].

Більшість енергетичних установок, що працюють на викопному паливі, мають дуже значний строк експлуатації (більш тридцяти років) і не оснащені приладами постійного контролю якості його спалювання. І тому використання палива на таких установках є дуже неефективним. На нових установках пристрої контролю, в основному, визначають якість спалювання палива зі складу димових газів (тобто вони є інерційними) і вимагають значних грошових вкладень. Ці фактори не дозволяють широко впроваджувати наведені методи контролю у старі аналоги.

Зазначене обумовлює актуальність і важливість досліджень, спрямованих на розроблення нових способів контролю якості спалювання палива, що зможуть забезпечити надійне та економічне використання енергетичних установок [2].

Основний обсяг шкідливих викидів в атмосферу техногенного характеру становлять продукти спалювання палива на підприємствах енергетики, ЖКГ, промислового виробництва, а також автотранспортом (двигуни внутрішнього згоряння). З іншого боку, витрати на паливо становлять помітну частину бюджету теплопостачальних підприємств, особливо у зонах з помірним і холодним кліматом. Тому не дивно, що в умовах зростання цін на енергоносії та загострення екологічних проблем усе більш високі вимоги висуваються до систем оптимізації використання енергії органічного палива [3].

У більшості пристроїв спалювання палива, що використовуються у наш час, оптимізація режиму горіння забезпечується шляхом підтримування співвідношення тиску палива і повітря відповідно до режимної карти. Такий спосіб є недостатньо ефективним, він не дозволяє здійснювати облік зміни температури та вологості повітря, теплотворної здатності та температури газу, а

також низки інших зовнішніх факторів. У зв'язку з цим, при складанні режимних карт допускають наявність значного надлишку повітря, щоб не допустити виникнення хімічного недопалу. У результаті, в деяких режимах, кількість повітря перевищує оптимальне значення у 1,5–2 рази, що збільшує витрату електроенергії на дугтя і призводить до необхідності нагрівання надлишково повітря, що подається, тобто до додаткової витрати палива на цьому етапі.

### **6.1.1 Методи контролю якості спалювання палива**

Основним методом контролю якості спалювання палива на даний момент є газоаналізатори. Автоматичні системи оптимізації співвідношення «паливо–повітря» побудовані з використанням стаціонарних газоаналізаторів, що поділяються на газоаналізатори кисню та вуглекислого газу [4].

Газоаналізатори кисню мають наступні недоліки:

- концентрація кисню в димових газах залежить не лише від інтенсивності дугтя, але і від інших умов експлуатації (неконтрольоване підсмоктування повітря, зміна характеристик пальників, неідентичність пальників у багатопальникових котлах, зміна теплотворної здатності та виду палива, коливання вологості повітря), що у свою чергу знижує ефективність роботи системи з регулюванням за величиною вмісту кисню;

- обмежене поширення контролерів, що мають стійкі (надійні) алгоритми роботи з газоаналізаторами (багато з розроблених алгоритмів регулювання не враховують перехідні процеси при зміні потужності).

Вивчення процесу горіння показує, що при нестачі кисню проявляється різке підвищення концентрації СО. Тому система регулювання процесу горіння, основана на вимірюванні концентрації СО, буде мати більш високу чутливість до зміни характеристик горіння.

Регулювання, в цьому випадку, зводиться до підтримування режиму на грані хімічного недопалу, не допускаючи при цьому значної перевитрати палива. Однак будь-які типи газоаналізаторів мають недоліки. Основні з них:

- інерційність процесу регулювання;
- висока вартість систем контролю на основі контролю складу димових газів;
- складність в обслуговуванні.

Крім контролю якості спалювання палива, у котлах використовуються датчики наявності полум'я, які виходячи з різних властивостей полум'я, визначають, чи відбувається горіння палива [5].

Вони обмежені функціонально, але є безінерційними, що є дуже важливим фактором. Тому використання цих методів не лише як індикаторів полум'я, але і для контролю якості спалювання палива є перспективним напрямом дослідження.

Головні труднощі, що перешкоджають надійному вирішенню завдання контролю полум'я, полягають у тому, що властивості контрольованого полум'я можуть суттєво змінюватися залежно від низки факторів.

Тому до індикаторів полум'я висуваються насамперед такі вимоги як: висока надійність і швидкодія, селективність, зручність в експлуатації.

Методи контролю полум'я при спалюванні в топках котлів газу та рідкого палива можна розділити на: прямого та непрямого контролю.

Прямі методи ґрунтовані на вимірюванні параметрів, що безпосередньо характеризують фізико-хімічні властивості полум'я та навколишнього середовища. До таких методів відносяться ультразвуковий, термометричний, іонізаційний і, найчастіше застосовувані, оптичні.

До методів непрямого контролю горіння палива можна віднести контроль над розрідженням у топці, відносно тиску палива в трубопроводі, що подається, відносно тиску або його перепадом перед пальником і контроль над наявністю постійного джерела запалення.

### *Іонізаційні методи контролю*

Іонізаційний метод контролю ґрунтований на електричних процесах, що виникають у полум'ї. До таких процесів можна віднести:

- здатність полум'я проводити струм;
- випрямляти змінний струм і збуджувати в електродах, поміщених у полум'я, власну ЕДС;
- періодичну пульсацію електричних коливань у полум'ї.

Всі вони обумовлюються ступенем іонізації полум'я.

Пристрої безпеки, ґрунтовані на цьому методі, мають перевагу, яка полягає у тому, що вони практично безінерційні, тому що при загасанні контрольованого полум'я іонізаційні процеси припиняються, і це призводить до миттєвого відключення подачі газу в пальники котлоагрегатів.

До недоліків методу слід віднести наступні явища: у процесі експлуатації на електродах утворюється окалина – коксові відкладання, що призводить до неправильних відключень.

Метод вимагає твердої стабілізації до координат полум'я, що не завжди можливо, особливо при нестационарних теплових навантаженнях. Надійність роботи і термін служби електродів знижується при переведенні на рідке паливо, що пов'язана у свою чергу з відкладанням на електродах. Метод іонізаційної індикації можна рекомендувати для контролю полум'я пальників зі стабільним полум'ям або при наявності полум'я запального пальника.

### *Методи контролю, засновані на електропровідності полум'я*

Як відомо, у результаті хімічних реакцій горіння полум'я іонізується і стає провідником електричного струму. Ця властивість полум'я покладена в основу роботи багатьох систем захисної автоматики горіння. Опір факела пальника коливається в межах від одиниць до сотень МОм і залежить, в основному, від складу суміші, що подається в пальник, а також площі електрода.

Істотним недоліком, яке обмежує широке застосування пристроїв, що реагують на зміни електропровідності полум'я, є зміна опору ізоляції датчика в процесі експлуатації. Відкладання кіптяви на електродах призводить до

зменшення опору ізоляції датчика до величини опору полум'я а, отже, виходу з ладу всього пристрою.

#### *Термоелектричний метод контролю*

Пристрій, оснований на термоелектричному методі контролю, складається, як правило, з датчика (термопари) і електромагнітного клапана. Термопара поміщена у зоні горіння запального пальника котла, а електромагнітний клапан – на газопроводі, яким подається газ у запальний пальник.

Поширення одержав пристрій термоелектричного контролю. Він застосовується в опалювальних котлах, газових опалювальних печах і ємностях водонагрівачів.

При загасанні полум'я пальника температура термопари знижується настільки, що порушується нею термо-ЕДС буде недостатня для утримання якоря електромагнітного клапана у відкритому положенні, у результаті чого клапан перекриває доступ газу до пальника.

До переваг методу слід віднести насамперед простоту реалізації, а до недоліків – значну інерційність (15–40 с).

#### *Оптичні методи контролю полум'я*

Відомо, що полум'я газових і мазутних пальників є джерелом випромінювання у діапазоні до 1000 мкм довжини хвилі, тобто полум'я випромінює у діапазоні ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного спектрів полум'я.

*Індикація за інфрачервоним спектром полум'я.* За цим методом чутливий елемент реагує на випромінювання факела в області теплового випромінювання, тобто в діапазоні від 0,7 мкм і більш. У якості чутливого елемента в основному використовуються фоторезистори і фототранзистори.

При наявності полум'я опір фоторезистора падає до десятків кОм. Змінюється співвідношення опорів, що задають потенціал напруги на керуючому електроді, що приводить у свою чергу до включення або відключення реле.

Недоліком схеми є відсутність самоконтролю, тому що при короткому замиканні на лінії зв'язку, що з'єднує фотоелемент з підсилювачем, на сітку лампи буде подане змішання незалежно від наявності факела. Реле також залишиться під струмом і при втраті емісії катода або перегоранні нитки розжарення лампи.

*Метод контролю, що використовує електричну пульсацію полум'я.* До основних переваг оптичних методів слід віднести простоту реалізації. Однак необхідно відмітити, що прилади, принцип роботи яких оснований лише на виявленні інфрачервоного або видимого спектра випромінювання полум'я, мають низьку надійність, оскільки в цьому ж спектрі перебуває і випромінювання розпечених предметів (елементів топок).

Разом з тим для будь-якого факела, незалежно від виду палива, що спалюється, і типу пальникового пристрою, характерним є пульсація процесів,

що супроводжують горіння. До таких процесів відносяться температура полум'я, тиск у камері згорання, інтенсивність випромінювання та іонізації факела полум'я. Частота та амплітуда пульсацій залежать від швидкості витікання газоповітряної суміші з пальника і умов перемішування газу з повітрям.

Виділяючи змінну складову інтенсивності випромінювання полум'я, можна з більшою вірогідністю дати висновок про його джерела.

Прилади контролю полум'я цього типу, що працюють на змінній складовій електричного сигналу, дуже чутливі до перешкод, частота коливань яких близька до частоти пульсацій факела. Внаслідок цього, при установці таких приладів потрібно екранування вхідних ланцюгів підсилювача і лінії зв'язку, що з'єднує датчик з приладом. Крім того, у процесі експлуатації вічко, у якому установлений фотодатчик, забруднюється – покривається сажею, що вимагає додаткового обслуговування.

*Індикація згідно ультрафіолетового спектру полум'я.* При контролі за ультрафіолетовим (УФ) спектром чутливий елемент реагує на випромінювання у діапазоні довжин хвиль 0,19–0,3 мкм.

Метод контролю полум'я за УФ-випромінюванням сьогодні витиснув інші методи насамперед завдяки селективним властивостям індикаторів реагувати лише на УФ-спектр і не реагувати на розпечені предмети.

Однак існуючому індикатору УФ-випромінювання властивий і недолік. При старінні індикатор здійснює індикацію полум'я при його відсутності. У зв'язку із цим пристрій контролю з індикатором УФ-випромінювання повинний забезпечувати самоконтроль індикатора з метою забезпечення безпеки.

Аналіз недоліків наведених методів дозволяє виділити спосіб контролю полум'я, заснований на використанні ефекту іонізації, тому що в цьому випадку датчик безпосередньо контактує з полум'ям і відповідно, забезпечує надійну і майже миттєву інформацію про якість згорання палива.

### **6.1.2 Іонізація в зоні горіння вуглеводневих палив**

За останні роки з'явилося багато робіт з визначення концентрації іонів у полум'ї при введенні до горючої суміші легкоіонізованих присадок для підвищення електропровідності продуктів згорання. Даних, про іонізацію в полум'ї без присадок дуже мало. Обмежене число робіт не дозволяє легко ідентифікувати позитивні іони у зоні горіння. Що стосується носіїв негативних зарядів, то встановлено, що ними є вільні електрони.

Експериментальний матеріал [6] з дослідження іонізації полум'я недостатній для того, щоб судити про величину концентрації іонів у різних зонах полум'я, особливо тому, що більшість робіт із цього питання виконані на низькотемпературних полум'ї [7, 8]. Однак на підставі здійснених досліджень можна зробити низку важливих висновків. Насамперед ряд авторів відзначає, що в полум'ї при горінні вуглеводневого палива концентрація іонів набагато перевищує рівноважну термічну іонізацію, причому розбіжність може досягати величини декількох порядків. Хоча в зоні реакції не можна очікувати

рівномірного розподілу енергії, що виділяється, за різними можливими формами, тобто рівноважного стану, все-таки неможливо пояснити тільки відсутністю рівноваги величини концентрації іонів, рівної  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>, замість рівноважного значення  $10^6$  см<sup>-3</sup>. Крім того, аномально висока концентрація іонів властива лише вуглеводневим паливам і відсутня, наприклад, у полум'ї Н<sub>2</sub> або СО, причому для СН<sub>4</sub> відзначена розбіжність проявляється меншою мірою.

Механізм утворення іонів зручно досліджувати, застосовуючи спеціальні прямокутні пальники, що утворюють плоске полум'я при знижених тисках. Процес горіння в полум'ї такого типу перебігає стабільно, без помітних коливань, що дуже важливо як для спектроскопічних досліджень, так і для вимірювання струму електропровідності.

Основна частина робіт з дослідження іонізації присвячена полум'ям попереднього перемішування палива і окиснювача, оскільки в таких полум'ях найбільш вивчена хімічна кінетика реакцій горіння. Пізнати механізм утворення іонів можна, лише дослідивши реакційну зону, розміри якої досить малі (порядку часток мм).

Однією з низки значних робіт з дослідження іонізації полум'я є експерименти [9], здійснені на сферичній бомбі із центральним запалюванням і пристосуваннями для фотореєстрації полум'я та оптичному записі тиску. Паливом слугував пропан або водень у суміші з повітрям. У цих дослідах було поставлено завдання з'ясування зв'язки між температурою та іонізацією, одержання даних про величину концентрації іонів, розміри зони реакції та часу реакції ламінарного полум'я.

Виводи, до яких прийшли автори, зводяться до наступного:

1. Іонізаційний струм різко зростає, потім знижується при проходженні через іонізаційний проміжок зони горіння. Оскільки температура газу за зоною горіння безупинно підвищується, зроблений висновок про нетермічну природу іонізації в зоні полум'я, про її зв'язок з хімічним процесом перетворень.

2. У випадку горіння пропану іонізаційний струм полум'я помітно убуває згідно міри віддалення від точки запалювання. Що стосується температури полум'я, то вона безупинно зростає у разі віддалення від точки запалювання.

3. На основі розрахунків температури з урахуванням різних видів дисоціації були обчислені значення іонізаційного струму згідно рівняння Саха, для пропано-повітряного полум'я. Зіставлення розрахункових значень із експериментальними показало, що останні на кілька порядків більше значення рівноважного термодинамічного струму. Відношення  $i_{\text{он}}/i_p$  становить  $10^2$ – $10^7$ .

4. Турбулентний характер згоряння позначається в специфічних пульсаціях кривої іонізаційного струму, що різко відрізняють її від відповідної кривої ламінарного полум'я.

5. Аномально висока іонізація у фронті полум'я відкриває принципову можливість виділення у факелі зони, де здійснюються хімічні перетворення, тобто виділення властиво зоні горіння.

Аналогічний висновок про нерівноважність іонізації в полум'ї отриманий авторами [10, 11], які розглянули іонізацію та температуру по довжині плоского пропано-повітряного полум'я.

Таким чином, аналіз способів контролю полум'я дозволив виявити, що іонізація є одним з перспективних напрямів розробки методу контролю полум'я.

Виконаний аналіз дослідження іонізації показав, що іонізація полум'я дійсно залежить від співвідношення паливо-повітря та може використовуватися для контролю якості спалювання палива. Але відсутні достовірні дані з найкращих умов виконання заміру іонізації палива, що потребує подальших досліджень.

## **6.2 Термодинамічний і кінетичний аналіз процесу іоноутворення у результаті спалювання основних горючих сполук**

Для обґрунтованого цілеспрямованого дослідження процесу іоноутворення є доцільним попередньо оцінити розрахунковими методами вплив співвідношення окиснювач/паливо на процес іоноутворення та визначити основні іони, що супроводжують процес горіння.

У сучасній термодинаміці існує значна кількість методів розрахунків рівноваги хімічних реакцій. З більш двох десятків методів розрахунків рівноваги перевірку часом витримали лише два точні (константний і метод розрахунків рівноважного складу з умов екстремальності характеристичних термодинамічних функцій), два наближені (ентропійний і графічний методи).

Поряд з перевагами кожний із цих методів має низку властивих йому недоліків, що обмежують застосування методу або ускладнюють швидке та легке одержання достовірних кінцевих результатів.

Для аналізу процесів, що перебігають у високотемпературних потоках теплоносіїв, використовується в основному два методи класичної термодинаміки: константний і метод екстремуму ентропії [12]. Для попереднього аналізу переважно використовують другий метод, який не вимагає обчислення констант рівноваги, а рівняння хімічної рівноваги мають одноманітний і симетричний вигляд, що дозволяє вирішувати систему рівнянь за допомогою ЕОМ.

Метод екстремуму ентропії полягає у відшуванні рівноважного складу системи з умови екстремальності характеристичних функцій. Розрахунки виконувалися за допомогою програми АСТРА4, розробленої в МДТУ ім. Баумана.

Термодинамічний аналіз виконувався для основних палив (метан, етан, пропан, бутан і водень) та при різних співвідношеннях паливо/окиснювач у діапазоні  $\alpha = 0,8-1,15$ .

На рис. 6.1 наведена залежність рівноважного складу метану від співвідношення паливо/повітря. Порівняння графіків для граничних вуглеводнів дозволяє зробити висновок, що характер зміни та порядок іонів має

однаковий характер. Отже, висновки, отримані для обраного нами в якості досліджуваного палива – метану, надалі можна легко поширити на інші вуглеводні. До того ж важливим висновком з отриманого графіка є те, що екстремум утворення іонів спостерігається при оптимальному співвідношенні паливо/повітря, що свідчить про можливість, використовувати ефект іоноутворення для визначення якості згоряння палива.

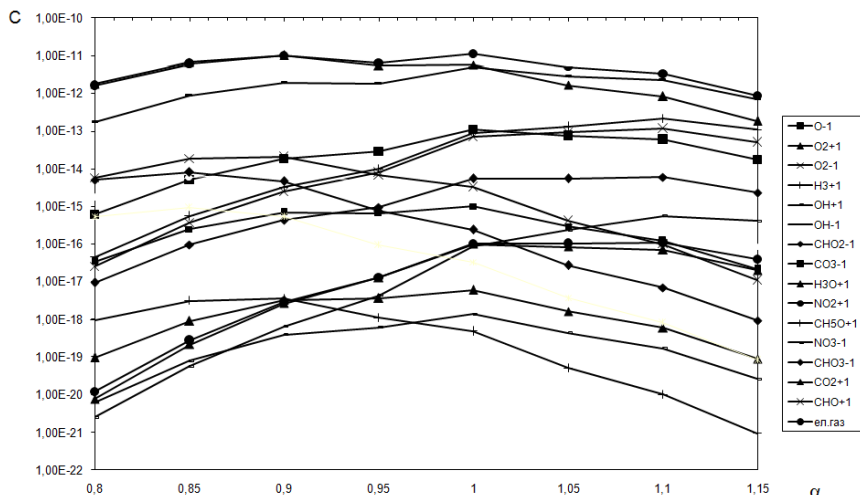


Рисунок 6.1 – Залежність концентрації іонів залежно від співвідношення паливо/повітря для метану

На основі отриманої залежності можна виділити основні іони, які утворюються в процесі спалювання вуглеводневого палива, і подальші дослідження виконувати лише для них, відкинувши інші як такі, що мало впливають на процес.

Хімічні процеси в полум'ї моделюються докладно за допомогою набору елементарних реакцій. Ці реакції – на відміну від глобальних реакцій – допускаються для перебігу в газовій фазі на молекулярному рівні. Усі реакції вважаються оборотними. Інтенсивність усіх зворотних реакцій обчислюється із інтенсивностей прямих за допомогою термодинамічних констант рівноваги. Деякі реакції двічі з'являються в механізмі реакції, внаслідок сильного протиріччя поведінці Ареніуса. У цьому випадку кінцевою кінетичною інтенсивністю є сума обох кінетичних інтенсивностей, дотримуючись закону експресій Ареніуса.

Загальний механізм реакції може складатися із сотні видів і тисячі реакцій. Інформація про поведінку цього ланцюгу реакцій може бути отримана для конкретного випадку за допомогою аналізу інтенсивності реакції. Інтенсивність реакції залежить вибору параметрів системи, таких як температура, тиск і склад суміші.



На рис. 6.2 наведена залежність основних складових процесу горіння метану:  $\text{CH}_4$ , повітря,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$ . На рис. 6.3 показана зміна концентрацій нітрогеновмісних сполук. Як видно із залежності, у процесі горіння утворюються різні нітрогеновмісні сполуки, які мають шкідливий вплив на навколишнє середовище. Однак, крім стійких сполук  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ , інші утворюються лише в процесі інтенсивної реакції горіння, після чого розкладаються.

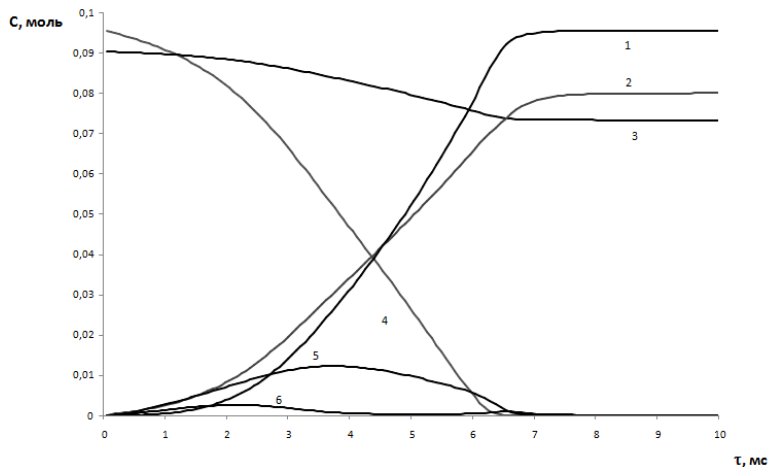


Рисунок 6.2 – Зміна концентрацій основних елементів при горінні метану:  
1 –  $\text{CO}_2$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 – повітря; 4 –  $\text{CH}_4$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 –  $\text{CO}$

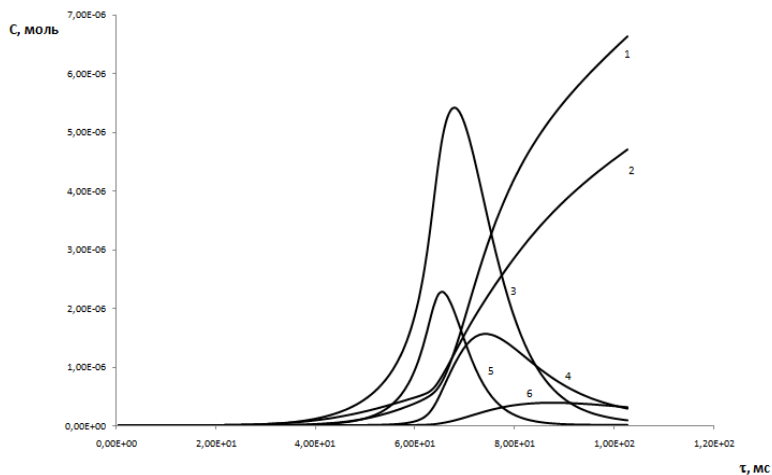


Рисунок 6.3 – Зміна концентрацій основних нітрогеновмісних сполук при горінні метану: 1 –  $\text{NO}$ ; 2 –  $\text{NO}_2$ ; 3 –  $\text{HNCO}$ ; 4 –  $\text{NH}_3$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{NO}$ ; 6 –  $\text{HCN}$

Аналіз процесу іоноутворення знову підтверджує, що кількість утворення іонів і співвідношення паливо/повітря тісно взаємозалежне, і використання ефекту іонізації для контролю якості згоряння вуглеводневого палива має сенс. Термодинамічний аналіз процесу горіння вуглеводневих палив дозволив виявити основні електрони та основні іони, які в іонізації відіграють основну роль:  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_5\text{O}^+$ ,  $\text{CHO}_2^-$ ,  $\text{CHO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{O}^-$ . Інші іони утворюються в незначних кількостях і ними можна знехтувати.

Основною іонізуючою речовиною є електрони, і через те, що їх максимальна рівноважна концентрація ( $1,11 \cdot 10^{-11}\%$ ) спостерігається при співвідношенні паливо/окиснювач, рівному 1, отже можна зробити висновок, що значення іонізації при спалюванні палива можна використовувати для визначення оптимальної якості згоряння палива. Розрахунки кінетики процесу горіння метану показали, що виділення іонів залежить не від температури процесу горіння, а від інтенсивності окиснення палива й саме максимум швидкості окиснення є показником максимальної концентрації іонів [13].

### 6.3 Дослідження іонізації факела

Аналіз літературних даних іонізаційної теорії горіння [6, 14–17] дозволяє виділити наступні основні положення:

1. Початок процесу горіння характеризується масовим рухливих заряджених часток – електронів і утворенням електронного вітру.

2. Усі речовини та елементи, що беруть участь у горінні мають різні потенціали іонізації та витрати енергії з виходу електронів.

3. Причини, що викликають іонізацію за рахунок: випромінювання; зіткнення молекул реагуючих речовин; «бомбардування» нейтральних молекул електронами; фотоіонізації.

4. Процес іонізації перебігає з поглинанням енергії.

Із цієї теорії на практиці в сучасних пальникових пристроях використовується лише перший пункт, тобто іонізаційні датчики слугують як засіб контролю наявності полум'я, хоча можна припустити, що їх можна використовувати для потреб керування (оптимізації) процесів горіння.

#### 6.3.1 Методи діагностики плазми полум'я

Для експериментальної діагностики холодної плазми користуються методом зондів, запропонованим Ленгмюром, і розробленим пізніше методом подвійного зонда [6]. Сутність їх зводиться до того, що в досліджувану точку плазми вводять металевий зонд і знімають вольт-амперну характеристику зонда, тобто одержують залежність струму, що надходить на зонд, від прикладеної до зонда напруги. З отриманої таким чином характеристики у результаті відповідного її оброблення можна визначити такі параметри плазми, наприклад, електричного розряду, як концентрацію електронів і електронну температуру. Однак теорія електричного (ленгмюровського) зонда застосовується обмежено. Зокрема, при високій густині плазми, тобто у

випадку, коли довжини вільного пробігу електронів і іонів дуже малі, теорія Ленгмюра незастосовна. Проте зондові методи, особливо подвійні зонди, широко застосовуються в дослідженнях структури полум'я, при визначенні концентрації заряджених часток, хоча концентрацію електронів у цьому випадку не можна одержати так просто, як це впливає з теорії зондів Ленгмюра.

*Одиночний електричний зонд.* Одиночний електричний зонд у деяких випадках застосовують для визначення концентрації електронів у фронті горіння полум'я в основному при зниженому тиску. Можливість створення зонда досить малого розміру робить його придатним для вивчення тонкої структури полум'я. Зонд, виготовлений звичайно із дроту діаметром близько 1 мм, вводять у полум'я, а між зондом і пальниковим пристроєм або сіткою, розташованою в зоні продуктів згоряння, додається постійна різниця потенціалів. Якщо у деякому інтервалі міняти напругу на зонд (у тому числі і полярність), то сила струму в ланцюзі зонда буде відповідним чином змінюватись. Величина сили струму в ланцюзі зонда є мірою іонізації полум'я.

Якщо до зонда прикладений високий негативний потенціал, то на зонд будуть надходити лише позитивні іони. Зі зменшенням негативного потенціалу зонда на нього буде надходити вся зростаюча кількість найбільш швидких електронів. При деякому негативному потенціалі зонда різниця іонного та електронного струмів дорівнює нулю. При переході в область позитивного потенціалу та збільшенні потенціалу зонд буде збирати електрони; відбудеться наростання електронного струму.

*Подвійний електричний зонд.* Подвійний зонд являє собою деяку ізольовану систему, що полягає із двох взаємно ізольованих електродів звичайно однакового розміру, що перебувають у контакті з полум'ям. Найчастіше розташовують електроди паралельно на деякій відстані один від іншого, хоча може бути інакше, наприклад, зустрічне розташування електродів [18].

Ефективна поверхня електрода визначається його геометрією, а також наявністю шару ізоляції та його довжиною. Так, циліндричний зонд може бути ізольований, крім кінцевої, робочої частини, кварцовою трубкою. Робочою частиною датчика може слугувати торцева поверхня дроту, ділянка циліндричної поверхні, кульова або плоска поверхня. Вибір відстані між електродами повинен визначатися двома вимогами:

- для більшої точності вимірів концентрації електронів необхідна можливо більша відстань, оскільки у разі малих зазорів буде проявлятися вплив, що обурює, зонди на плазму в області між зондами;
- для одержання локальної концентрації електронів величина зазору повинна бути мінімальною.

Електроди подвійного зонда є елементами електричного ланцюга, що включає джерело постійної напруги та чутливий прилад для реєстрації струму, таким чином, на електроди накладається деяка різниця потенціалів. Якщо

електроди перебувають у контакті з газами, що не проводять струм, то прилад відзначить відсутність струму в ланцюзі подвійного зонда.

В експериментальній практиці застосовуються різноманітні конструкції датчиків і вимірювальних систем для дослідження іонізації в полум'ї. Розглянемо деякі з них.

На рис. 6.4 показаний датчик, розроблений Кузьміним зі співробітниками [19]. Датчик представляє систему, що складається із центрального стрижня 1 і зовнішньої трубки 3, ізолюваних жаростійким матеріалом 2. Стрижень і трубка виконані з жароміцного металу. Відводи від центрального електрода та зовнішньої трубки укладено в клемну коробку 4. Термостійкість матеріалів датчика дозволяє виконувати вимірювання у факелі за порівняно короткий час (не більш 2–5 с).

Для тривалої безперервної роботи авторами [20] сконструйований датчик для вимірювання інтегральної іонізації, тобто для оцінювання іонізації у значному обсязі факела (рис. 6.5).

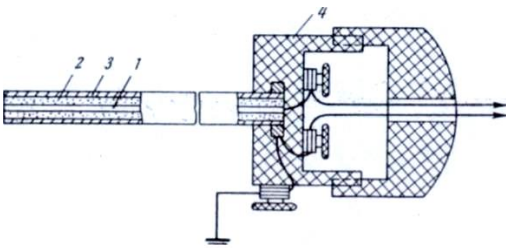


Рисунок 6.4 – Конструкція іонного датчика ЛПІ

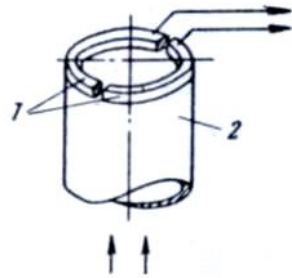


Рисунок 6.5 – Датчик інтегральної іонізації

У цій системі чутливий елемент датчика винесений в устя пальника. Електродами слугують два ізолювані металеві півкільця 1, розміщені на торці пальника 2. Між електродами розташоване сопло пальника, через яке газовий палаючий потік вводиться в піч. Завдяки такій конструкції датчик не порушує аеродинаміку потоку й електроди не зазнають впливу надмірних теплових потоків. Датчик дозволяє судити про якісний розподіл заряджених часток в обсязі факела в цілому або в якійсь його значній частині й може бути використаний у порівняльних експериментах.

Також використовуються двозондові датчики. Конструкція іонізаційного датчика зображена на рис. 6.6. Розташування електродів паралельне. Електроди виконані із платиного дроту діаметром 0,3 мм і оплавлені на кінці у вигляді кулі діаметром 0,8 мм. Укладені електроди у кварцові капіляри із внутрішнім діаметром 0,5 мм. Газовий проміжок становить 1,2 мм.

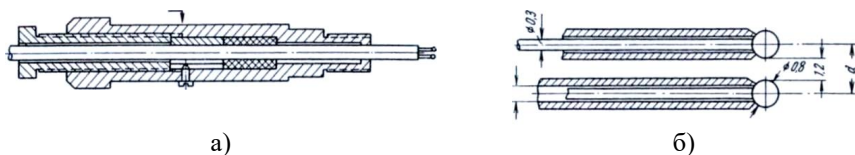


Рисунок 6.6 – Схема іонізаційного датчика конструкції Аравіна:  
а – загальний вигляд; б – схема кінцевої частини.

Принцип переміщення датчика під час виміру струму провідності (так званий простріл полум'я) покладений в основу робіт автора [21]. Схема подвійного зонда показана на рис. 6.7. Електроди укладені у двоканальну керамічну соломку, на яку надіта металева захисна трубка для надання твердості конструкції. Робочі кінці електродів виступають із соломки на 2 мм. Струм провідності забезпечується обсягом іонізованого газу в зазорі між виступаючими кінцями електродів.

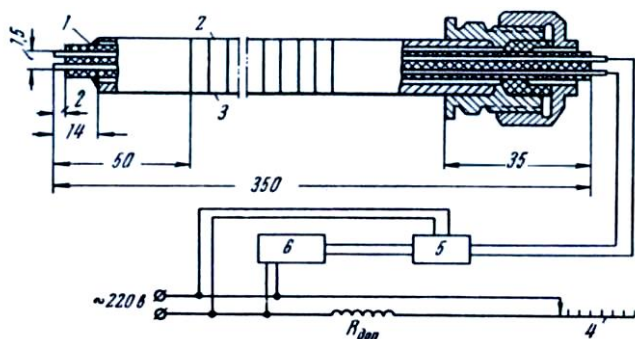


Рисунок 6.7 – Схема подвійного зонда: 1 – ущільнювач; 2 – датчик;  
3 – кільцеві rischi; 4 – відмітчик шляху; 5 – підсилювач; 6 – МПО-2.

Розміри подібного датчика занадто великі для дослідження тонкої структури полум'я, наприклад, фронту горіння ламінарного полум'я. Для цієї мети необхідна більш мініатюрна система. Подвійний зонд являє собою двоканальну соломку (кераміку 1) із вставленими усередину сталевими провідниками — електродами 2, які стикаються з іонами газу лише своїми торцевими поверхнями.

У літературних джерелах немає чітких рекомендацій з приводу найкращої конструкції електрода для виконання вимірів у паливоспалюючих агрегатах. Тому необхідно провести лабораторні випробування з метою виявлення оптимальних умов виконання таких досліджень.

### 6.3.2. Дослідження факторів, що впливають на ступінь іонізації

У процесі спалювання палива у факелі утворюються заряджені частки. Їх концентрація залежить від різних факторів. Для дослідження можливості

використання іонізації як показника якості спалювання палива, необхідно вивчити вплив таких факторів: співвідношення паливо-окиснювач, діаметра та конструкції електродів, точок відбору інформації.

Для лабораторних досліджень процесу іонізації факела був розроблений експериментальний зразок пристрою. Пристрій складається з газового блоку з пальниковим пристроєм, у полум'я якого поміщений електрод зонду і електронного блоку, що здійснює контроль концентрації заряджених часток і перетворення сигналу у форму, зручну для реєстрації.

На рис. 6.8 наведена схема установки для вивчення провідності полум'я.

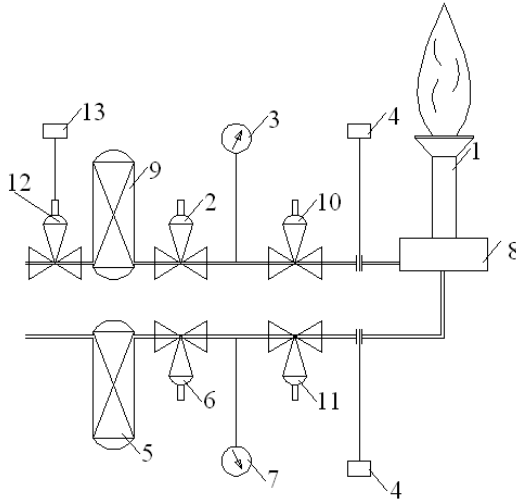


Рисунок 6.8 – Схема установки для вивчення провідності полум'я:

- 1 – пальник; 2 – регулювальний клапан газу; 3 – манометр; 4 – ротаметр;
- 5 – фільтр; 6 – регулювальний клапан повітря; 7 – манометр; 8 – змішувальна камера; 9 – фільтр; 10, 11 – вентиль; 12, 13 – клапан електромагнітний

Газовий блок забезпечує підготовку газової суміші та подачу її до пальникового пристрою. На вхід блока подається газ. Газ очищається від твердих часток за допомогою фільтра тонкого очищення і потім подається на редуктор, за допомогою якого знижується до необхідного тиску, який контролюється манометром. За допомогою ротаметра здійснюється контроль величини витрати газу, що подається в пальник. Повітря подається іншою магістраллю. Воно також очищається від твердих часток за допомогою фільтра тонкого очищення, подається на редуктор і за допомогою ротаметра 8 здійснюється контроль величини його витрати. Електронний блок здійснює вимірювання ступені електропровідності полум'я і перетворення її у форму, зручну для реєстрації.

При розробленні до електронного блоку висуваються наступні основні технічні вимоги: так як джерело електричного потенціалу є малопотужним і генерує незначний за величиною потенціал, то пристрій контролю не повинний виявляти впливу на вимірювану величину. Тобто вхідний опір його повинен бути значно більше внутрішнього опору джерела. Експериментальні дослідження дозволили визначити електричний опір полум'я контрольного пальника, який склав приблизно  $56 \cdot 10^6$  Ом, з чого випливає, що вхідний опір електронного пристрою повинен бути у кілька разів більше цієї величини, що є досить складним завданням.

Крім того, значення величини потенціалу повинне бути перетворене у форму та величину, зручну для контролю і реєстрації. Лабораторні дослідження показали, що контроль концентрації заряджених часток у полум'ї шляхом вимірювання електричного потенціалу є в цьому випадку недоцільним. Найбільш прийнятним є вимірювання величини сили струму, створюваного додатковим джерелом напруги постійної різниці потенціалів, прикладеної між електродом-зондом і корпусом пальника. У зв'язку з вищевикладеним була запропонована та реалізована схема електронного пристрою.

Вибір діаметра електрода для дослідження іонізації полум'я визначався на підставі вимірювання провідності полум'я одноелектродним зондом. Через те, що струм, який протікає через полум'я малий, то він визначався за спаданням напруги на опорі 3 МОм вольтметром, що має внутрішній опір 10 МОм. Схема приєднання приладів наведена на рис. 6.9. При цьому позитивний потенціал подавався на корпус пальника. Спалювання палива здійснювалось без примусового подавання окиснювача. У якості зонда використовувалися електроди з нержавіючої сталі.

Для кожного дослідження здійснювалось п'ять вимірювань в однакових точках при однакових умовах, після чого був виконаний розрахунок середнього значення струму та похибки. Так як максимальна похибка не перевищує 2%, значення експериментів можна вважати задовільними.

Аналіз отриманих результатів показує, що залежність струму, який протікає, через полум'я факела від прикладеної напруги є лінійною і кут нахилу вольтамперної характеристики полум'я не залежить від діаметра електрода. Однак при постійній прикладеній напрузі зі збільшенням діаметра електрода зонда струм зростає у зв'язку зі збільшенням площі поверхні зонда. У зв'язку із цим надалі бажано використовувати електрод з максимально великим діаметром, що не вносить збурювань у полум'я.

Вплив точок відбору інформації визначався за допомогою одно- та двоелектродного зондів з електродами з нержавіючої сталі. Схема приєднання приладів наведена на рис. 6.10. Форми випробовуваних електродів наведені на рис. 6.11. Можна зробити висновок, що при збільшенні відстані між електродами струм зменшується.

Визначення зміни провідності по висоті полум'я факела проводилося одноелектродним зондом різної форми (рис. 6.11 а та в). При цьому

здійснювалась зміна полярності. Аналіз отриманих даних дозволяє зробити наступні висновки:

а) на відстані, більшій половини видимого полум'я, провідність по висоті полум'я практично не змінюється;

б) при зміні полярності струм збільшується у кілька разів, що очевидно має зв'язок з напрямком руху іонізованого газу та підтверджує висновок про те, що основними носіями заряду є електрони.

в) форма електрода впливає на ступінь збільшення провідності.

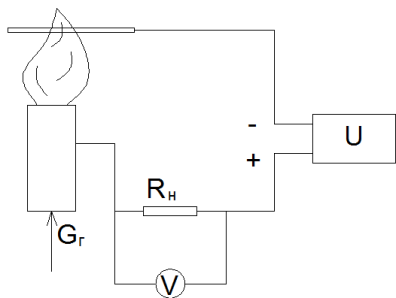


Рисунок 6.9 – Схема вимірювання провідності полум'я одноелектродним зондом

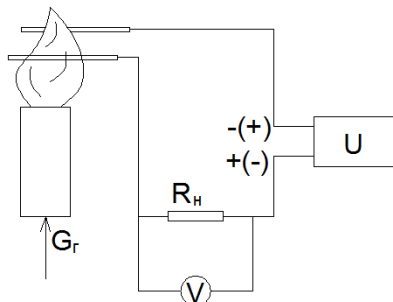


Рисунок 6.10 – Схема вимірювання ступеня іонізації полум'я зондами різної конструкції

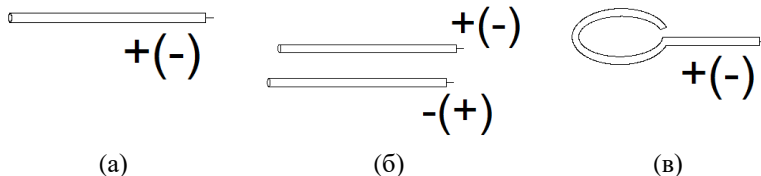


Рисунок 6.11 – Конструкції зондів: а – одноелектродний простий зонд; б – двоелектродний зонд; в – одноелектродний зонд.

Також був виконаний вимір ЕДС по висоті факела для одноелектродного зонда. Отже, що для одержання стабільних значень струму, що проходить через полум'я, необхідно використовувати одноелектродний простий зонд і встановлювати його на осі полум'я на відстані до половини видимого факела.

З літературних джерел [22–25] відомо, що при спалюванні палива іонізаційні процеси в полум'ї проявляються з різним ступенем залежно від інтенсивності перебігу реакції горіння, яка у свою чергу залежить від кількості окиснювача в зоні горіння палива. У зв'язку із цим було виконане оцінювання впливу співвідношення газ–повітря на ступінь іонізації полум'я.

При здійсненні досліджень виконувалася зміна співвідношення газ–повітря і контроль ступеня іонізації полум'я шляхом вимірювання його ЕДС. Аналіз



результатів показав наявність максимуму ступеня іонізації полум'я при досягненні співвідношення паливо-повітря близького 1. Ці результати дозволяють припустити можливість контролю якості спалювання палива на підставі провідності.

Порівняння даних провідності та температури факела від коефіцієнта витрати повітря дозволяє зробити висновок, що перший метод дає більш точну характеристику процесу горіння палива і є досить перспективним для безперервного контролю якості згорання палива в енергетичних установках.

Дослідження впливу діаметра та конструкції електродів на показання іонізації полум'я показали, що для одержання стабільних значень струму, що проходить через полум'я, необхідно використовувати одноелектродний простий зонд.

Дослідження впливу точок відбору інформації показали, що найкращим місцем вимірювання іонного струму полум'я є вісь полум'я на відстані до половини видимого факела.

Дослідження залежності ступеня іонізації полум'я від співвідношення газ-повітря показали, що максимальний вихідний сигнал пристрою контролю ступеня іонізації полум'я відповідає оптимальному коефіцієнту витрати повітря, що забезпечує повне спалювання палива з мінімальним надлишком повітря. Отже, максимальна ступінь іонізації полум'я, відповідна до максимуму вихідного сигналу пристрою є критерієм оптимального спалювання палива.

Результати проведених досліджень можуть бути використані при створенні систем контролю та автоматичного керування оптимальним спалюванням газоподібного палива в нагрівальних агрегатах [26].

#### **6.4 Промислові дослідження якості спалювання палива**

Як показали теоретичні та експериментальні дослідження, максимальне значення іонного струму спостерігається у зоні окиснення максимальної кількості палива. За цією ознакою факел умовно можна розділити на три зони: зону початку горіння, зону максимального горіння та зону догорання. Для одержання максимального значення ЕДС основний датчик необхідно розмістити у зоні максимального горіння. При цьому він повинен бути одноелектродним.

Для підтвердження результатів лабораторних випробувань, були здійснені дослідження впливу співвідношення паливо-окиснювач на ступінь іонізації палива на існуючих агрегатах.

Дослідження здійснювалися в опалювальній котельні, де встановлено 5 водогрійних котлоагрегатів, з них: 2 котлоагрегати типу ПТВМ-30М і 3 – типу ТВГ-8М (загальною теплопродуктивністю 110,4 МВт), і допоміжне устаткування. Подача повітря до топки котлів здійснюється індивідуальними вентиляторами, а видалення продуктів згорання – індивідуальними димососами.

При проведеному дослідженні здійснювалася зміна співвідношення паливо-повітря та виконувалося контролювання ступеня іонізації полум'я шляхом виміру його ЕДС. При цьому фіксувалися значення витрати повітря, газу та здійснювався відбір газового середовища з котла для хімічного аналізування його складу. Використовувався зонд із жароміцної високолегованої сталі 10X23N18. Для аналізу газів використовувався газоаналізатор Testo 325 M. Прилад вимірює всі необхідні параметри: O<sub>2</sub>, CO, тягу/тиск і температуру в газозоді, температуру навколишнього повітря, здійснює розрахунок CO<sub>2</sub>, ККД, лямбди, втрат тепла. У якості вторинного приладу використовувався заводський цифровий мультиметр марки APPA501.

В експериментах спостерігалися деякі зміни показань іонізаційного датчика через коливання тиску газу і повітря на пальник при одному і самому положенні дроселів їх подачі.

Для серії дослідів отримані дані, зведені до табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Зведена таблиця результату вимірювання

Витрата газу, м <sup>3</sup> /год	3810,3	4114,9	4424,5	4730
Навантаження котла	76	82	89	95
Коефіцієнт витрати повітря розрахунковий (згідно диму)	1,17	1,17	1,17	1,15
Коефіцієнт витрати повітря згідно приладу	1,09	1,12	1,13	1,13
Склад продуктів горіння:				
– вуглекислий газ CO <sub>2</sub> , %;	9,9	9,9	9,9	10,1
– кисень O <sub>2</sub> , %;	3,4	3,4	3,4	3,0
– оксид Карбону, %;	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001
– нітроген N <sub>2</sub> , %;	86,7	86,7	86,7	86,9
– оксиди нітрогену NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup> .	193	211	240	245
Максимальний вихідний сигнал датчика, В	107,6	109,3	110,4	111,9

Аналіз даних табл. 6.2 підтверджує зроблений раніше висновок, що максимум вихідного сигналу датчика спостерігається при оптимальному співвідношенні витрат газу та повітря, близькому до 1, з незначними коливаннями. Дещо знижене розрахункове значення оптимального коефіцієнта витрати повітря (згідно приладу) при більш низьких витратах можна пояснити похибками приладів, що контролюють витрати газу та повітря в цьому діапазоні вимірювання. Зі здійснених випробувань можна зробити висновок, що метод забезпечує ефективний контроль якості спалювання палива і дозволяє оптимізувати процес горіння у широкому діапазоні зміни теплової потужності агрегату.

#### **6.4.1 Контроль якості спалювання палива за допомогою двох іонізаційних датчиків**

Для здійснення контролю якості згорання палива одного іонізаційного датчика недостатньо, тому що він лише сигналізує, чи є процес спалювання

оптимальним, однак не характеризує режим неоптимального горіння – нестача або надлишок оксиднозача. Тому використовується два іонізаційні датчики. Основний іонізаційний датчик розташовується у зоні максимального горіння та характеризує наявність оптимального режиму горіння. Додатковий датчик розташовується в зоні початку горіння палива і забезпечує інформацію про режим неоптимального горіння – нестачу або надлишок оксиднозача.

На рис. 6.12 показана схема системи для реалізації запропонованого способу контролю спалювання палива. Система містить топку котла 1, пристрій для подавання повітря 2, пристрій для подавання палива 3. Для підведення електричного живлення до електродів іонізаційного датчика 5 і виводу величин, що заміряються, іонного струму на прилади, що реєструють, слугує блок живлення і вимірювання 6. У іонізаційному датчику 5 елементи вимірювання величини іонного струму 4 і 7 розташовані відповідно, у зоні запалення і зоні вигорання. Згідно приладів блоку живлення і вимірювання на щит керування надаються дані про те, чи є режим горіння оптимальним і як необхідно проводити регулювання для його досягнення.

Виведення інформації здійснюється за рахунок внутрішнього оброблення сигналів з датчиків. При співвідношенні величин струму, коли іонний струм зони вигорання вище струму зони запалення і забезпечується максимум іонного струму в зоні вигорання, процес спалювання палива перебігає при оптимальних умовах, тобто забезпечується оптимальне співвідношення паливо/повітря. При величині іонного струму у зоні запалення більшій, ніж у зоні вигорання спостерігається надлишок оксиднозача, що призводить до зниження ефективності використання палива і збільшення виходу оксидів нітрогену, тому що на початку первинної зони створюється об'єм з підвищеною температурою, що і визначає утворення  $\text{NO}_x$ . Для забезпечення необхідного співвідношення величин іонного струму згідно зон факела полум'я виконують зниження витрат повітря. При величині іонного струму у зоні вигорання більшій, ніж у зоні запалення, але при не забезпеченні максимуму іонного струму у зоні вигорання створюються умови для збільшення концентрації незгорілих вуглеводнів  $\text{CH}_4$  і оксиди Карбону  $\text{CO}$ , у продуктах згорання, тому що паливо не встигає повністю згоріти в об'ємі топки. Для забезпечення необхідного співвідношення величин іонного струму виконують зниження витрати палива.

Переваги даного методу:

- миттєва передача інформації про якість горіння на пульт контролю;
- мінімальні витрати на установку та експлуатацію;

Недоліки:

- необхідність установки датчиків у певних зонах горіння.

Для описаного методу був розроблений прилад, що забезпечує приймання, оброблення, видачу, порівняння сигналів з датчиків, а також сигналізування про режим процесу горіння. Схематичний зовнішній вигляд приладу наведений на рис. 6.13.

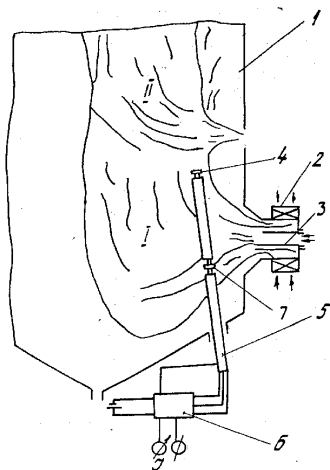


Рисунок 6.12 – Схема системи для реалізації запропонованого способу контролю спалювання палива №1: 1 – топка котла; 2 – пристрій для подавання повітря; 3 – пристрій для подавання палива; 4, 7 – елементи для вимірювання величини іонного струму; 5 – іонізаційний датчик; 6 – блок живлення і вимірювання

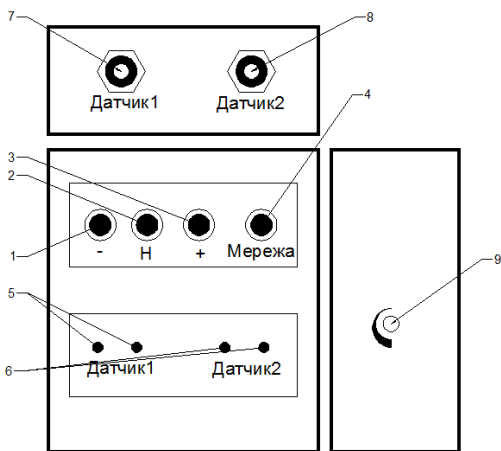


Рисунок 6.13 – Описання розробленого приладу №1: 1 – сигнальна лампочка недопалу; 2 – сигнальна лампочка нормального горіння; 3 – сигнальна лампочка перевитрати; 4 – лампочка мережі; 5 – клеми для підключення вимірювального приладу до виводів першого іонізаційного датчика; 6 – клеми для підключення вимірювального приладу до виводів другого іонізаційного датчика; 7 – рознімач для підключення до приладу першого іонізаційного датчика; 8 – рознімач для підключення до приладу другого іонізаційного датчика; 9 – рукоятка попереднього налаштування приладу

Технічні характеристики приладу наведені в табл. 6.3. Функціональна схема пристрою зображена на рис. 6.14. У якості датчиків використовуються два іонізаційні датчики, конструкція яких наведена на рис. 6.15.

Наведена методика була випробувана на котлоагрегаті ПТВМ–30М.

Здійснені експериментальні дослідження на реальних агрегатах підтвердили, що застосування запропонованого способу контролю і керування спалюванням палива дозволяє забезпечити мінімальна витрата вуглеводневого палива для одержання необхідної теплової потужності агрегата.

Таблиця 6.3 – Технічні характеристики розробленого приладу

Довжина лінії датчик-прилад:	
З іонізаційним датчиком, не більш	100 м
Живлення:	
Змінний струм	~220 В
Постійний струм	24 В
Температура навколишнього середовища	-40...+60 °С
Чутливість на частоті 15 Гц при посиленні, не гірше:	
Регулятор-Max	0,5 мВ
Регулятор-min	2,0 мВ
Габаритні розміри: ширина, висота, товщина, мм	160 x 180 x 50
Маса сигналізатора	0,6 кг

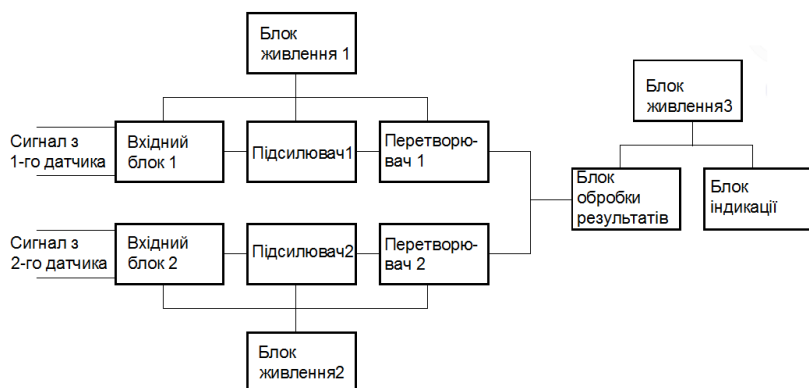


Рисунок 6.14 – Функціональна схема розробленого приладу №1

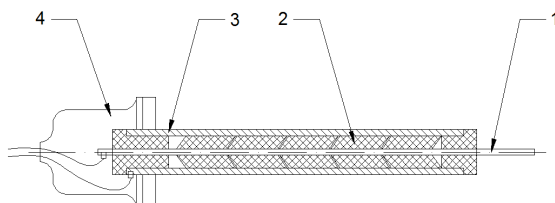


Рисунок 6.15 – Конструкція іонізаційного датчика:

1 – електрод; 2 – керамічна ізоляція; 3 – екранна труба; 4 – ковпачок

#### 6.4.2 Контроль якості спалювання палива за допомогою іонізаційного та фотодатчика

Головний недолік попереднього способу полягає у тому, що необхідно визначати зони горіння палива, а це можливо не для всіх котлів. Тому запропонований ще один метод, що передбачає розташування іонізаційного

датчику біля устя пальника. І хоча при цьому значення іонного струму менше, ніж у зоні горіння, однак також спостерігається екстремум при оптимальному співвідношенні паливо/оксиднювач. При цьому додатково використовується фотодатчик для характеристики режиму нестачі або надлишку оксиднювача.

На рис. 6.16 показана схема системи для реалізації запропонованого методу контролю і керування процесом спалювання палива.

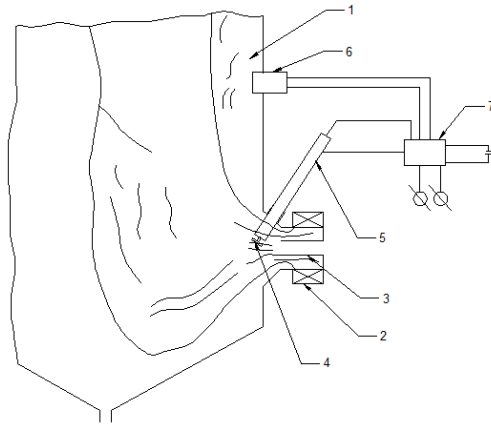


Рисунок 6.16 – Схема системи для реалізації запропонованого способу контролю спалювання палива №2: 1 – топка котла; 2 – пристрій для подавання повітря; 3 – пристрій для подавання палива; 4 – елемент для вимірювання величини іонного струму; 5 – іонізаційний датчик; 6 – оптичний датчик; 7 – блок живлення і вимірювання

При запуску топки у зоні елемента вимірювання 4 є полум'я, яке замикає електричне коло системи контролю спалювання палива. Реєстрація появи іонного струму в цій зоні свідчить про виникнення факела полум'я у топці. Через деякий час, обумовлений турбулентною швидкістю поширення фронту полум'я, полум'я з'являється у зоні елемента фотодатчика 6 у зоні вигорання. Завдяки приладам блоку живлення і вимірювання операторові надаються дані про величину іонного струму в зонах запалювання та величина випромінювання з фотодатчика. При співвідношенні величин струму, коли іонний струм зони запалювання дорівнює максимуму іонного струму, процес спалювання палива перебігає при оптимальних умовах, тобто забезпечується оптимальне співвідношення паливо/повітря.

У разі величині іонного струму у зоні запалювання меншій, ніж максимальна, спостерігається неефективна робота обладнання. За допомогою порівняння значення випромінювання з фотодатчика з оптимальним значенням випромінювання для цього агрегату, визначається, що установка працює у режимі нестачі оксиднювача, або його надлишку.

У разі величині випромінювання більшій, ніж оптимальна, спостерігається надлишок окиснювача, що призводить до зниження ефективності використання палива і збільшення виходу оксидів нітрогену, тому що на початку первинної зони створюється об'єм з високим рівнем температури, що і визначає утворення  $\text{NO}_x$ . Для забезпечення необхідного співвідношення величин іонного струму згідно зона факела полум'я виконують зниження витрати повітря.

Здійснені експериментальні дослідження підтвердили, що застосування пропонованого способу контролю і керування спалювання палива дозволяє забезпечити мінімальну витрату вуглеводного палива для одержання необхідної теплової потужності агрегату.

Переваги даного методу:

- миттєва передача інформації про якість горіння на пульт контролю;
- мінімальні витрати на установку і експлуатацію;
- датчик встановлюється у конкретнім місці – біля устя пальника;

Недоліки:

– необхідність використання фотодатчика, який не дає стовідсоткової точності визначення якості спалювання.

Для описаного методу був розроблений прилад, що забезпечує приймання, оброблення, видачу, порівняння сигналів з датчиків, а також сигналізування про режим процесу горіння. Схематичний опис приладу наведений на рис. 6.17.

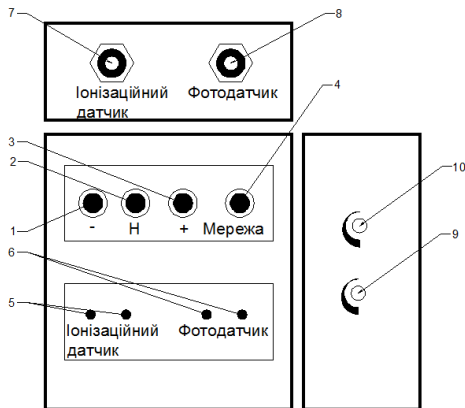


Рисунок 6.17 – Описання розробленого приладу №2: 1 – сигнальна лампочка недопалу; 2 – сигнальна лампочка нормального горіння; 3 – сигнальна лампочка перевитрати; 4 – лампочка мережі; 5 – клеми для підключення вимірювального приладу до виводів іонізаційного датчика; 6 – клеми для підключення вимірювального приладу до фотодатчика; 7 – рознімач для підключення до приладу іонізаційного датчика; 8 – рознімач для підключення до приладу фотодатчика; 9,10 – рукоятки попереднього налаштування відповідно іонізаційного та фотодатчика

Технічні характеристики приладу аналогічні наведеним у табл. 6.3. Функціональна схема пристрою наведена на рис. 6.18. У дослідженнях використовувався фотодатчик низькочастотний ФДЧ. Дана методика була випробувана на котлоагрегаті ПТВМ-30М.

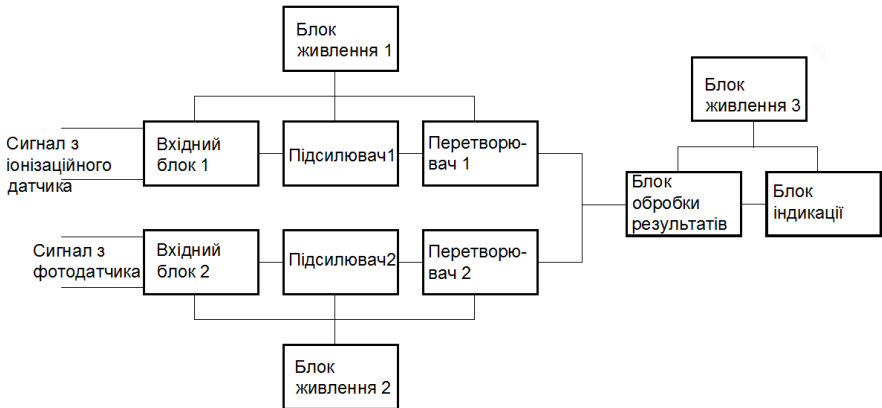


Рисунок 6.18 – Функціональна схема розробленого приладу №2

Таким чином, опираючись на теоретичні та експериментальні дослідження були здійснені дослідження на реальних агрегатах. Результати показали, що дійсно максимум ступеня іонізації спостерігається у зоні максимального горіння палива при оптимальнім співвідношенні паливо/окиснювач. Запропонований спосіб контролю якості згоряння палива оснований на контролі іонізаційного струму в зонах максимального горіння палива і контролі випромінювання за допомогою фотодатчика та виведенні інформації про якість згоряння на підставі обробки цих величин.

Отже, беручи до уваги, що під час роботи джерел енергії присутні такі фактори шкідливого впливу на навколишнє середовища як: використання атмосферного кисню та викидання продуктів повного спалювання; теплові викиди; шум, необхідно здійснювати контроль над процесами згоряння палива. Крім зазначеного слід мати на увазі, що старе обладнання має значні похибки в роботі та не обладнане сучасними апаратами для вловлювання викидів до атмосфери. Тому, здійснена робота вирішує ряд питань за рахунок контролю над надлишковим використанням палива (природного газу):

- зменшення викидів до атмосфери, адже на 1000 тон використаного природного газу припадає 1,18 тон  $\text{CO}_2$  та 3,52 тон  $\text{NO}_2$  викидів;
- зниження використання цінного природного ресурсу, а отже і економічних витрат на придбання палива, що у свою чергу може відобразитись на вартості отриманого теплоносія;
- зниження екологічного податку, що безпосередньо залежить від об'єму шкідливих викидів до атмосфери;



Вкладення на впровадження запропонованих датчиків мінімальні і не потребують перебудови котелен безпосередньо зараз, їх модернізація може здійснюватися поступово згідно державного плану. Програми та заходи зі зменшення шкідливих викидів при спалюванні палива не є збитковими. Оскільки забруднення повітря погіршує стан здоров'я людей, їх продуктивність праці, знижує продуктивність та плодovitість худоби та птиці, отруєє рослини, особливо фруктови, пришвидшує корозію металевих поверхонь в 10–20 разів [27].

## 6.5 Література

1. Енергетична незалежність України – міф чи реальність. – Спосіб доступу URL: <https://news.finance.ua/ua/news/-/391866/energetychna-nezalezhnist-ukrayiny-mif-chy-realnist>

2. Куманев С.А. Управление процессом сжигания природного газа в котельных агрегатах / Куманев С.А., Василенко И.А. // Доповідь Міжнародної науково-практичної конференції «Техніка та технологія захисту навколишнього середовища» Мінськ, 26-27 жовтня 2011 р. – с. 54-57.

3. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ // Пер. с англ. Г. Л. Агафонова. Под ред. П.А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.

4. Ксандопуло Г.И. Химия газофазного горения / Г.И. Ксандопуло, В.В. Дубинин. – М: Химия, 1987. – 235 с.

5. Ковшов В.Д. Автоматизация технологических процессов: Учебное пособие / В.Д. Ковшов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1994. – 132 с.

6. Степанов Е.М. Ионизация в пламени и электрическое поле / Е.М. Степанов, Б.Г. Дьячков. – М.: Изд-во «Металлургия», 1968. – 312 с.

7. Калькотт Г. Процессы образования ионов в пламенах // ВРТ, 1958. – № 4(44). – 78 с.

8. Кринберг И.А. К теории столба электрической дуги горящей в условиях естественной конвекции / И.А. Кринберг // ЖТФ 1964. – т.34. – вып. № 5. – С. 888–895.

9. Голубовский Ю.Б. Исследование положительного столба в неоне при повышенных давлениях / Ю.Б. Голубов, А.К. Зінченко, Ю.М. Коган – ЖТФ. – 1977. – т. 47. – С. 1478–1485.

10. Calcote H. F., King I. R. Studies of ionization in flames by means of Langmuir probes // 5 th Symposium (Int.) on Combustion, N. J. – 1955. – P. 423.

11. Солохин Э.Л. Исследование распространения и стабилизации пламени за корытообразными стабилизаторами / Э.Л. Солохин // Стабилизация пламени и развитие процесса сгорания в турбулентном потоке. – М.: Оборонгиз, 1961. – С. 48–74.

12. Синярев Г. Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов. – М.: Наука. – 1982. – 261 с.
13. Kumanev S.A. The results of calculation of kinetic model of burning natural gas by methods of mathematical modeling / Kumanev S.A., Vasilenko I.A. // Material of the eight International research and practice conference, 15-17 december 2012 (Scientific journal «Aspect»). – Donetsk. – С. 12-14.
14. Теория топочных процессов / Под ред. Г. Ф. Кнорре, И. И. Палеева. М.: Энергия, 1966. – 348 с.
15. Энгель А. Ионизированные газы / А. Энгель – М.: Физматгиз, 1959. – 332 с.
16. Диммок Т. Электрические свойства ионизированных пламен / сб: Магнитогидродинамический метод преобразования энергии / под ред. В. А. Попова. – М.: Физматгиз, 1963. – 233 с.
17. Глинков М.А. Топливо-энергетические затраты на производство металлургической продукции и к.п.д. сталеплавильных процессов / М.А. Глинков, Г.М. Глинков // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1977. – № 7. – с. 168.
18. Франк-Каменецкий Д.А. Плазма – четвертое состояние вещества / Д.А. Франк-Каменецкий. – Госатомиздат, 1963 –160 с.
19. Кузьмин М.А. Расчет и конструирование безынерционных печей / М.А. Кузьмин. – М.: Машгиз, 1961. – 224 с.
20. Глинков М.А., Дьячков Б.Г. О связи ионизации с тепловыделением при факельном сжигании метаносодержащего газа / М.А. Глинков, Б.Г. Дьячков // Известия вузов. Черная металлургия. – № 11. – 1962. – С. 181– 87.
21. Михайлов А.И. и др. Рабочий процесс и расчет камер сгорания гнтрогенурбинных двигателей / А.И. Михайлов // Труды МАИ. – Вып. 106. – Оборонгиз, 1959. – 286 с.
22. Ботова В.И. К вопросу о связи распределения электрического потенциала и атомов водорода в углеводородных пламенах / В.И. Ботова, Н.Д. Щербаков, Б.С. Фиалков // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т.16. –№3. – С. 137–138.
23. Ботова В.И. Распределение перекисных радикалов в атмосферных пропановоздушных пламенах / В.И. Ботова, Б.С. Фиалков // Журнал физической химии. 1982. – Т.56. – №7. – С. 1791–1793.
24. Ботова В.И. Распределение атомарного водорода в углеводородных пламенах и его связь с электронно-ионными явлениями / В.И. Ботова, Б.С. Фиалков // ЖФХ. – 1980. – Т. 54. – № 12. – С. 3071–3074.
25. Фиалков Б.С. Исследование электрофизических процессов при самовоспламенении газов и паров органических веществ / Б.С. Фиалков, Ю.Н. Шебеко, В.С. Муравлев, А.Б. Ильин // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – Вып. 3. – С. 535–539.

26. Куманев С.А. Экспериментальное исследование эффекта ионизации при сжигании природного газа / Куманев С.А., Бульчев В.В., Василенко И.А. // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №1. – С.185-187.

27. Екологічні аспекти використання деревних паливних ресурсів. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://bio.ukrbio.com/ua/articles/3589/>

## РОЗДІЛ 7

### РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО ПРОФІЛАКТИЧНИХ ЗАХОДІВ, СПРЯМОВАНИХ НА ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ В ГАЛУЗІ ПІДГОТОВКИ МЕТАЛУРГІЙНОЇ СИРОВИНИ

Металургійне виробництво України є не лише найбільш енергоємною галуззю промисловості, але і галуззю, що значно впливає на екологічну ситуацію у місцях скупчення підприємств чорної металургії. Зокрема, таким районом у Дніпропетровській області є Криворізький залізорудний басейн, в якому знаходяться відразу декілька промислових гігантів – ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», гірничо-збагачувальні комбінати (ПівнГЗК, ПівдГЗК, ЦГЗК, ІнГЗК), ПрАТ «ЄВРАЗ Суша Балка», ПАТ «Кривбасзалізрудком», ПрАТ «КЗГО» та інші.

Перед українськими металургами сьогодні постало важливе завдання, що полягає у зниженні витрати залізорудних матеріалів і палива, від успішного вирішення якого залежить конкурентоспроможність продукції українських спеціалістів на світовому ринку.

Важливу роль у вирішенні даної задачі відіграє питання підвищення якості виробленої сировини для виплавки чавуну. Основними залізорудними матеріалами для доменної плавки на сьогоднішній день є агломерат та окатиші. Ефективність виплавки чавуну нерозривно пов'язана з якістю цих матеріалів. Аналіз металургійних характеристик залізорудних огрудкованих матеріалів, вироблених на вітчизняних підприємствах, та їх порівняння із закордонною сировиною демонструє істотне відставання якості українського огрудкованого матеріалу від аналогічного в США, Японії, країнах ЄС.

З огляду на економічну ситуацію, при якій далеко не всі підприємства чорної металургії України мають можливість будувати нові виробничі потужності з прогресивними технологіями, розробка технологій, що дозволяють підвищувати якість залізорудної сировини без істотних капітальних вкладень, є перспективним напрямом.

Але не менш значну роль відіграє у рішенні цього завдання розробка та впровадження таких технологій, які із виробничим ефектом дозволять отримати і достатній екологічний ефект. В даному розділі наведені результати досліджень автора, виконані на кафедрі металургійних технологій Криворізького металургійного інституту Національної металургійної академії України разом із викладачами та науковими працівниками кафедри, що дозволили розробити та запропонувати новий тип залізорудної сировини – офлюсовані локальні спеки та вдосконалити технологію отримання окатишів із залишковим Карбоном. Впровадження до технології доменної плавки цих залізорудних матеріалів дозволить суттєво збільшити ступінь використання Карбону та мінімізувати шкідливі викиди до атмосфери. Крім того, використання некондиційних видів палива (антрацит) буде спрямоване на зменшення витрат коксового дріб'язку, виробництвом якого займається коксохімічна промисловість, що відрізняється своєю низькою екологічністю.

## 7.1 Вплив металургійних підприємств на стан навколишнього середовища

Металургійне виробництво на сьогодні є одним з найбільш істотних забруднювачів навколишнього середовища. Особливо гостро це питання стоїть в Дніпропетровській області, яка представлена великими металургійними центрами – Криворізьким залізорудним басейном і рядом підприємств в містах Дніпро і Кам'янське [1].

Викиди в атмосферу здійснюються на всіх етапах класичної схеми виробництва готової сталевих продукції: підготовка залізорудної сировини і палива – виробництво чавуну – виплавка сталі – отримання готового металопрокату [2].

Більш того, всі вищеописані етапи тісно взаємопов'язані і певні технологічні операції, які можуть підвищити собівартість продукції, наприклад, при виробництві підготовленої залізорудної сировини, дозволять досягти істотного зниження собівартості чавуну при його виплавці в доменних печах.

Аналогічна ситуація складається і з питаннями екології. Так, використання одних матеріалів, наприклад, менш дефіцитних і вартісних видів твердого палива в процесах підготовки залізорудної сировини дозволить істотно знизити витрату коксу. Дослідження показують, що 1 кг антрациту, закатаний всередину огрудкованого залізорудного матеріалу і збережений в ньому в процесі обпалення, дозволяє заощадити до 3 кг коксу на 1 тону чавуну [3].

Шкідливі речовини, що викидаються в атмосферу (оксиди Карбону, сірки та нітрогену) стають причиною утворення кислотних опадів, що наносять істотну шкоду рослинному і тваринному світу, руйнують технологічні споруди, призводять до виникнення захворювань у людей і тварин [4].

Забруднення навколишнього середовища металургійними виробництвами відбувається через стічні води, в які потрапляють різні хімічні сполуки, що утворюються в процесі виплавки металів. Металургійне виробництво споживає воду у значних кількостях, тому його підприємства завжди споруджують в безпосередній близькості від річок і озер або створюють спеціальні гідротехнічні споруди, в яких вона накопичується [5].

В результаті такого забруднення навколишнього середовища відбувається погіршення здоров'я населення, знижується тривалість життя, збільшується смертність. За існуючими оцінками, 20–50% продуктів харчування містять отрутохімікати, нітрати, важкі метали в концентраціях, небезпечних для здоров'я. У зоні роботи металургійних виробництв забруднені джерела питної води як поверхневі, так і підземні, особливо після випадання кислотних дощів. Фахівці-екологи очікували значне поліпшення екологічної ситуації в районах діяльності металургійних виробництв завдяки конверсії та скорочення обсягів виплавки металів. Однак результати виявилися менш значними, ніж очікувалося, через сильну зношеність обладнання металургійного комплексу і їх очисних споруд. Екологи стали фіксувати масу аварійних викидів в атмосферу і в водойми з металургійних виробництв [6].

Згідно офіційних даних Міністерства екології та природних ресурсів України серед п'яти найбільших забруднювачів повітря країни перші дві позиції за металургійними підприємствами: Арселор Міттал Кривий Ріг (273 тис. тон шкідливих викидів) та ММК ім. Ілліча (178 тис. тон). Три перші позиції за металургійними підприємствами серед головних забруднювачів стічних вод: металургійний комбінат «Азовсталь» (140,7 млн куб. метрів), Дніпровський металургійний комбінат (71,21 млн куб. метрів) та Запоріжсталь (54,3 млн куб. метрів) [7].

Цікаво відзначити, що міжнародне регулювання екологічних питань на серйозному рівні було ініційоване безпосередньо самими підприємствами, а не державою. Зокрема, саме впровадження кодексів екологічної поведінки призвело до створення міжнародного стандарту ISO 14000 [8].

Стандарти екологічного менеджменту почали формуватися в 1990-і роки. Ключовим з них став ISO серії 14000, офіційно визнаний СОТ. Він застосовується всіма сучасними металургійними корпораціями, які працюють на території Європи, США і Канади. Даний стандарт, прийняття якого є добровільним, містить рекомендації щодо підвищення екологічної ефективності діяльності компаній. Цей стандарт відразу набув поширення: на початку 2000-х років уже близько 49 тис. компаній з 118 країн отримали сертифікат ISO 14001. Сьогодні кількість компаній, що працюють згідно ISO 14001 складає більше 100 тисяч. Фактично даний стандарт дозволяв вести діяльність на міжнародному рівні. Хоча ряд дослідників наполягає на тому, що ISO 14000 не має доведеного позитивного ефекту для навколишнього середовища і є додатковим аргументом на користь невикористання більш жорсткого екологічного регулювання [9].

Однак загальною тенденцією останніх років є посилення екологічної політики в розвинених країнах, включаючи США і ЄС. При цьому застосовуються заходи, як правило, однакові як для національних, так і для іноземних компаній.

На відміну від американської моделі для Європи характерна значна регулююча роль держави, яка встановила жорсткі юридичні норми соціальної відповідальності для компаній.

Таким чином, для вирішення екологічних проблем в металургійних центрах необхідне впровадження комплексного підходу: застосування більш жорстких вимог щодо екологічної політики; нових методів контролю; інвестицій та розробки інноваційних виробничих технологій, спрямованих на зниження негативного впливу на довколишнє середовище.

## **7.2 Розробка технології отримання сирих окатишів з ядром із твердого палива**

Введення в доменну піч менш дорогого і дефіцитного твердого палива у складі огрудованого залізородного матеріалу може бути дуже перспективним за умови збереження або підвищення металургійних характеристик цього матеріалу [10].

Безперечною перевагою такого матеріалу є те, що в процесі його термозміцнення він попередньо частково відновлюється зсередини за рахунок газифікації закатаного всередину Карбону твердого палива, а потім, при плавці, відновлюється одночасно з поверхні відновлювальними газами доменної печі з центру куска за рахунок газифікації залишкового Карбону, що прискорює швидкість відновлення всього шматка і, відповідно, підвищує продуктивність доменної печі. Крім того, виключається вплив руйнування шматків вугілля при їх термічному нагріванні на газопроникність стовпа шихтових матеріалів у доменній печі, так як вугілля знаходиться всередині агломерату або окатишів.

Складність технологій отримання огрудкованої залізорудної сировини з залишковим Карбоном полягає в двох аспектах:

- збереженні максимальної кількості незгорілого твердого палива в окислювальній атмосфері при спіканні агломерату та обпалюванні окатишів, а також при їх охолодженні;

- неконтрольованому розвитку високих температур при згоранні твердого палива всередині залізорудного матеріалу, що призводить до його розплавлення та порушення технологічного процесу.

Високотемпературна технологія отримання огрудкованого залізорудного матеріалу з максимальною кількістю всередині нього залишкового Карбону може бути здійснена при неодмінному дотриманні двох основних технологічних умов: ефективного накочування дрібних компонентів шихти на шматочки твердого палива, що є зародками, із забезпеченням необхідної міцності отриманих сирих грудок (окатишів) і мінімального вигорання Карбону цього твердого палива в процесі термічного зміцнення і охолодження огрудкованого матеріалу в газовій атмосфері з різним окислювальним потенціалом. Крім того, швидкість вигорання твердого палива всередині огрудкованого залізорудного матеріалу залежить від його реакційної здатності. Мінімальну реакційну здатність серед вугілля має антрацит, який і рекомендується для заочування всередину залізорудного матеріалу [11]. Оптимальність дотримання зазначених технологічних параметрів виробництва огрудкованого матеріалу з залишковим Карбоном диктується як відносною простотою і технологічністю параметрів її здійснення, так і економічною доцільністю процесу.

Як вже зазначалося вище, неодмінною початковою умовою отримання високоякісного огрудкованого матеріалу із залишковим Карбоном є ефективне накочення і зчеплення дрібних компонентів шихти, як між собою, так і з поверхнею шматочків твердого палива розміром 1,5–10 мм, які виконують роль зародків для утворення міцних грудок (сирих окатишів). Це може бути здійснено за рахунок молекулярних і капілярних сил зчеплення, що розвиваються в трифазному середовищі (тверда, рідка і газоподібна фази) тільки між гідрофільними матеріалами.

Всі компоненти шихти (залізорудний концентрат, флюси і сполучні добавки) у виробництві окатишів є гідрофільними матеріалами. Тверде ж паливо (антрацит) є гідрофобним матеріалом і на ньому практично не

накочуються гідрофільні компоненти шихти. Дослідниками випробовувалися варіанти попереднього покриття шматочки антрациту розміром 3–7 мм сполучною речовиною, бітумом або мазутом із сумішшю певних оксидів (шлак виробництва феромарганцю) для утворення на них гідрофільної поверхні [12–14]. Однак ці заходи істотно ускладнюють технологію виробництва огрудкованого матеріалу, а деякі вносять до його складу порожню породу, що знижує вміст Феруму. В літературі відомі реагенти, що дозволяють підсилювати або змінювати гідрофобність чи гідрофільність поверхні мінералів [15].

Для спрощення і удосконалення технології виробництва та зниження кількості вигорання Карбону всередині окатишів в роботі були проведені наступні експерименти, що показали можливість отримання обпалених окатишів, які відповідають вимогам доменної плавки, з мінімальним ускладненням прийнятого промислового використання технології отримання і термозміцнення сирих окатишів, а також максимальним збереженням залишкового Карбону твердого палива у складі окатишів після його термозміцнення та охолодження.

Дослідження проводилися в лабораторних умовах максимально наближених до промислових. Сирі окатиші отримували в безперервному режимі на чашевому огрудкувачі, а їх термозміцнення здійснювали в обпальовальній чаші розміром 300×300 мм і висотою шару, що спікається, 500 мм (рис. 7.1).

Для використання в окатишах виділявся антрацит крупністю 0–10 мм, що спрощує технологію (не потрібно виділяти три вузьких фракції 0–3 мм, 3–7 мм і +7 мм як в роботах [12–14]) підготовки палива по крупності і дозволяє використовувати паливо крупністю менше 10 мм, не видаляючи фракції 0–3 мм і +7 мм. В цьому випадку частинки розміром 1,5–10 мм виконують роль зародків, а більш дрібні – накочуються на них разом з шихтою.

Виділене паливо оброблялося водним розчином реагента-пластифікатора натрієвого або амонійного лігносульфонату, який є відходом целюлозно-паперової промисловості. Роль цього реагенту зводиться до підвищення гідрофільності поверхні вугільних часток при створенні навколо них гідратної оболонки товщиною не більше  $(15-20) \cdot 10^{-6}$  мм, що сприяє накочуванню на них гідрофільних часток офлюсованої шихти за рахунок молекулярних і капілярних сил зчеплення, з утворенням сирих окатишів необхідного розміру і міцності. Ця технологічна операція для збільшення гідрофільності поверхні часток антрациту в лабораторних умовах здійснювалася одним з двох можливих варіантів наступним чином. У першому варіанті в ємність завантажувалася необхідна маса вугілля і сухого реагенту з необхідною питомою витратою. Потім в ємність заливалася вода, покриваючи вугілля на 30–50 мм, і суміш безперервно перемішувалась протягом 0,5–5,0 хвилин. У другому варіанті попередньо виготовлявся розчин реагенту, концентрація якого розраховувалася, виходячи з необхідного об'єму розчину і питомої витрати реагенту на 1 т антрациту. Потім розчин заливався в ємність з антрацитом за вказаними в



першому варіанті параметрами і безперервно з ним перемішувався. Після цього залишок розчину реагенту випускався з ємності, а отриманий антрацит з гідрофільною поверхнею дозувався в заданому співвідношенні з компонентами (залізородний концентрат, флюс і сполучна добавка) шихти і змішувався в змішувачі [16].

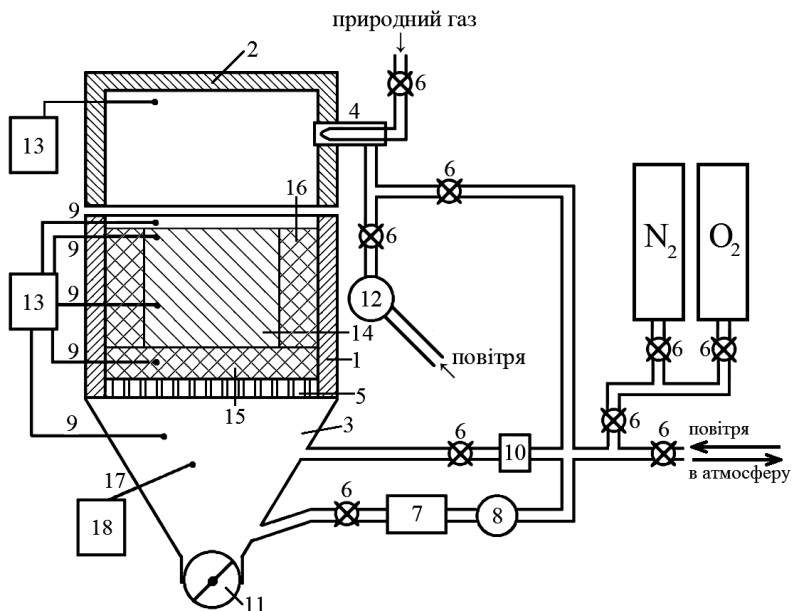


Рисунок 7.1 – Технологічна схема установки для обпалення окатишів:

- 1 – чаша для обпалення окатишів; 2 – горн чаші; 3 – вакуум-камера чаші;
- 4 – палиник для спалювання газу; 5 – колосникова решітка чаші; 6 – запірніа газова арматура; 7 – апарат для тонкої очистки та охолодження відпрацьованого газу, що відсмоктується; 8 – вакуум-насос; 9 – термопари для вимірювання температури; 10 – вентилятор для подачі в вакуум-камеру холодних повітря або відпрацьованих газів; 11 – затвор вакуум-камери для випуску твердих частинок; 12 – вентилятор повітря для палиника;
- 13 – потенціометр для вимірювання температури; 14 – шар окатишів і локальних спеків, що обпалюються; 15 – донна постіль; 16 – бортова постіль;
- 17 – патрубок для відбору газу з вакуум-камери;
- 18 – вимірювач розрідження/тиску в вакуум-камері і газоаналізатор

Змішана з антрацитом шихта дозувалась в огрудкувач в безперервному режимі, де отримували сирі окатиші, в яких шматочки вугілля були зародками, на які накочувалась тонкоподрібнена шихта до отримання сирих окатишів необхідного діаметра, а найдрібніші частки вугілля (0–1,5 мм), які не могли бути зародками, накочувалися спільно з шихтою на зародки і в процесі

термозміцнення окатишів газифікувались до CO і CO<sub>2</sub>, оберігаючи в окислювальній атмосфері Карбон зародків від вигорання.

Здійснені випробування показали [17–19], що після оброблення антрациту розчином реагенту (натрієвого лігносульфонату) при оптимальній його питомій витраті в процесі отримання сирих окатишів в чашевому огрудкувачі при однаковій його продуктивності і при практично однаковій вологості отриманих сирих окатишах, кількість придатної фракції (8–20 мм) в сирих окатишів з закатаним антрацитом становила 92,3–94,1 % (рис. 7.2), а їх характеристики міцності практично були аналогічні сирым окатишам без твердого палива (табл. 7.1: досліди 1 і 6–8) (рис. 7.3, 7.4). При цьому, практично все тверде паливо заковувалось всередині окатишів. При використанні в шихті антрациту, не обробленого лігносульфонатом, в окатиші заковувалось всього 32,8 % шматочків антрациту, а їх характеристики міцності були нижчі (табл. 7.1, дослід 2).

Таблиця 7.1 – Параметри отримання сирих окатишів з закатаним всередину твердим паливом

Показники огрудкування	Варіанти технології							
	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Продуктивність огрудкувача, т/ч	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Крупність антрациту, мм	0	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Реагент	натрієвий лігносульфонат							
Питома витрата реагенту, кг/т антрациту	0	0	1,3	2,4	8,6	12,4	15,1	18,3
Тривалість витримки антрациту з реагентом, хв	0	0	6,4	3,6	5,1	0,5	1,4	4,3
Вміст Карбону в шихті, %	0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Масова доля вологи в сирих окатишах, %	9,1	8,6	8,7	8,5	8,8	8,6	8,5	8,4
Кількість придатного класу (8-20 мм) в сирих окатишах, %	92,4	74,7	83,1	92,3	93,5	92,8	94,1	93,7
Кількість закатаних в окатиші шматочків антрациту, %	0	32,8	68,6	99,4	99,8	100	100	100
Міцність на стиснення сирих окатишів, кг/ок	1,2	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,2	1,2
Міцність на удар сирих окатишів, разів	5,8	4,1	5,2	5,5	5,7	5,6	5,7	5,8

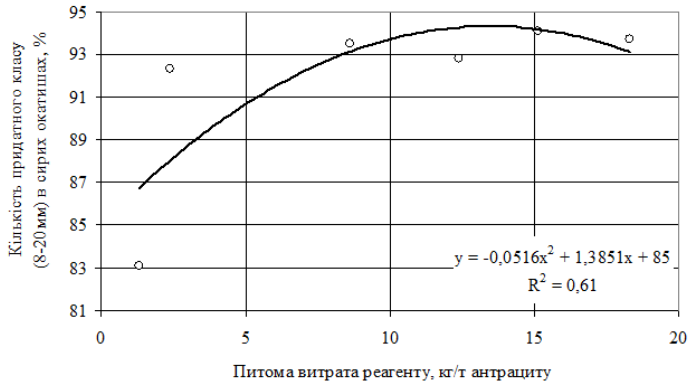


Рисунок 7.2 – Залежність кількості придатної фракції сирих окатишів в залежності від питомої витрати реагенту

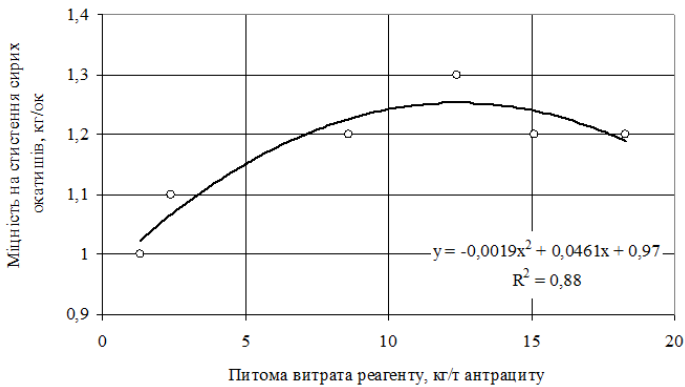


Рисунок 7.3 – Залежність міцності на стиснення сирих окатишів від питомої витрати реагенту

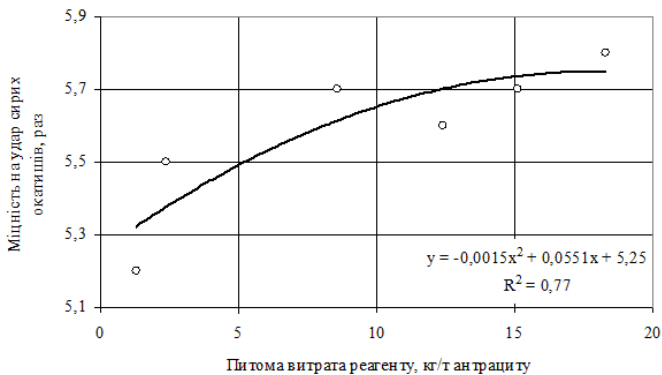


Рисунок 7.4 – Залежність міцності на удар сирих окатишів від питомої витрати реагенту

Варто відзначити, що у якості розчину реагенту можна також використовувати лігносульфонат амонію, дофен, НФУ, вуглелужний реагент, сульфоугмат натрію, сульфомеламін-формальдегід або сульфований нафталін-формальдегід. Виходячи з результатів випробувань, визначено оптимальні значення питомої витрати реагенту для оброблення антрациту, що дозволяє змінити його гідрофобну поверхню на гідрофільну і досягти накопчування шихти на всі його шматочки для отримання сирих окатишів, придатних до подальшого термозміцнення. Це забезпечується питомою витратою лігносульфонату на рівні 2,4–15,1 кг/т сухого вугілля [16].

### **7.3 Розробка технології отримання окатишів зі зниженим утворенням викидів в атмосферу**

Для забезпечення мінімального вигорання Карбону твердого палива, закатаного в окатиші під час їх термозміцнення, крім зменшення часу перебування окатишів у високотемпературних зонах обпалювального агрегату за рахунок збільшення швидкості їх нагрівання і охолодження, випробовувалася можливість зниження вмісту кисню в теплоносії цих зон. Як вже зазначалося вище, використання нейтрального газу (наприклад, нітрогену) пов'язано з суттєвим ускладненням промислової технології, що застосовується, і підвищенням собівартості готового продукту.

Тому, в обпалювальній чаші використовувалися прийоми і розроблені пальники для спалювання газоподібного палива (наприклад, природного газу) із застосуванням забаластованого повітря (зі зниженим вмістом кисню) за рахунок використання газів, що відходять з певних зон конвеєрної обпалювальної машини для отримання магнетитових окатишів, а також схема газопотоків конвеєрної машини для термозміцнення залізорудних окатишів з використанням забаластованого повітря для спалювання природного газу і подальшого їх охолодження [20]. Ця технологія термозміцнення була випробувана при отриманні обпалених окатишів із залишковим Карбоном [21–23].

Сирі окатиші отримували за описаною раніше технологією з наведеними в табл. 7.1 характеристиками, причому крупність антрациту, вміст Карбону, масова частка вологи, кількість закатаного в окатиші палива і кількість придатного класу в сирих окатишах у всіх дослідах були практично однаковими. Шихта і режими одержання сирих окатишів для всіх випробовуваних режимів були постійними (вміст вологи  $8,4 \pm 0,2$  %, кількість придатного класу 8–20 мм становила  $93,1 \pm 0,5$  %, все уведене в шихту тверде паливо було закатане в сирі окатиші). Початковий вміст Карбону твердого палива в сирих окатишах становив  $3,9 \pm 0,3$  % (табл. 7.2) [24].

Термозміцнення окатишів здійснювали в обпалювальній чаші з можливістю подачі частини забаластованого газу зі зниженим вмістом кисню, що відсмоктується з вакуумкамери, відпрацьованого в періоди нагрівання, обпалення і рекуперації, на пальник і охолодження обпалених окатишів (рис.

7.1) [25]. Перед вдуванням газу в дуттєву камеру для охолодження окатишів він охолоджувався водою в рекуператорі.

У проведених випробуваннях, для скорочення часу перебування твердого палива в окислювальній атмосфері при температурах вище температури його займання (при нагріві і охолодженні окатишів), збільшували швидкість нагріву і охолодження окатишів вище 100 °С/хв. Тривалість обпалення при оптимальній максимальній температурі 1300 ± 50 °С, що формує структуру і металургійні характеристики обпалених окатишів, у всіх дослідях не змінювали (6 хвилин) і вона була аналогічна окатишам без закатаного твердого палива. В зоні охолодження використовували відпрацьований і охолоджений газ, що відсмоктувався з вакуумкамери зон підігріву та обпалення, з мінімальним вмістом кисню до 3,8 %.

Випробування показали [26], що при збільшенні швидкості нагрівання окатишів після сушіння до обпалення і при їх охолодженні після обпалення продуктивність установки збільшувалася з 0,87 до 1,67 т/м<sup>2</sup>·год (табл. 7.2).

Зниження вмісту кисню в повітрі для спалювання газу в пальнику при нагріванні і обпаленні з 21,0 % до 9,8–15,1 %, а також при охолодженні обпалених окатишів з 21,0 % до 3,8–7,4 % зменшує ступінь вигорання Карбону при однакових швидкостях з 56,4 до 7,7 %, причому, чим вище швидкість нагрівання і охолодження, тим менший вплив вмісту кисню в забаластованому повітрі на ступінь вигорання Карбону всередині окатишів при їх термозміцненні (рис. 7.5, а, б).

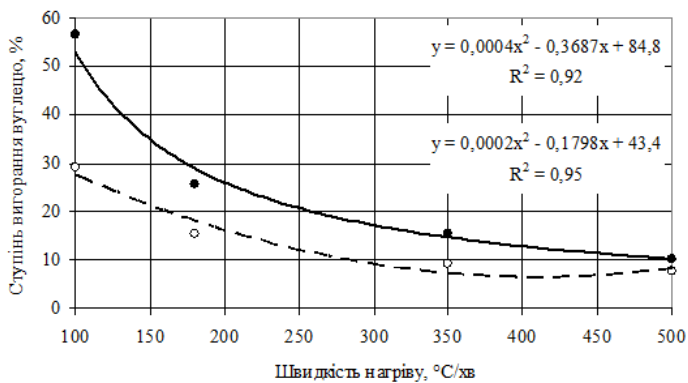
Спостерігається незначне зниження міцності на стиснення (рис. 7.6, а, б), в той час як міцність на удар і стираність обпалених окатишів залишилися незмінними (табл. 7.2).

Таблиця 7.2 – Вплив швидкостей нагрівання і охолодження на характеристики отримання обпалених окатишів із залишковим Карбоном при використанні теплоносія з різним вмістом кисню

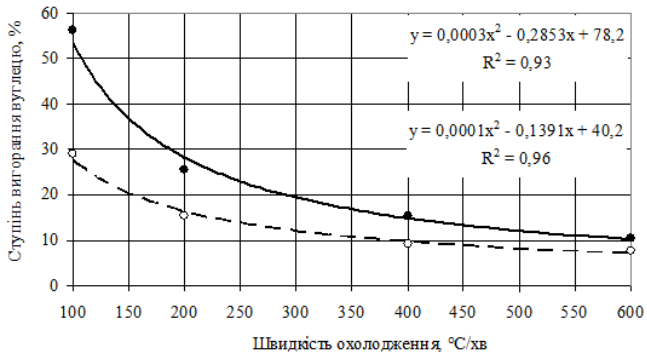
Показники термозміцнення сирих окатишів	Варіанти досліджень							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вміст Карбону в шихті, %	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Крупність антрациту, мм	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Масова доля вологи в сирих окатишах, %	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4
Кількість придатного класу в сирих окатишах, %	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1
Кількість закатаного в окатиші палива, %	100	100	100	100	100	100	100	100
Кількість O <sub>2</sub> у повітрі для горіння, %	21,0	12,3	21,0	15,1	21,0	9,8	21,0	10,9
Швидкість нагрівання висушених окатишів від 300 °С до температури обпалення, °С/хв.	100	100	180	180	350	350	500	500

Продовження табл. 7.2								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура обпалення окатишів, °С	1250–1350	1250–1350	1250–1350	1250–1350	1250–1350	1250–1350	1250–1350	1250–1350
Тривалість обпалення, хв.	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Кількість О <sub>2</sub> в газі для охолодження, %	21,0	3,8	21,0	5,2	21,0	7,4	21,0	6,1
Швидкість охолодження обпалених окатишів, °С/хв.	100	100	200	200	400	400	600	600
Ступінь вигорання Карбону, %	56,4	29,1	25,6	15,4	15,4	9,2	10,3	7,7
Вміст С <sub>зал</sub> в обпалених окатишах, %	1,7	2,8	2,9	3,3	3,3	3,5	3,5	3,6
Тривалість термозміцнення окатишів*, хв.	27,6	27,6	19,3	19,3	12,7	12,7	10,1	10,1
Питома продуктивність обпалювального агрегату, т/м <sup>2</sup> ·год.	0,87	0,87	1,12	1,12	1,47	1,47	1,67	1,67
Міцність на стиснення обпалених окатишів, кг/ок	216	215	210	212	201	208	190	205
Міцність на удар (+5 мм) окатишів, %	96,3	96,4	96,2	95,8	96,5	97,1	96,1	96,7
Стираність (0-0,5 мм) окатишів, %	2,8	2,7	3,0	2,9	2,7	2,6	3,2	2,9
Міцність при відновленні (+5 мм), %	86,3	86,5	92,3	93,5	93,1	93,7	91,4	92,6
Стираність при відновленні (0-0,5 мм), %	6,7	6,3	5,4	5,1	5,2	4,8	5,7	5,1
Ступінь відновлення окатишів, %	84,5	84,7	85,7	86,9	86,2	86,9	87,1	87,9

\* – включає тільки нагрівання, обпалення і охолодження окатишів.

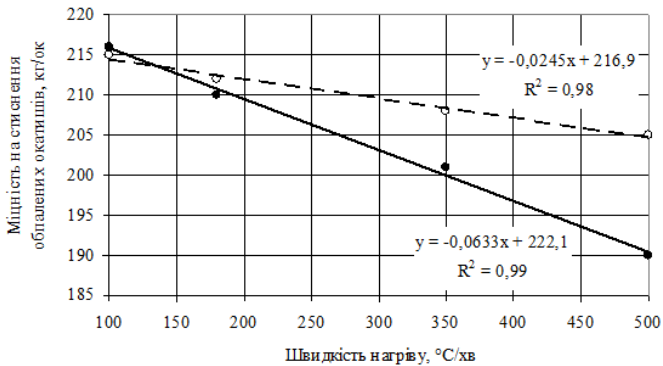


(а)

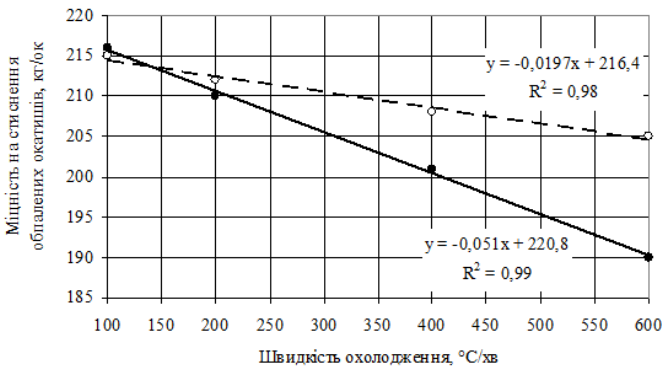


(б)

Рисунок 7.5 – Залежність ступеня вигорання Карбону від швидкостей нагріву (а) і охолодження (б) окатишів; ○ – використання забаластованого повітря, ● – 21% O<sub>2</sub>



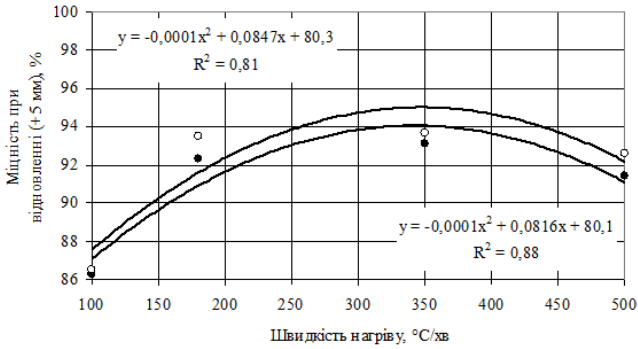
(а)



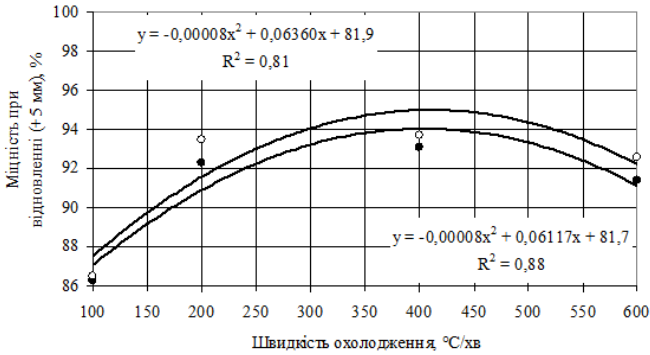
(б)

Рисунок 7.6 – Залежність міцності на стиснення обпалених окатишів від швидкостей нагріву (а) і охолодження (б) окатишів (позначення рис. 7.5)

Одночасно з цим спостерігається підвищення характеристик міцності окатишів в процесі відновлення (рис. 7.7–7.9, а, б).

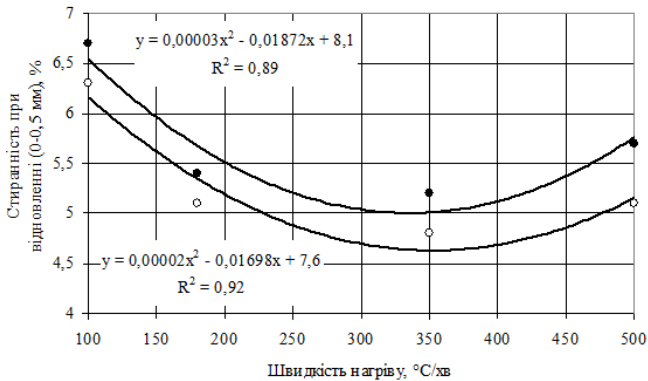


(а)



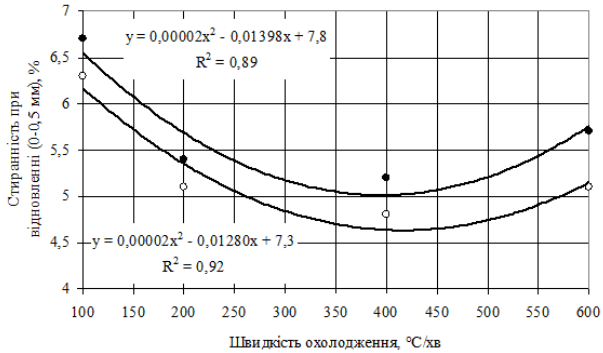
(б)

Рисунок 7.7 – Залежність міцності при відновленні обпалених окатишів від швидкості їх нагріву (а) і охолодження (б) (позначення рис. 7.5)



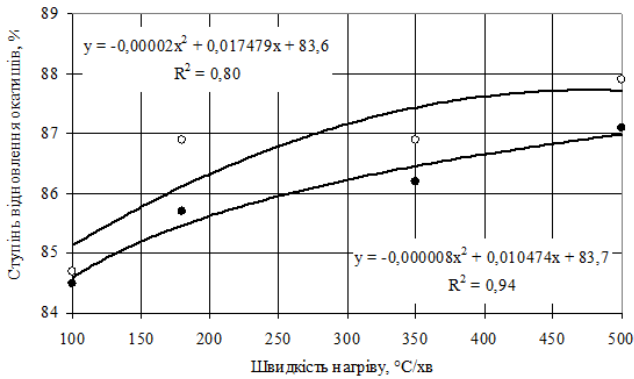
(а)



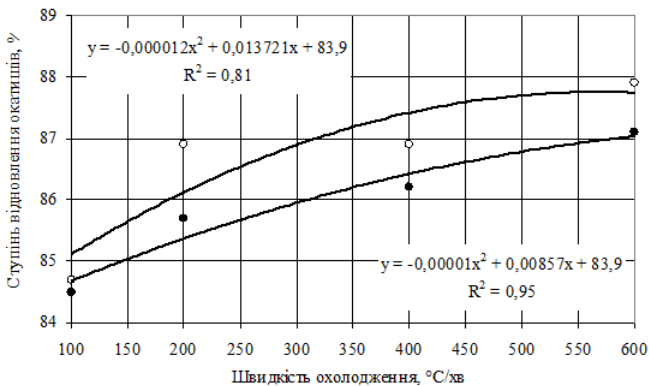


(б)

Рисунок 7.8 – Залежність стираності при відновленні обпалених окатишів від швидкості їх нагріву (а) і охолодження (б) (позначення див. рис. 7.5)



(а)



(б)

Рисунок 7.9 Залежність ступеня відновлення обпалених окатишів від швидкості їх нагріву (а) і охолодження (б) (позначення див. рис. 7.5)

## 7.4 Розробка технології отримання офлюсованого огрудкованого матеріалу із залишковим Карбоном

Впровадження нового типу залізородної сировини, що відповідав би усім вимогам доменної плавки та мав підвищену екологічну ефективність потребує впровадження нових технологічних рішень. Найбільш оптимальним серед існуючих методів зниження шкідливих викидів є розробка такого типу сировини, що дозволить зменшити витрату коксу в якості основного виду твердого палива в умовах доменної плавки. Досягти цього можна за рахунок використання іншого виду палива із відповідним або перевищуючим коефіцієнтом заміни та розробкою нового типу сировини, що об'єднував би найкращі металургійні характеристики традиційних видів залізородної сировини – агломерату та окатишів. Таким матеріалом є огрудковані локальні спеки із залишковим Карбоном.

Безперечною перевагою огрудкованого залізородного матеріалу із залишковим Карбоном є те, що у процесі його термозміцнення він попередньо частково відновлюється зсередини за рахунок газифікації закатаного всередину Карбону твердого палива, а потім при плавці одночасно відновлюється з поверхні відновлювальними газами доменної печі і із центру шматка за рахунок газифікації залишкового Карбону, що прискорює швидкість відновлення всього шматка і, відповідно, продуктивність доменної печі. Крім того, виключається вплив руйнування шматків вугілля всередині залізородного матеріалу при їх термічному нагріванні на газопроникність стовпа шихтових матеріалів у доменній печі, так як вугілля знаходиться всередині агломерату або окатишів.

Складність технологій підготовки огрудкованої залізородної сировини із залишковим Карбоном полягає в двох аспектах:

- збереженні максимальної кількості незгорілого твердого палива в окислювальній атмосфері при спіканні агломерату та обпалюванні окатишів, а також при їх охолодженні;

- неконтрольованому розвитку високих температур при згоранні твердого палива всередині залізородного матеріалу, що приводить до його розплавлення та порушення технологічного процесу.

Сутність розроблюваної технології ґрунтувалася як на техніці отримання окатишів із залишковим Карбоном, так і на способі одержання локальних спеків. В якості твердого палива використовувався антрацит, як найменш реакційний з природних палив. Визначалася оптимальна крупність палива, виходячи з ряду технологічних вимог до нього: забезпечення накопчування шихти на всі шматочки палива і отримання в огрудкованому матеріалі після термообробки в окислювальній атмосфері максимального вмісту залишкового Карбону. Всі виділені фракції антрациту оброблялися лігносульфонатом натрію згідно технології [16] для надання гідрофобній поверхні антрациту гідрофільної здібності. Готувалися дві шихти для отримання сирих окатишів з високою і низькою температурами плавлення згідно технологіям [27, 28]. Шихта для отримання сирих окатишів з високою температурою плавлення складалася з

залізорудного концентрату, магнійвмісного флюсу, зв'язуючої добавки, тугоплавких мінералів (при необхідності) і була низькоосновною. Ця шихта змішувалася з антрацитом виділеної крупності і обробленим реагентом. Шихта для отримання сирих окатишів з низькою температурою плавлення складалася з залізорудного концентрату, вапняку, зв'язуючої добавки, легкоплавких мінералів (при необхідності) і була високоосновною. З кожної шихти отримували сирі окатиші необхідної крупності: з високою температурою плавлення – 14–20 мм, а з низькою температурою плавлення – 8–14 мм. Обидва види сирих окатишів змішувалися. Кількість високотемпературних і низькотемпературних окатишів в суміші і їх основності забезпечували отримання огрудкованого продукту заданої основності.

Результати відпрацювання технології отримання сирих окатишів показали, що при однаковій продуктивності чашевого огрудкувача, однакових питомій витраті реагенту для антрациту і кількості антрациту, в шихті повністю заковчуються в сирі окатиші фракції антрациту розміром 0–5 мм, 0–7 мм і 0–10 мм. Сирих окатишів придатного класу з більш крупними (0–15 мм, 0–20 мм і 0–25 мм) фракціями антрациту отримано лише, відповідно, від 78,3 % до 66,8 %.

При цьому характеристики міцності сирих окатишів з закатаним антрацитом крупністю від 0 до 10 мм аналогічні окатишам без антрациту. Сирі окатиші з закатаними більш крупними фракціями антрациту (від 0 до 25 мм) мають також більш низькі міцнісні показники (табл. 7.3).

Таблиця 7.3 – Характеристики отримання сирих окатишів з високою температурою плавлення і закатаним всередину твердим паливом

Показники огрудкування	Варіанти досліджень							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Продуктивність огрудкувача, т/ч	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Вміст Карбону в шихті високотемпературних окатишів, %	0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Питома витрата реагенту, кг/т вугілля	0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Крупність антрациту, мм	0	0-5	0-10	0-15	0-20	0-25	0-10	0-7
Масова частка вологи в сирих окатишах, %	8,9	8,6	8,7	8,5	8,8	8,6	8,5	8,4
Кількість придатного класу (14-20 мм) в сирих окатишах, %	92,4	93,1	92,7	78,3	73,5	66,8	93,1	92,2
Кількість закатаного в сирі окатиші антрациту, %	0	100	99,9	89,4	66,8	53,5	100	100
Міцність на стиснення сирих окатишів, кг/ок	1,2	1,3	1,2	1,1	1,3	1,1	1,2	1,0
Міцність на удар сирих окатишів, разів	5,8	5,6	5,9	5,4	5,7	5,6	5,2	5,8

Враховуючи те, що при термозміцненні сирих окатишів з більш крупних фракцій антрациту при однаковому ступені вигорання залишиться більший вміст залишкового Карбону в обпалених окатишах, для подальших випробувань використовували тільки антрацит крупністю 0–10 мм [29].

Сирі окатиші з високою температурою плавлення і закатаним всередину них антрацитом змішувалися з сирими окатишами з низькою температурою плавлення у співвідношенні, відповідно, 60–85 % і 40–15 %, суміш завантажувалася шаром висотою 300 мм в обпалювальну чашу і піддавалася термообробці, що включала сушіння, нагрівання, високотемпературне обпалення і охолодження [30]. У процесі термообробки суміші окатишів змінювали швидкості нагріву (від 100 до 500 °С/хв.) і охолодження (від 100 до 600 °С/хв.). Тривалість високотемпературного обпалення у всіх дослідах була постійною (табл. 7.4).

Таблиця 7.4 – Показники процесу термообробки сирих окатишів при отриманні офлюсованих локальних спеків із залишковим Карбоном

Показники термообробки суміші сирих окатишів	Варіанти досліджень							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вміст Карбону в шихті високотемпературних окатишів, %	0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Крупність антрациту, мм	0	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Масова частка вологи в сирих окатишах, %	8,6	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4
Кількість придатного класу в сирих окатишах, %	92,4	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1
Кількість закатаного в високотемпературні окатиші палива, %	0	100	100	100	100	100	100	100
Кількість високо- і низькотемпературних окатишів в суміші, %	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15	60-85 і 40-15
Швидкість нагріву висушених окатишів, С/хв.	100	100	130	180	250	350	400	500
Температура високотемпературного обпалення, °С	1250-1350	1250-1350	1250-1350	1250-1350	1250-1350	1250-1350	1250-1350	1250-1350
Тривалість обпалення, хв	6	6	6	6	6	6	6	6
Швидкість охолодження спеку до 400-700 °С, °С/хв.	100	100	120	150	200	300	400	600
Тривалість термозміцнення спеків*, хв.	27,6	27,6	24,0	19,3	15,8	12,7	11,3	10,1
Питома продуктивність обпалювального агрегату, т/м <sup>2</sup> ·год	0,87	0,87	0,96	1,12	1,28	1,47	1,51	1,67
Питома витрата газу на термозміцнення, м <sup>3</sup> /т	21,3	21,3	20,9	20,4	19,7	19,2	18,6	17,9

Продовження табл. 7.4								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вміст Fe в спеках**, %	60,4	60,5	60,5	60,6	60,8	60,9	61,1	61,2
Вміст FeO в спеках, %	3,1	7,6	8,4	10,2	15,8	21,3	23,6	25,2
Вміст залишкового Карбону в спеку, %	0	0,4	0,6	1,2	1,9	2,1	2,4	2,5
Міцність на удар спеків, %	94,3	96,1	95,4	96,2	94,4	95,9	96,3	94,1
Стиранність спеків, %	3,6	2,9	2,7	3,0	3,1	2,7	2,5	3,2
Міцність при відновленні спеків, %	92,3	93,7	94,2	93,3	94,9	93,1	92,8	95,4
Стиранність при відновленні, %	4,7	4,2	3,8	4,4	3,9	3,6	4,6	2,7
Ступінь відновлення спеків, %	87,5	87,3	92,1	93,7	93,8	90,2	92,5	91,6
Кут природного укусу спеків, град	38	37	39	42	40	37	41	38

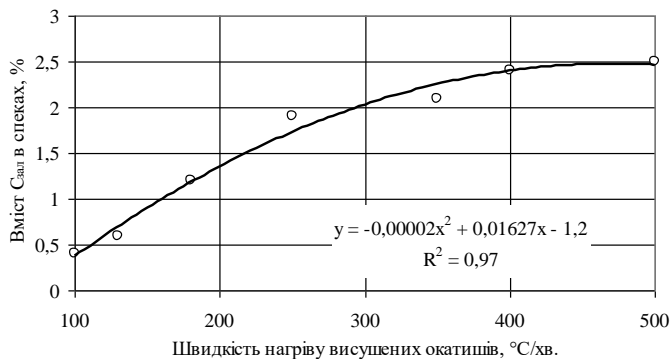
\* – включає нагрів, обпалення та охолодження спеків;

\*\* – вміст в ферумовмісній частині спеків.

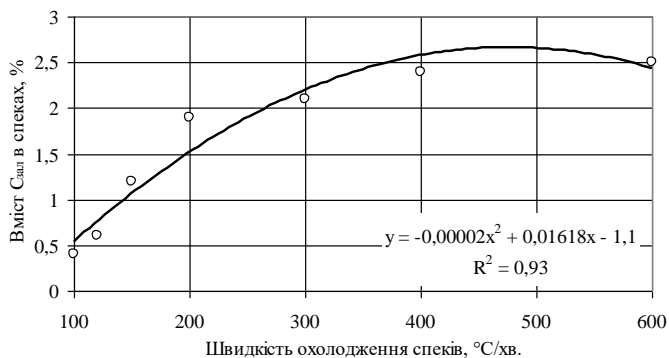
Випробування показали [31], що при однаковому вмісті закатаного всередину високотемпературних окатишів Карбону, збільшення швидкості нагрівання висушених окатишів і швидкості охолодження спеків призводить до зростання вмісту залишкового Карбону у кінцевому продукті, причому найбільший приріст залишкового Карбону в спеках з 0,4 до 2,1 % спостерігається при зростанні швидкостей нагрівання і охолодження зі 100 до 250–350 °C/хв (рис. 7.10, а, б).

При подальшому збільшенні швидкостей нагрівання і охолодження до 500–600 °C/хв вміст залишкового Карбону в спеках зростає не так значно (до 2,5 %).

Збільшення швидкостей нагрівання висушених окатишів і охолодження спеків також збільшує вміст Феруму і оксиду Феруму в готовому продукті за рахунок часткового відновлення оксидів Феруму при газифікації закатаного всередину окатишів антрациту (рис. 7.11, 7.12).

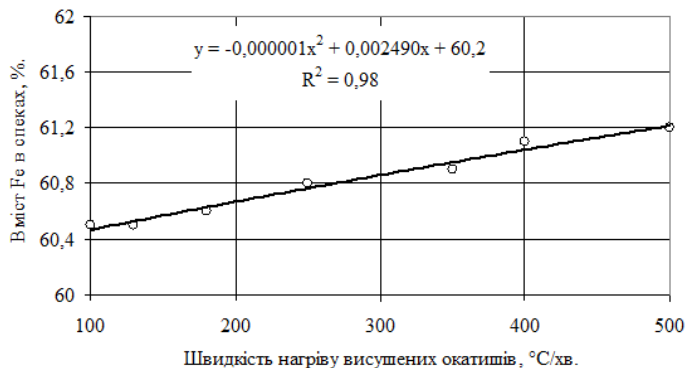


(а)

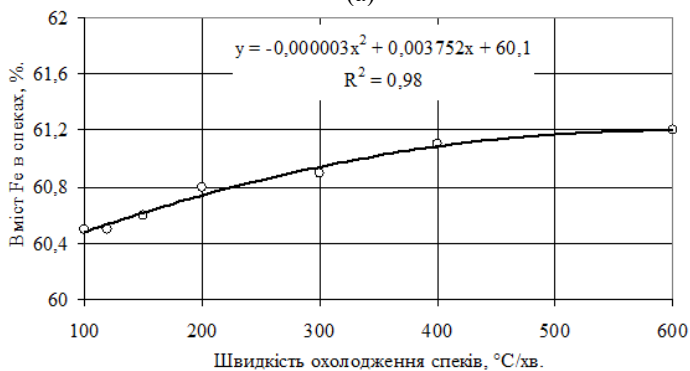


(б)

Рисунок 7.10 – Залежність кількості залишкового Карбону в спеках ( $C_{зал}$ ) від швидкості нагрівання висушених окатишів (а) та охолодження готового продукту (б)

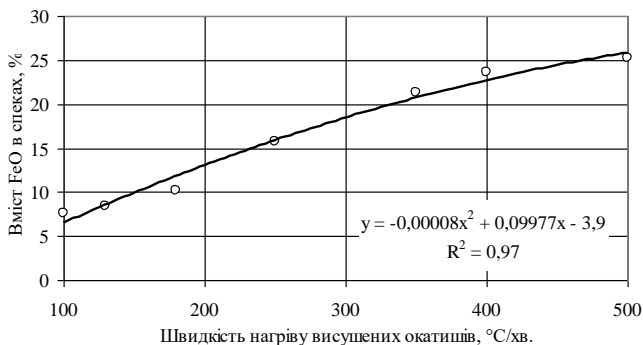


(а)

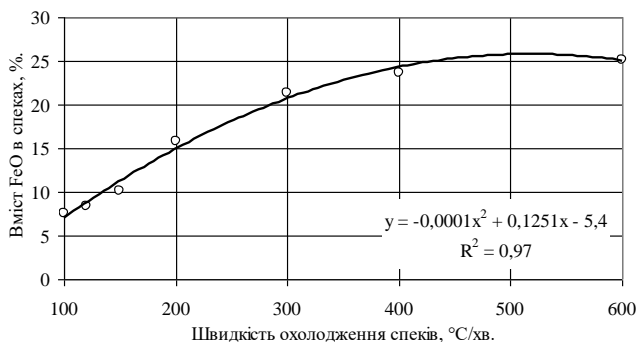


(б)

Рисунок 7.11 – Залежність кількості загального Феруму в спеках від швидкості нагрівання висушених окатишів (а) та охолодження готового продукту (б)



(а)



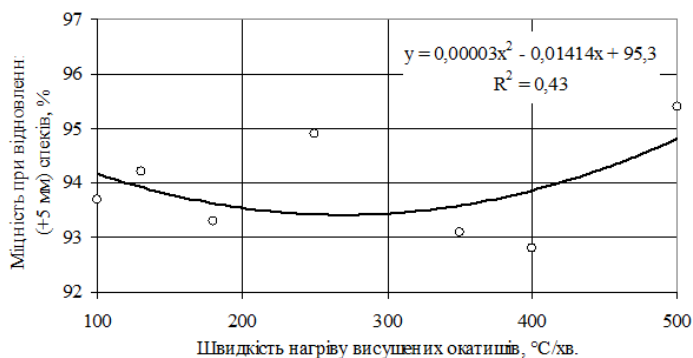
(б)

Рисунок 7.12 – Залежність вмісту оксиду Феруму в спеках від швидкості нагрівання висушених окатишів (а) та охолодження готового продукту (б)

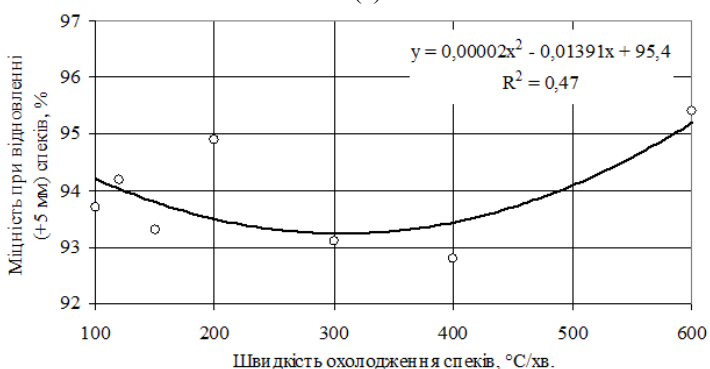
Зростає також питома продуктивність обпалювального агрегату (з 0,87-0,96 т/м<sup>2</sup>-год до 1,51-1,67 т/м<sup>2</sup>-год) і знижуються питомі витрати енергоносіїв (природного газу та електроенергії). Характеристики міцності спеків із залишковим Карбоном практично залишаються такими самими, як і спеків без залишкового Карбону (табл. 7.4).

Властивості спеків із залишковим Карбоном у процесі відновно-теплової обробки покращуються. Так, міцність при відновленні зростає з 92,3 % до 92,8-95,4 % (рис. 7.13), а стиранність при відновленні знижується з 4,7 % до 4,6-2,7 % (рис. 7.14).

Збільшується також і ступінь відновлення спеків з 87,5 % до 90,2-93,8 % (рис. 7.15). При цьому кут природного укусу спеків із залишковим Карбоном (37-41 град.) аналогічний агломерату і спекам без Карбону (табл. 7.4).

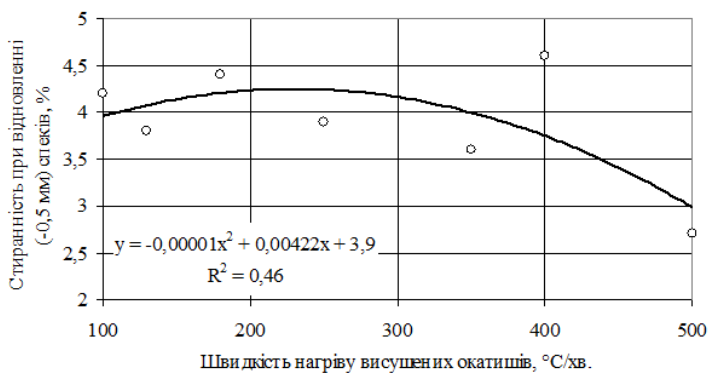


(a)



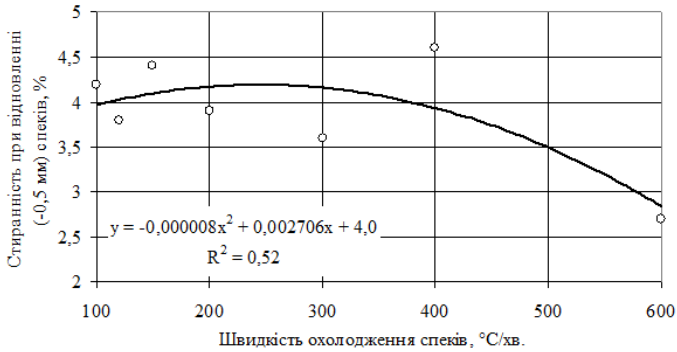
(б)

Рисунок 7.13 – Залежність міцності при відновленні (+5 мм) спеків від швидкості нагрівання висушених окатишів (а) та охолодження готового продукту (б)



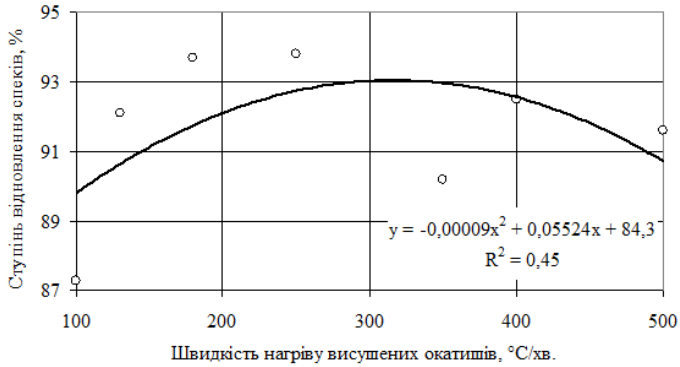
(a)



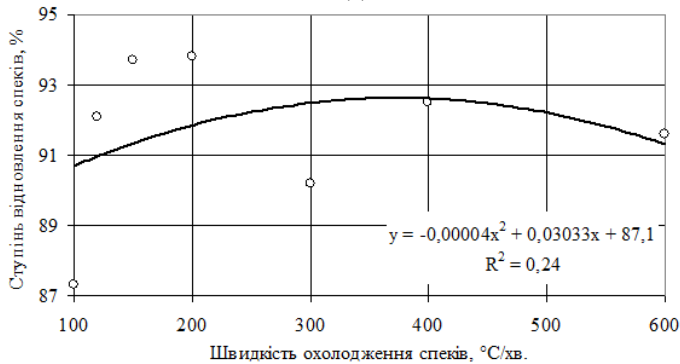


(б)

Рисунок 7.14 – Залежність стираності при відновленні (-0,5 мм) спеків від швидкості нагрівання висушених окатишів (а) та охолодження готового продукту (б)



(а)



(б)

Рисунок 7.15 – Залежність ступеня відновлення спеків від швидкості нагрівання висушених окатишів (а) та охолодження готового продукту (б)

Виходячи з наведених даних випробуваних режимів термооброблення суміші високотемпературних і низькотемпературних сирих окатишів, можливий вибір оптимальних параметрів для отримання готового продукту – офлосованих локальних спеків із залишковим Карбоном – з метою забезпечення заданих режимів доменної плавки, що дозволяють отримати її максимальну продуктивність і мінімальну питому витрату коксу [32, 33].

Порівняльні результати випробувань визначення металургійних характеристик різних огрудкованих шихтових матеріалів надані у табл. 7.8.

Таблиця 7.5 – Технологічні показники виробництва і металургійні характеристики залізородних огрудкованих шихтових матеріалів (вироблених і розроблених)

Найменування показників	Промисловий офлосований агломерат	Промислові офлосовані і неофлосовані окатиші	Офлосовані локальні спекі із залишковим Карбоном
Питома продуктивність, т/м <sup>2</sup> ·год	1,1-1,3*	0,9-1,2**	0,87-1,67**
Питома витрата тепла, МДж/т	1947-2452	401-1140	409-1190
Питома витрата є/енергії, кВт·год/т	43,1-71,3	38,7-69,5	39,4-63,7
Вміст Fe <sub>заг.</sub> , %	51,2-57,6***	62,2-65,8***	60,5-61,2***
Вміст FeO, %	9,1-15,6	1,3-2,7	7,6-25,2
Вміст SiO <sub>2</sub> , %	9,2-10,4	4,7-7,7	1,3-6,9
Вміст Карбону, %	0	0	0,4-2,5
Основність (CaO/SiO <sub>2</sub> ), д.од.	1,2-1,8	0,1-1,25	1,25-1,5
Вміст класів, %:			
60 – 100 мм	23,7-35,6	0	0
20 – 60 мм	34,3-55,9	0	71,8-85,9
5 – 20 мм	7,8-12,3	93,5-97,3	11,9-24,8
0 – 5 мм	8,1-20,4	2,7-4,5	2,2-3,4
Міцність в барабані, ДСТУ ISO 3271:2005, %:			
на удар (+5 мм)	57,4-84,5	92,4-97,1	94,1-96,3
стиранність (-0,5 мм)	8,3-10,2	1,5-5,8	2,5-3,6
Міцність при відновленні, ДСТУ ISO 7215:2008, %:			
міцність (+5 мм)	37,8-49,4	69,3-95,8	92,8-95,4
стиранність (-0,5 мм)	9,8-10,4	2,1-4,7	2,7-4,6
Газопроникність та усадка шару при відновленні, ДСТУ 3205-95:			
усадка шару, %	15-18	23-67	13-19
перепад тиску, Па	68-71	108-154	60-72
Ступінь відновлення, %	65,1-82,3	72,8-91,4	87,3-93,8
Кут природного укусу, град.	38-41	28-32	37-40

\* – робоча площа агломашини включає тільки зону спікання, без зони охолодження;

\*\* – робоча площа обпалювальної машини включає зони сушки, нагріву, обпалення і охолодження;

\*\*\* – вміст Феруму в ферумовмісній частині огрудкованого матеріалу.

Результати показали (табл. 7.5), що в отриманих офлюсованих спеках із залишковим Карбоном вміст Феруму вище, ніж у промисловому агломераті [34], і приблизно на тому ж рівні, що в промислових окатишах. За рахунок часткового відновлення від газифікації закатаного твердого палива ступінь відновлення цього матеріалу дещо вищий, ніж у відомих аналогів [25].

При цьому основність всіх огрудкованих шихтових матеріалів практично однакова. Гранулометричний склад більш однорідний, ніж у агломерату, а вміст дріб'язку (0–5 мм) нижчий.

Міцнісні характеристики вихідного матеріалу вищі ніж у агломерата (міцність на удар 94,1–96,3 % проти 57,4–84,5 %; а стирання 2,5–3,6 % проти 8,3–10,2 %), і практично аналогічні окатишам і спекам без Карбону. Кут природного укосу аналогічний агломерату і коксу і вищий ніж у окатишів.

Властивості при відновленні такі: міцність аналогічна окатишам і спекам без Карбону і вища ніж у агломерату, газопроникність і усадка шару аналогічні агломерату і спекам без Карбону і кращі ніж у окатишів, а ступінь відновлення вища, ніж у всіх матеріалів.

Питома витрата коксу на сьогоднішній день є найголовнішою витратною статтею при виплавці чавуну. У зв'язку з цим, технології часткової заміни металургійного коксу в доменній плавці іншими видами менш дефіцитних і менш дорогих палив – перспективний напрямок. Введення в доменну піч палива в складі огрудкованого залізородного матеріалу є енергоефективним за умови збереження або підвищення металургійних характеристик цього матеріалу. Для вдосконалення технології виробництва і зниження кількості Карбону, що вигорає всередині окатишів проведені випробування, які показали можливість отримання окатишів, що відповідають вимогам доменної плавки з мінімальним ускладненням прийнятого промислової технології одержання і термозміцнення окатишів, а також максимальним збереженням остаточного Карбону твердого палива в складі окатишів після його термозміцнення і охолодження.

Впровадження нового типу залізородної сировини, що відповідав би усім вимогам доменної плавки та мав підвищену екологічну ефективність потребує впровадження нових технологічних рішень. Найбільш оптимальних серед існуючих методів зниження шкідливих викидів є розробка такого типу сировини, що дозволить зменшити витрату коксу в якості основного виду твердого палива в умовах доменної плавки. Досягти цього можна за рахунок використання іншого виду палива із відповідним або перевищуючим коефіцієнтом заміни та розробкою нового типу сировини, що об'єднував би найкращі металургійні характеристики традиційних видів залізородної сировини – агломерату та окатишів. Таким матеріалом є огрудковані локальні спеки із залишковим Карбоном.

Виходячи з отриманих даних при випробуванні режимів термообробки суміші високотемпературних і низькотемпературних сирих окатишів, можливий вибір оптимальних параметрів для отримання готового продукту – офлюсованих локальних спеків із залишковим Карбоном – з метою

забезпечення заданих режимів доменної плавки, що дозволяють досягти її максимальної продуктивності і мінімальної питомої витрати коксу.

Розроблений огрудкований ферумовмісний матеріал – офлюсовані локальні спеки із залишковим Карбоном (Додаток 6) – володіють кращими металургійними характеристиками агломерату і окатишів і мають при цьому залишковий Карбон, що задовольняє сучасним вимогам доменної плавки до металургійних характеристик залізорудної сировини і сприяє зниженню питомої витрати коксу в доменній печі. Впровадження в технологію доменної плавки цих залізорудних матеріалів дозволить суттєво збільшити ступінь використання Карбону та мінімізувати шкідливі викиди в атмосферу. Крім того, використання некондиційних видів палива (антрацит) буде спрямоване на зменшення витрат коксового дріб'язку, виробництвом якого займається коксохімічна промисловість, що славиться своєю низькою екологічністю.

## 7.5 Література

1. Грес Л.П. Охрана окружающей среды при сжигании топлива / Учебное пособие. – Днепропетровск: РИА "Днепр-VAL", 2002. – 104 с.
2. Большина Е.П. Экология металлургического производства / Новотроицк: НФ НИТУ, «МИСиС», 2012. – 155 с.
3. Лялюк В.П. Главное направление инновационного совершенствования доменной технологии – использование одного вида железорудного сырья, сочетающего лучшие свойства агломерата и окатышей / В.П. Лялюк, А.К. Тараканов, Ф.М. Журавлев, Д.А. Кассим, Е.В. Чупринов // Сталь. – 2018. – №1. – С. 6–11.
4. Lottermoser B. (Ed.) Environmental Indicators in Metal Mining / Springer International Publishing, Switzerland, 2017. – 417 p.
5. Павлович Л.Б., Титова О.О. Экологические проблемы металлургического производства / Учебное пособие – Новокузнецк: СибГИУ, 2015. – 211 с.
6. Донсков Е.Г., Лялюк В.П. Сокращение расхода энергоресурсов при выплавке чугуна. – Saarbrücken, Germany: Palmarium Academic Publishing, 2014. – 382 с.
7. <https://menr.gov.ua/news/31778.html> (Дніпропетровська область).
8. Holzinger K., Knill C., Sommerer T. Environmental policy convergence: the impact of international harmonization, transnational communication, and regulatory competition // International Organization. – 2008. – № 62. – P. 553–587.
9. OECD. Annual Report on the OECD Guidelines for Multinational Enterprises 2004: Encouraging the Contribution of Business to the Environment. Paris: OECD Publishing, 2005.
10. Журавлёв Ф.М. Технология получения сырых окатышей с закатанным внутрь твердым топливом / Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк, Д.А. Кассим, И.А. Ляхова, Е.В. Чупринов // Гірничий вісник. – 2014. – №98. – С. 162–165.
11. Исследование процесса металлизации рудоугольных окатышей / С.Т.

Ростовцев, Г.В. Губин, В.Ф. Авдеев и др. // Труды института Уралмеханобр. Окискование железных руд и концентратов. – Свердловск. – 1975. – С. 70-77.

12. А.с. СССР №1188217. Способ производства агломерата / Г.Г. Ефименко, С.П. Ефимов, Б.В. Кушнарев и др. – 1985. – Бюл. №40.

13. А.с. СССР №1602878. Способ получения углеродсодержащих железорудных материалов / М.З. Рогинский, Н.А. Гладков, М.Д. Жембус и др. – 1990. – Бюл. №40.

14. А.с. СССР №1617021. Способ получения железорудных окатышей с остаточным углеродом / М.З. Рогинский, М.Д. Жембус, С.Г. Шарапов. – 1990. – Бюл. №48.

15. Шубов Л.Я. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Книга 1. / Л.Я. Шубов, С.И. Иванков, Н.К. Щеглова. – М.: Недра, 1990. – 376 с.

16. Патент України №94772. Спосіб виробництва обпалених обкотишів із залишковим Карбоном / Ф.М. Журавльов, В.П. Лялюк, І.А. Ляхова, Д.О. Кассім, В.П. Соколова, С.В. Чупринов. – 2014. – Бюл. №22.

17. Разработка технологии получения сырых окатышей с закатанным внутрь твердым топливом для производства обожженного продукта / Е.В. Чупринов, Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк и др. // Міжвузівська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Актуальні питання проблеми створення та експлуатації технічних систем – 2015». – Кривий Ріг: ДВНЗ «КНУ». – 2015. – С. 133–134.

18. Сырые окатыши с закатанным внутрь твердым топливом для обожженного продукта с остаточным углеродом / Е.В. Чупринов, Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк и др. // Международная научно-техническая конференция «Университетская наука - 2015». – Мариуполь: ГВУЗ «ПГТУ», 19-20 мая, 2015. – Том. 1. – С. 34–35.

19. Разработка технологии получения сырых окатышей с закатанным внутрь твердым топливом / Е.В. Чупринов, Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк и др. // Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми енергоресурсозбереження в промисловому регіоні. Наука і практика». – Мариуполь: ДВНЗ «ПДТУ», 2016. – С. 87.

20. Расчетные и экспериментальные параметры сжигания газов для безокислительного обжига железорудных окатышей / А.Л. Ефимов, А.И. Черноголов, Л.И. Леонтьев и др. // Сталь. – 1980. – №1. – С. 10–11.

21. Патент України №95240. Спосіб отримання випалених котунів із залишковим Карбоном / Ф.М. Журавльов, В.П. Лялюк, І.А. Ляхова, Д.О. Кассім, С.В. Чупринов. – 2014. – Бюл. №23.

22. Получение обожженных окатышей с остаточным углеродом в слабоокислительной атмосфере / Е.В. Чупринов, Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк и др. // Международная научно-техническая конференция «Университетская наука - 2015». – Мариуполь: ГВУЗ «ПГТУ», 19-20 мая, 2015. – Том. 1. – С. 36–37.

23. Разработка технологии обжига окатышей с максимизацией количества остаточного углерода / Е.В. Чупринов, В.П. Лялюк, Ф.М. Журавлёв и др. // Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція «Science and Scientists». – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 21-22 грудня, 2015. – С. 332–336.

24. Разработка технологии получения окатышей с закатанным внутрь топливом в слабоокислительной атмосфере / Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк, Е.В. Чупринов и др. // Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми енергоресурсозбереження в промисловому регіоні. Наука і практика». – Маріуполь: ДВНЗ «ПДТУ», 2016. – С. 73.

25. Совершенствование технологии получения обожженных железорудных окатышей с остаточным углеродом / Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк, А.Д. Учитель, Д.А. Кассим, И.А. Ляхова, Е.В. Чупринов // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2015. – №2. – С. 20–26.

26. Режимы термоупрочнения в слабоокислительной атмосфере при получении обожженных окатышей с остаточным углеродом для доменной плавки / Е.В. Чупринов, В.П. Лялюк, Ф.М. Журавлев и др. // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2016. – Серія: Технічні науки. – Вип. 32. – С. 13–19.

27. Патент України №85685. Спосіб виробництва офлюсованого огрудкованого матеріалу / В.П. Лялюк, Ф.М. Журавльов, М.І. Ступнік, О.Д. Учитель, І.А. Ляхова, Д.О. Кассім, Є.В. Чупринов. – 2013. – Бюл. №22.

28. Патент України №84769. Спосіб виробництва офлюсованого огрудкованого матеріалу / В.П. Лялюк, Ф.М. Журавльов, М.І. Ступнік, О.Д. Учитель, І.А. Ляхова, Д.О. Кассім, Є.В. Чупринов. – 2013. – Бюл. №22.

29. Патент України №97966. Спосіб виробництва офлюсованого огрудкованого матеріалу із залишковим Карбоном / Ф.М. Журавльов, В.П. Лялюк, І.А. Ляхова, Д.О. Кассім, Є.В. Чупринов. – 2015. – Бюл. №7.

30. Технология получения офлюсованного окускованного материала с остаточным углеродом для доменной плавки / Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк, Д.А. Кассим, И.А. Ляхова, Е.В. Чупринов // Вісник Криворізького національного університету. – 2015. – №40. – С. 39-44.

31. Разработка технологии производства офлюсованного окускованного материала с остаточным углеродом для доменной плавки / Е.В. Чупринов, Ф.М. Журавлев, В.П. Лялюк и др. // XI-я международ. конф. “Стратегия качества в промышленности и образовании”, Болгария, Варна. – 01.06-05.06.2015. – Т. 1. – С. 148-153.

32. Получение офлюсованного окускованного материала с остаточным углеродом для доменной плавки / Е.В. Чупринов, Ф.М. Журавлёв, В.П. Лялюк и др. // Международная научно-техническая конференция «Университетская наука - 2015». – Мариуполь: ГВУЗ «ПГТУ», 19-20 мая, 2015. – Том. 1. – С. 37-38.

33. Офлюсованное окускованное сырье с остаточным углеродом – энергоэффективный материал для доменной плавки / Е.В. Чупринов, Ф.М.

Журавлѐв, В.П. Лялюк и др. // Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми енергоресурсозбереження в промисловому регіоні. Наука і практика». – Маріуполь: ДВНЗ «ПДТУ», 2016. – С. 88.

34. Основные направления совершенствования технологии и оборудования в производстве агломерата / А.Д. Учитель, В.П. Лялюк, Ф.М. Журавлѐв, Д.А. Кассим, Е.В. Чупринов // Бюллетень научно-технической информации «Черная металлургия». – 2013. – № 8. – С. 8-17.

## РОЗДІЛ 8

### ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ, БІОГАЗУ ТА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

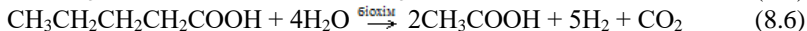
Даний розділ присвячений висвітленню питань, пов'язаних з отриманням стратегічних для держави продуктів – біо- та мінеральних добрив, біогазу і кальцинованої соди. Охарактеризовано хімізм та методи інтенсифікації процесу біохімічної переробки відходів з вторинної сировини, сучасних методів одержання кальцинованої соди. Наведені власні дослідження автора стосовно інтенсифікації процесу одержання біомінеральних добрив з рослинної сировини із використанням мікробіологічно активної добавки (молочної сироватки) та модифікації амоній сульфату золюю соняшникового лушпиння для підвищення поживних речовин у готовому продукті. Розроблено технологічні схеми одержання добрив з вторинної сировини.

Автором запропоновано одержувати кальциновану соду новим методом, а саме шляхом уловлювання вуглекислого газу натрій гідроксидом із біогазу – продукту біохімічної деструкції органо-мінеральних відходів. Встановлено залежності виходу карбон(IV) оксиду та соди від тривалості процесу біохімічної переробки відходів. Досліджено кінетику утворення кальцинованої соди як супровідного продукту процесу біохімічної деструкції відходів.

#### 8.1 Особливості процесу одержання біомінеральних добрив та біогазу з вторинної сировини

Біомінеральні добрива – добрива, одержані у вигляді біохімічно переробленої сировини, є екологічно чистими, що можуть випускатись як у рідкому, так і твердому стані.

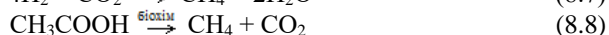
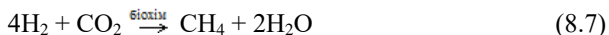
Основним методом одержання біомінеральних добрив з відходів в сучасних умовах є анаеробна біохімічна переробка. Супутнім продуктом анаеробної переробки органо-мінеральних відходів є біогаз. Саме за об'ємом його виділення можна відслідковувати швидкість процесу переробки відходів та знаходити шляхи оптимізації даного процесу. Коли газовиділення припиняється, можна зупинити процес і розвантажувати біохімічну установку. Під час біохімічної деструкції органічної частини відходів утворюється оцтова кислота, яка є основним субстратом метаногенних бактерій:





де  $C_6H_{12}O_6$  – глюкоза;  $CH_3CH_2OH$  – етанол;  $CH_3CHONCOOH$  – лактат;  $CH_3CH_2CH_2COOH$  – масляна кислота;  $CH_3CH_2COOH$  – пропіонова кислота;  $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$  – валеріанова кислота.

У подальшому, метаногенез відбувається за рахунок діяльності мікроорганізмів, які відновлюють вуглекислий газ до метану, а також таких, що розкладають в кінцевому підсумку оцтову кислоту на метан і вуглекислий газ. Рівняння біохімічних реакцій стадії метаногенезу біохімічної деструкції мають наступний вигляд:



Біогаз виділяється при розкладанні органічних речовин, закритих від доступу повітря. Органічні речовини (жири, вуглеводи і білки) розкладаються мікроорганізмами до молекулярного рівня. Таке анаеробне біохімічне перетворення забезпечується різними штамми бактерій.

Перший етап розкладання відходів має назву гідроліз. На даному етапі речовини з довгим молекулярним ланцюгом (вуглеводи, білки і жири) розкладаються на більш короткі складові, наприклад моносахариди, гліцерин, жирні кислоти і амінокислоти. Це відбувається за допомогою ензимів, які виробляються і вивільнюються гідролізуючими бактеріями.

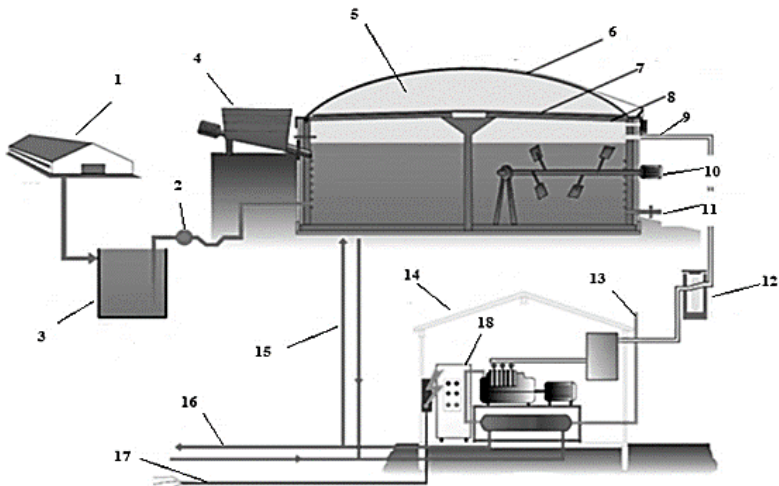
На другому етапі (окислення) ферментаційні мікроорганізми окислюють проміжні продукти (моносахариди, жирні кислоти, амінокислоти) та включають їх у свій обмін речовин. В якості кінцевого продукту утворюються переважно жирні кислоти, наприклад оцтова, пропіонова, масляна. У менших кількостях продуктами перетворень є молочні кислоти, спирти, водень і карбон діоксид.

Етап утворення оцтової кислоти (ацетогенез) є переходом від окислення до вироблення метану. Вихідними субстратами є кінцеві продукти фази окислення, тобто жирні кислоти. Разом з молочними кислотами, спиртами і гліцерином ці речовини перетворюються ацетогенними мікроорганізмами в оцтову кислоту, водень і  $CO_2$ . Оскільки ацетогенні бактерії життєздатні лише при низькому вмісті водню, але самі його виробляють, слід відзначити їх симбіоз з метановими бактеріями. Останні використовують водень як субстрат.

Останнім етапом біохімічної переробки відходів є безпосередньо виробництво метану (метаногенез). Задіяні бактерії є строго анаеробними і дуже чутливі як до світла, так і до коливань температур. Метанові бактерії спеціалізуються на обмеженій кількості речовин, близько 70% з них переробляють оцтову кислоту, решта, 30% – водень і карбон діоксид.

На завершення поетапного процесу переробки відходів виділяється газова суміш – біогаз. Чим більше в отриманому біогазі метану ( $CH_4$ ), тим вище його калорійність [1].

На рис. 8.1 зображено принципову схему конструкції біогазової станції фірми Zorg, яку встановлюють у сільських місцевостях для переробки відходів [2].



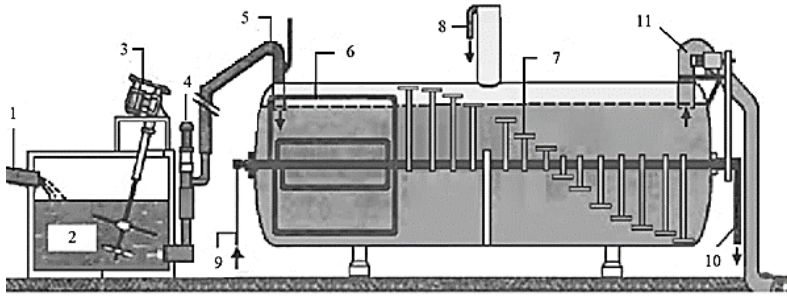
- 1 – ферма; 2 – насосна станція; 3 – ємність для збирання гомогенізації рідкої сировини; 4 – шнековий завантажувач твердої сировини; 5 – біореактор; 6 – газгольдер; 7 – утеплювач; 8 – балкове склепіння; 9 – біогаз; 10 – перемішувальний пристрій; 11 – відведення переброджених відходів; 12 – конденсатор-відвідник; 13 – відхідні гази; 14 – когенераційний блок; 15 – підігрівання реактора теплою водою; 16 – тепло на технічні потреби опалення; 17 – електроенергія; 18 – блок автоматики

Рисунок 8.1 – Принципова схема біогазової установки фірми Zorg періодичної дії

Установка не містить блоків очищення біогазу від гідроген сульфідів та  $\text{CO}_2$ . Газ спалюють на місці, одержуючи електроенергію [2].

Одним із варіантів устаткування для безперервного одержання біогазу є потоковий трубковий ферментер, що використовується для переробки відходів тваринницького комплексу (рис. 8.2) [2].

Ферментер являє собою нахилену під невеликим кутом цистерну, розділену на секції внутрішніми перегородками. Відходи по чергові рухаються знизу-догори і згорі-донизу, проходячи в кожному відділенні крізь сформований шар гранул (флокул) біомаси. Такі апарати широко застосовують у процесах біохімічної переробки, де не потрібне інтенсивне перемішування з метою досягнення масопередачі за киснем [2].



- 1 – підведення відходів; 2 – рідкі відходи тваринницького комплексу;  
 3 – міксер; 4 – насос; 5 – підведення свіжих відходів; 6 – теплообмінник;  
 7 – трубкова мішалка; 8 – забір газу; 9 – підведення гарячої води; 10 – вихід теплоносія; 11 – відведення рідких добрив після переробки

Рисунок 8.2 – Трубковий ферментер

Задля підвищення ефективності переробки відходів необхідно створити умови для функціонування метаногенних бактерій:

1. Вологе середовище. Метанові бактерії можуть жити і розмножуватися, коли субстрати в достатній мірі розчинені у воді (у складі мінімум 50% води).

2. Підтримка анаеробних умов в реакторі. Життєдіяльність метаноутворювальних бактерій можлива лише при відсутності кисню в реакторі біогазової установи, тому потрібно стежити за герметичністю реактора і відсутністю доступу в реактор кисню [3].

3. Температура ферментації. Від температури ферментації залежить швидкість анаеробного розкладання. Різняться наведені нижче діапазони температури, сприятливі для тих чи інших штамів бактерій:

- 25 °С (психофільні штами);
- 32–42 °С (мезофільні штами);
- 50–57 °С (термофільні штами).

4. Співвідношення вмісту Карбону і Нітрогену. Якщо співвідношення С/Н надмірно велике, то брак Нітрогену буде служити фактором, що обмежує процес біохімічної переробки. Якщо ж це співвідношення занадто мале, то утворюється така велика кількість амоніаку, який є токсичним для бактерій.

5. Рівень рН. У той час як гідролізуючі і кислотоутворюючі бактерії в кислому середовищі з рівнем рН 4,5–6,3 досягають оптимуму своєї активності, бактерії, що утворюють оцтову кислоту і метан можуть жити лише при нейтральному або слаболужному рівні рН 6,8–8. Для одноступеневих технологій слід витримувати рівень рН для метаноутворення (оптимум рН=7). Субстрати, які швидко оксидлюються, призводять до різкого зниження рівня рН; тому їх слід додавати лише в обмеженій кількості і поступово [3].

6. Подача поживних речовин. Для зростання і життєдіяльності метанових бактерій необхідна наявність в сировині органічних і мінеральних поживних речовин. На додаток до Карбону і Гідрогену, утворення біодобрив вимагає

достатньої кількості Нітрогену, Сульфору, Флуору, Калію, Кальцію і Магнію і деякої кількості мікроелементів – Феруму, Мангану, Цинку та інших.

7. Велика площа поверхні сировини. Чим більше площа взаємодії для бактерій і чим більш волокнистий субстрат, тим легше і швидше бактеріям його розкласти.

8. Рівномірна подача субстрату. З метою недопущення перенасичення бактерій поживними речовинами, краще всього рівномірно його подавати у реактор через короткі інтервали часу.

9. Регулярне перемішування. Для ефективної роботи біогазової установки і підтримування стабільності процесу переробки сировини всередині реактору, необхідним є періодичне перемішування.

Біогаз є цінним енергоносієм і його можна застосовувати для вироблення електроенергії, опалення та нагрівання води [10].

Отримання біогазу з органо-мінеральних відходів має наступні переваги:

- екологічні – біогазова станція вирішує проблему утилізації відходів та очищення стічних вод, а також скорочення викидів в атмосферу парникових газів – метану і  $\text{CO}_2$ .

- економічні – біогазові технології здатні принести суттєві економічні вигоди. Для інвестора – за умови комплексного використання продукції біогазової станції, термін окупності таких проектів становить близько 3–5 років. Для фермерів і сільськогосподарських організацій – скорочення витрат за рахунок купівлі дешевого біодобрива і пально-мастильних матеріалів на основі зрідженого біогазу. Для підприємств АПК – зниження екологічних платежів, власна генерація електроенергії і тепла [4].

До методів інтенсифікації процесу біохімічної переробки відходів можна віднести наступне.

1. Коферментація. Рослинний субстрат дає значно більший вихід біогазу в порівнянні з відходами тваринного походження, що пояснюється більш високим вмістом різних факторів росту (таких як, амінокислоти і редуруючі цукри) [5]. У зв'язку з цим одним із сучасних напрямків підвищення виходу біогазу є коферментація, тобто спільна переробка відходів рослинного і тваринного походження. При цьому вихід біогазу визначається експериментально і є індивідуальним для різних господарств.

2. Нові штами мікроорганізмів. Перспективним є отримання нових штамів таких мікроорганізмів: *Clostridium*, *Methanosarcina*, *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Metanobrevibacter*, *Metanococcus*, *Metanogenium*, що володіють підвищеною здатністю до метаноутворення [5].

3. Добавки, що стимулюють процеси окислення. До вихідної сировини додають органічні каталізатори, які змінюють співвідношення Карбону і Нітрогену (оптимальне співвідношення  $\text{C/N}=20/1-30/1$ ). Також використовуються різні фактори росту, ферменти, ензими. Переваги використання стимулюючих добавок: збільшення виходу біогазу на 30–40 %;

зменшення періоду переробки; запобігання утворення кірки на поверхні перероблюваної в реакторі сировини; підвищення якісного складу біогазу; зниження енергетичних витрат на технологічні потреби установки [5].

Значні резерви інтенсифікації процесів отримання біогазу приховані в застосуванні різного роду конструктивно-технологічних методів інтенсифікації процесу метанового бродіння біовідходів.

1. Підготовка сировини. На ефективність роботи БГУ значний вплив чинить попередня підготовка вихідного субстрату. Чим менше розміри частинок компонентів вихідної сировини, тим більше їх питома поверхня і відповідно інтенсивніше відбуваються процеси переробки.

2. Перемішування. Перемішування сприяє усуненню плаваючої кірки, також рівномірному розподіленню температури і кислотності сировини, яка знаходиться в камері переробки. При постійному перемішуванні субстрату здійснюється рівномірний розподіл в рідині твердих речовин, що знаходяться в ній, які відрізняються за розміром, формою і щільністю. Це слугує передумовою безперешкодного і ефективного перебігу процесу біохімічної деструкції.

3. Розподіл процесу переробки на стадії. Процес виробництва біогазу може бути заснований на розподілі природного біологічного процесу метаногенерації на 3 стадії: гідроліз, кислото- та метаноутворення [5].

4. Температура. На процес анаеробної переробки відходів в значній мірі впливає температура. При зниженні температури в реакторі спадає інтенсивність утворення біогазу, оскільки мікробіологічні процеси в органічній масі сповільнюються, тому надійна теплоізоляція реактора – одна з найбільш важливих умов його нормальної роботи. Забезпечення необхідної для процесу переробки температури і підтримка її на постійному рівні вимагає, щоб субстрат, який подається у реактор, підігрівався до потрібної температури, що залежить від обраного режиму [5].

В наш час спостерігається тенденція зниження доз застосування мінеральних добрив через необхідність підтримки природної родючості ґрунтів. Поряд з мінеральними добривами і хімічними засобами захисту рослин, з економічних і екологічних міркувань широко використовуються можливості мікробіологічних засобів захисту рослин та комплексних біомінеральних добрив, що містять Нітроген і Калій, Фосфор в обмінній формі та гумінові комплекси, що легко засвоюється рослинами. Загальний обсяг світового споживання добрив ( $N + P_2O_5 + K_2O$ ) у 2013 році оцінювався у  $183,175 \cdot 10^{12}$  т, при зростанні 1,8 % на рік і досяг  $200,522 \cdot 10^{12}$  т у 2018 році (рис. 8.3) [6].

Наведені дані свідчать про світовий попит на принципово нові комплексні біомінеральні добрива, які включають основні компоненти живлення у співвідношенні відповідному біологічним особливостям рослин і рівню родючості ґрунту.

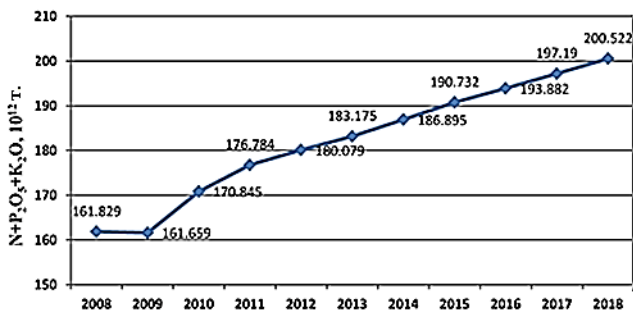


Рисунок 8.3 – Динаміка світового попиту на поживні речовини добрив з 2014 по 2018 рік

В Україні технології одержання біомінеральних добрив з відходів лише набувають поширення. Існуючі дослідження пов'язані із одержанням добрив шляхом змішування органо-мінеральних компонентів, зокрема: торфу і відходів тваринницького комплексу [7]; твердих побутових відходів та осадів стічних вод [8]; органічних кислот і карбаміду [9]; відходів птахівництва в поєднанні з мінеральними добривами [10].

Наряду з відомими методами важлива роль в розробці нових технологій одержання біомінеральних добрив в процесі переробки відходів належить мікроорганізмам. Отримання якісних біомінеральних добрив можливо шляхом мікробіологічної активації сировини з використанням ферментних добавок: препарату «БісолбіФіт» на основі штаму бактерії *Bacillus subtilis* [11]; мікробного препарату Поліміксобактерин із титром бактерій *Paenibacillus polymyxa* KB [12].

Технології мікробної активації сировини є перспективними, проте істотним їх недоліком є висока собівартість одержаних добрив через значну вартість ферментів та мікробних препаратів, які застосовуються у даних технологіях.

Тому, одним із ключових питань отримання біомінеральних добрив з відходів є дослідження та виявлення найбільш доступних і технологічно прийнятних мікробіологічних активаторів.

Існуючі технології одержання органо- та біомінеральних добрив базуються в основному на змішуванні органо-мінеральних компонентів, без оптимізації процесу їх одержання. Вказані добрива містять значну кількість Карбону (більше 80%), що позначається на зменшенні вмісту поживних компонентів: Нітрогену, Фосфору, Калію та Кальцію.

## 8.2 Сучасні методи одержання кальцинованої соди

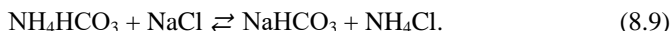
Кальцинована сода або натрій карбонат ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) належить до стратегічних промислових хімічних продуктів. Найбільшими споживачами соди є енергетична, металургійна, хімічна та інші галузі промисловості. У хімічній

промисловості натрій карбонат використовується у виробництві каустичної соди хімічними методами, натрій гідрокарбонату, миючих засобів, сполук хрому, сульфідів і фторидів, фосфатів, натрій нітрату, натрієвої селітри [13].

Сировиною для одержання кальцинованої соди у промисловості слугують природні речовини, які містять іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для отримання соди застосовують ряд допоміжних матеріалів – амоніак, пальне, воду та водяну пару [14]. Кухонна сіль широко поширена в природі як у твердому вигляді, так і у вигляді розчинів [14]. Для одержання карбон(IV) оксиду та вапна на содових заводах застосовують вапняк. Вапняк, що є пористою породою, легко вбирає вологу, на випаровування якої у вапнянково-обпалювальній печі додатково витрачається паливо, що призводить до зниження концентрації  $\text{CO}_2$  у пічному газі за розрахунок додаткової подачі повітря [14].

Одночасно з цим, перспективними в Україні та Європейському Союзі є технології анаеробної біохімічної переробки органо-мінеральних відходів з одержанням добрив та біогазу. Біохімічна переробка в біогазових установках є одним з ефективних методів переробки та безпечної утилізації антропогенних органо-мінеральних відходів. У результаті даного процесу відбувається отримання високоякісного добрива та біогазу, що є поновлюваним енергоносієм. Однак склад та кількість біогазу не є постійними і залежать від виду сировини і технології виробництва. Карбон, що міститься у органо-мінеральній сировині під час біохімічної переробки трансформується у метан та карбон(IV) оксид біогазу, таким чином, підвищується мінеральна складова рідкого добрива, що утворюється в процесі деструкції відходів. Для стабілізації складу біогазу та доведення його до якісного, самостійного альтернативного джерела енергії можна використовувати метод уловлювання вуглекислого газу натрій гідроксидом. Продуктом взаємодії вуглекислого газу та натрій гідроксиду є сода. У зв'язку з цим, розробка і дослідження технології анаеробної переробки органо-мінеральних відходів із застосуванням очищення біогазу натрій гідроксидом з одержанням кальцинованої соди є актуальним завданням, рішення якого сприятиме удосконаленню технологій біохімічної переробки відходів і безпечній утилізації парникових газів, до яких відноситься  $\text{CO}_2$ .

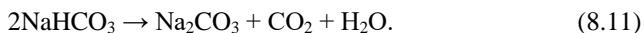
В амоніачному способі, який є найпоширенішим у світовій практиці, кальциновану соду одержують при взаємодії амоній гідрокарбонату та натрій хлориду:



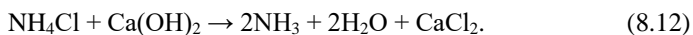
На содових заводах амоній гідрокарбонат одержують із  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  безпосередньо у водних розчинах  $\text{NaCl}$ , тобто з хімічної точки зору отримати амоній гідрокарбонат можна за реакцією:



Виходячи з того, що CO<sub>2</sub> погано розчиняється у воді за відсутності амоніаку, то практично спочатку розчин NaCl (розсіл) збагачують амоніаком, а потім отриманий амонізований розсіл обробляють карбон(IV) оксидом, тобто процес проводять у дві стадії. Перша стадія поглинання амоніаку перебігає у відділенні абсорбції, а друга – поглинання CO<sub>2</sub> – у відділенні карбонізації. Осад NaHCO<sub>3</sub>, що випав у процесі карбонізації, відфільтровують, а далі він розкладається з отриманням соди:



В залежності від конструкції печі температура розкладання NaHCO<sub>3</sub> становить від 160 до 180°C. Ця операція відбувається у відділенні кальцинації. Карбон(IV) оксид, який при цьому виділяється, використовують у відділенні карбонізації. Амоній хлорид NH<sub>4</sub>Cl, що утворюється за реакцією (2), може випускатися як додатковий продукт. Однак зазвичай на содових заводах амоніак регенерують із амоній хлориду і повертають назад у виробництво. З цією метою маточний розчин, який містить NH<sub>4</sub>Cl, обробляють вапняним молоком:



Амоніак, який утворюється, відганяють із розчину і направляють у відділення абсорбції. Розчин кальцій хлориду є відходом виробництва. На деяких заводах його використовують для отримання продукційного CaCl<sub>2</sub> [14].

Відомий спосіб одержання соди та мінеральних добрив шляхом обробки неорганічних хлоридів нітратною кислотою у присутності манган двооксиду та отримання соди обробкою натрій нітрату амоніаком та вуглекислим газом, причому регенерацію манган двооксиду здійснюють двома методами: термічною обробкою манган нітрату і хімічною його обробкою лужними реагентами [15].

Спосіб виробництва кальцинованої соди шляхом амонізації та карбонізації розчину натрій хлориду з отриманням натрій бікарбонату і амоній хлориду, полягає в тому, що із розчину амоній хлориду отримують концентрат або кристалічний амоній хлорид з наступним перемішуванням і термічною обробкою його при температурі 200–400°C з карбонатами, оксидами або гідрооксидами кальцію, та/або магнію, або їх сумішами, з отриманням кальцію хлориду, магнію та/або їх суміші, газу амоніаку та вуглекислого газу, або їх суміші, що використовують у виробництві соди [16].

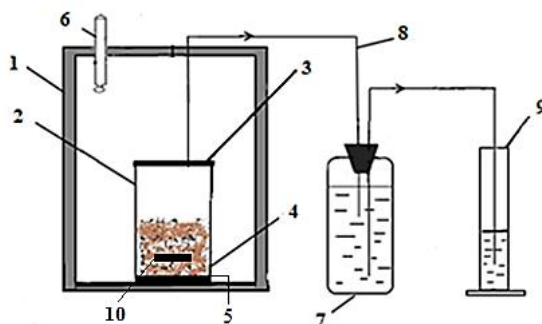
У роботі [17] встановлено оптимальні технологічні параметри процесів одержання насичених, очищених від супутніх домішок розчинів хлористого натрію з галітових відходів, придатних для отримання кальцинованої соди.

Відомі методи одержання технологічно складні, енергоємні, потребують використання високих температур на дефіцитній сировини.



### 8.3 Одержання біомінеральних добрив та біогазу з рослинної сировини

В дослідженнях процесу одержання біомінеральних добрив та біогазу з рослинної сировини використовувався мезофільний (при температурі 33°C або 306 K) режим біохімічної переробки, який є технологічно спрощеним та менш затратним [18–23]. Підтримку постійної температури мезофільного режиму переробки виконували завдяки нагрівачу з терморегулятором. Для мінімізації теплових втрат біохімічного реактору використовували пінопластовий ковпак, товщиною стінки 20 мм. Схема лабораторної установки біохімічної переробки відходів представлена на рис. 8.4.



- 1 – герметичний теплоізолюючий ковпак; 2 – біохімічний реактор одержання біомінерального добрива; 3 – кришка герметична; 4 – нагрівач з терморегулятором; 5 – електроживлення; 6 – термометр; 7 – герметична склянка для збору біогазу; 8 – трубопровід відводу газу; 9 – циліндр для вимірювання об'єму води; 10 – мішалка

Рисунок 8.4 – Схема лабораторної установки біохімічної переробки відходів

Процес одержання біомінерального добрива проводили в скляному біохімічному реакторі ємністю 3 дм<sup>3</sup>, щільно закритого гумовою пробкою до якого приєднували герметичні ємності для збору біогазу та циліндр для вимірювання об'ємів витісненої біогазом води. Після цього всі з'єднувальні канали перевіряли на герметичність. У біохімічний реактор подавали вихідну сировину, і герметично закривали. За допомогою системи підігріву відходи нагрівали до необхідної температури, яку підтримували на заданому рівні (33°C). В результаті біохімічної переробки вторинної виділявся біогаз, який збирався у верхній частині біореактора і по з'єднувальній трубці надходив у герметичну склянку для збору біогазу і подальшого використання. Об'єм біогазу заміряли за обсягом витісненої рідини (води) з приймача газу 7 в ємність 9. Принцип роботи експериментальної установки наступний.

Експеримент проводили для кожного виду сировини. Щодоби у мірному циліндрі з водою контролювали об'єм біогазу, який утворився. У біохімічний

реактор завантажувалася сировина, яка перемішувалася за допомогою магнітної мішалки 10 (інтенсивність перемішування 140 об/хв) задля уникнення утворення кірки на стінках апарата. Для інтенсифікації процесу переробки відходів у якості мікробіологічно активної добавки (МАД) використовували молочну сироватку, яка є вторинним сировинним ресурсом агропромислового комплексу наступного складу, %: вода – 90; білки (альбумін та глобулін) — 7; вуглеводи (молочний цукор) – 2,95; жири – 0,05 [24]. Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування при застосуванні у якості сировини рослинних відходів показано на рис. 8.5 [25].



1 – без додавання МАД; 2 – з додаванням МАД у співвідношенні «рослинні відходи : сироватка» 2:1; 3 – з додаванням МАД у співвідношенні «рослинні відходи : сироватка» 1:1

Рисунок 8.5 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу біохімічної переробки рослинних відходів

Експериментально доведено, що найбільший об'єм біогазу виділяється при використанні у якості сировини рослинних відходів та МАД у співвідношенні «рослинні відходи : сироватка» 1:1. Додавка сироватки призводить до підвищення виходу біогазу у 4,2 рази. Встановлено, що додавання МАД дозволяє скоротити час перебування сировини у реакторі з 27 до 22 діб, у 1,23 рази. При цьому виявлено, що вологість сировини без додавання сироватки до переробки склала 74,3%, а після – 79,6%. Вологість сировини з додаванням сироватки у співвідношенні «рослинні відходи : сироватка» 1:1 до зброджування становила 88,5%, а після – 91,2%.

На наступному етапі дослідили процес ще одного побічного продукту рослинного походження – бурякового жому в поєднанні з МАД. В подальших міркуваннях будемо називати суміш сироватки та сировини вихідним субстратом. Встановлено вплив співвідношення «сироватка : буряковий жом»

на вміст мінеральних компонентів субстрату (рис. 8.6), який визначали наступним чином.

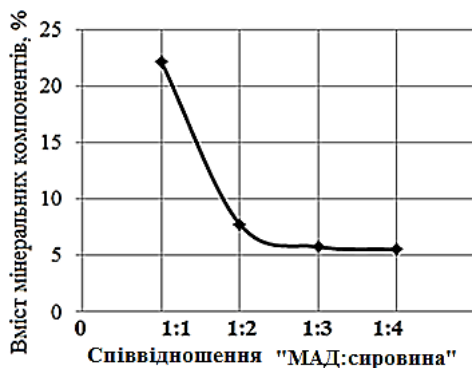


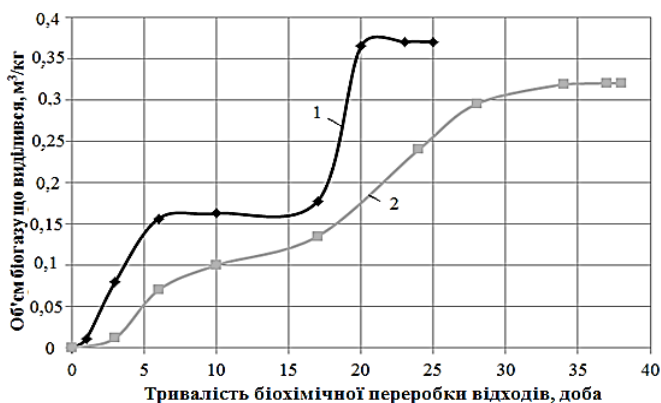
Рисунок 8.6 – Вплив співвідношення «сироватка: буряковий жом» на вміст мінеральних компонентів субстрату

Незначну кількість субстрату спочатку висушили до постійної маси у сушильній шафі (при температурі 100 – 105°C), а потім піддали обробці у муфельній печі (при температурі 700 – 900°C). Отримавши золу, далі мали змогу визначити відсотковий вміст мінеральних речовин, що містяться у кожному субстраті. Результати досліджень показали, що найбільша кількість мінеральних речовин (22,15%) міститься у субстраті зі співвідношенням компонентів «сироватка : буряковий жом» 1:1. Тому подальші дослідження з визначення об'єму біогазу, що виділився, проводили при співвідношенні компонентів 1:1. Залежність виходу біогазу від тривалості процесу біохімічної переробки при застосуванні у якості сировини бурякового жому з додаванням МАД і без додавання МАД надано на рис. 8.7 [23].

Встановлено, що для даного типу сировини добавка МАД призводить до прискорення процесу одержання біомінерального добрива з 38 до 25 діб, тобто у 1,52 разів і, як наслідок, дозволяє скоротити час перебування сировини у реакторі. Крім того, вихід біогазу у пробі без сироватки є меншим на 14%. Вологість одержано рідкого біомінерального добрива становить 84% (оптимальна вологість рідких біомінеральних добрив коливається в межах 80 – 90%). Вміст мінеральних компонентів у добриві складає 65,76%.

Отже, можна зробити висновок, що добавка МАД до сировини позитивно впливає на газовиділення та якість біомінерального добрива.

Компоненти біомінерального добрива для дослідів були обрані не випадково, адже жом від цукрового буряку та молочна сироватка є відходами харчової промисловості, що спрощує їх подальшу переробку та затрати на експлуатацію.



1 – з додаванням МАД; 2 – без додавання МАД  
 Рисунок 8.7 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу біохімічної переробки бурякового жому

Аналіз даних, отриманих під час дослідження одержання біомінерального добрива, наведений у табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Аналіз отриманих даних

Сировина	Час переробки, доба	Максимальна кількість біогазу, м³/кг
Рослинні відходи:		
без додавання сироватки	24	0,066
«рослинні відходи : сироватка» 1:2	27	0,28
«рослинні відходи : сироватка» 1:1	22	0,3
Буряковий жом:		
без додавання сироватки	38	0,32
«буряковий жом : сироватка» 1:1	25	0,37

Отримані дані свідчать про те, що вихід біогазу з рослинних відходів, навіть при наявності молочної сироватки у співвідношенні «рослинні відходи : сироватка» 1:1, менше ніж з бурякового жому. Виходячи з цього, хімічний склад добрива аналізували з тієї сировини, де вихід біогазу був більшим, а саме жому цукрового буряка.

В Україні стандарти на біомінеральні добрива, одержані з відходів відсутні. При розробці технологій одержання добрив з відходів і аналізу їх якості та можливості використання для вирощування сільськогосподарських культур орієнтуються на ДСТУ 7369-2013 «Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення», що є чинним з 01.01.2014 року. Класифікаційні групи допустимих величин вмісту важких металів у осадах, що

використовуються для виготовлення органо-мінеральних чи органо-мінеральних біоактивних добрив, мг/кг надано у табл. 8.2 [26].

Таблиця 8.2 – Класифікаційні групи допустимих величин вмісту важких металів у осадах, мг/кг сухої речовини (обмеження в дозах, частоті внесення і сфері застосування)

Назва показника	Група 1	Група 2	Група 3	Група 4	Група 5
	Використання (або виготовлення компосту) в дозах, адекватних стандартним добривам	Використання у дозі 3–4 т/га за сухою речовиною щорічно або не більше ніж 10 т/га раз у три роки	Використання у дозі 5–6 т/га за сухою речовиною раз на 5–7 років з обов'язковим контролюванням фонового вмісту елементів у ґрунтах	Не дозволено використовувати для удобрення сільськогосподарських культур без попереднього оброблення, можна використовувати лише як компонент для виготовлення компосту з органічними наповнювачами	Заборонено використовувати у сільському господарстві, можна застосовувати для удобрення декоративних насаджень, у зеленому, лісопарковому господарстві (рекультивация земель)
	Виготовлення органо-мінеральних чи органо-мінеральних біоактивних добрив з внесенням у дозах 1–3 т/га				
Стронцій	50–70	75–100	100–300	300–500	400–500
Плюмбум	100–200	400–600	600–750	750–1200	1200–1500
Гідраргіум	2–5	5–10	10–15	15–20	20–30
Кадмій	3–5	5–15	15–30	30–40	30–40
Нікель	50–75	75–150	150–200	200–400	400–600
Хром <sup>3+</sup>	100–400	400–600	600–750	750–2000	2000–4000
Манган	250–750	750–1500	1500–2000	2000–3000	3000–6000
Цинк	300–1000	1000–2000	2000–2500	2500–4000	4000–7000
Мідь	100–300	300–700	700–1500	1500–2500	2500–4000
Кобальт	5–20	20–50	50–100	100–150	150–200

Хімічний склад збродженого біо-мінерального добрива, одержаного з бурякового жому в поєднанні з МАД надано у табл. 8.3 [26].

Таблиця 8.3 – Хімічний склад рідкого біомінерального добрива, одержаного з бурякового жому в поєднанні з МАД в перерахунку на суху речовину у порівнянні з ДСТУ 7369:2013 першою групою

Найменування показника	Значення показника	ДСТУ 7369:2013 групи 1
Масова частка органічної речовини, %	34,24	не менше 40
Масова частка поживних речовин, %:		
Нітроген загальний	6,20	не менше 1,5
Фосфор загальний	1,44	не менше 0,7
Калій	5,95	–
Кальцій	12,89	–
Мікроелементи, мг/кг:		
Стронцій	52	50–70
Нікель	55	50–75
Цинк	426	300–1000
Купрум	147	100–300
Кобальт	6	5–20

В табл. 8.3 показано, що біомінеральне добриво, одержане з бурякового жому з добавкою молочної сироватки відповідає ДСТУ 7369-2013. Біомінеральне добриво містить достатню кількість поживних елементів: Нітрогену, Фосфору, Калію та Кальцію. Водночас вміст важких металів не перевищує гранично-допустимих норм. В наступних дослідженнях заплановано проведення виробничого випробування одержаного добрива для вирощування сільськогосподарських культур.

Виходячи з цих даних розроблено вихідні дані для розробки технічних умов на рідке біомінеральне добриво, одержане бурякового жому з добавкою молочної сироватки, які наведені у табл. 8.4.

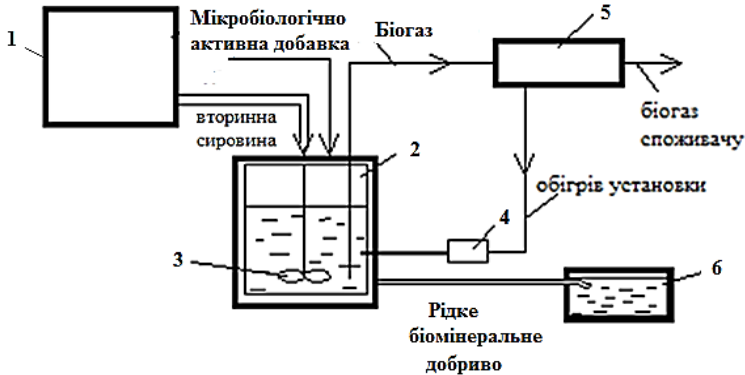
Таблиця 8.4 – Вихідні дані для розробки технічних умов на рідке біомінеральне добриво, одержане з бурякового жому з добавкою МАД

Найменування показників	Значення
1. Вологість, %, не більше	84
2. Масова доля органічної речовини, не менше %	5,5
3. Масова доля загального Нітрогену, %, не менше	1,0
4. Масова доля фосфорного ангідриду $P_2O_5$ , %, не менше	1,06
5. Масова доля калій оксиду $K_2O$ , %, не менше	2,3
6. Масова доля кальцій оксиду $CaO$ %, не менше	2,88

Добриво одержане в такий спосіб з бурякового жому має достатній вміст поживних для рослин елементів N – 1 %,  $P_2O_5$  – 1,06 %,  $K_2O$  – 2,3 %,  $CaO$  – 2,88

%, що дає змогу стверджувати, що добриво буде добре засвоюватись сільськогосподарськими культурами.

Розроблено технологічну схему промислового одержання рідкого біомінерального добрива та біогазу з вторинної сировини показано на рис. 8.8.



- 1 – збірник вторинної сировини; 2 – герметичний біореактор;  
3 – мішалка; 4 – система підігріву; 5 – збірник біогазу;  
6 – збірник рідкого біомінерального добрива

Рисунок 8.8 – Технологічна схема одержання рідкого біомінерального добрива та біогазу з вторинної сировини

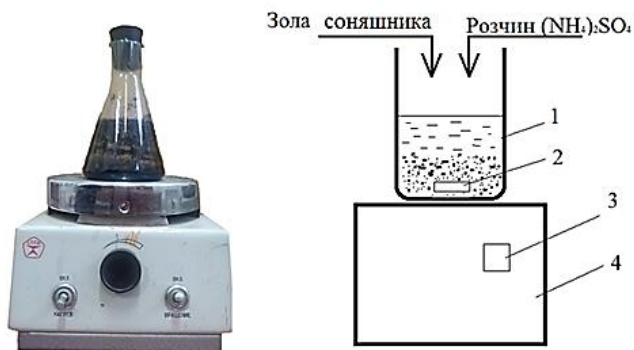
Схема функціонує наступним чином. Вторинну сировину (жом цукрового буряка, рослинні відходи, молочну сироватку) подають у збірник 1 для подрібнення та зберігання, потім суміш відходів направляють у герметично закритий та утеплений ззовні біореактор 2, що облаштований мішалкою 3. Біореактор укомплектований системою підігріву 4, яка підтримується потоком готового біогазу. Переробка відбувається протягом 25 діб з цукровим буряком у якості сировини, та 22 діб з рослинними відходами. Рідке біомінеральне добриво після біохімічної деструкції подається у збірник 7. Газ, що утворюється при цьому відводиться у збірник 6, а потім подається споживачу.

#### 8.4 Дослідження процесу одержання модифікованого добрива із золи соняшникового лушпиння та амоній сульфату

У наш час в українському виробництві добрив, частка фосфорно-калійних складає приблизно 3%, тому в зв'язку з гострим їх дефіцитом в Україні суттєво збільшуються ризики виснаження ґрунтів при вирощуванні сільськогосподарської продукції. Для протидії цим негативним явищам, необхідно створити комплексні гранульовані органо-мінеральні добрива які б містили мінеральні поживні речовини NPK, розкислюючі домішки та гумінові речовини. В якості нітрогеновмісних речовин можна застосовувати розчини

амонію сульфату [27]. В якості фосфорно-калійних речовин можна застосовувати золу соняшника, яку отримують в результаті спалювання лушпиння яке є побічним продуктом при виробництві соняшникової олії [27].

Схема та зображення лабораторної установки отримання добрива з амоній сульфату та золи лушпиння соняшника представлена на рис. 8.9 [28].



1 – реактор, 2 – магніт, 3 – перемикач, 4 – магнітна мішалка  
Рисунок 8.9 – Схема лабораторної установки одержання добрива

Поставлена задача у модифікації добрива золою соняшникового лушпиння досягалась шляхом змішування компонентів на електромагнітній мішалці. Для модифікації у якості нітрогеновмісних речовин обрано розчин амоній сульфату, а в якості фосфорно-калійних – золу соняшника. Хімічний аналіз лушпиння соняшника наведено у табл. 8.5 [29].

Таблиця 8.5 – Хімічний склад золи лушпиння соняшника

Склад золи	Вміст, %
Калій оксид	32,49
Кальцій оксид	24,31
Магній оксид	14,68
Сульфур(IV) оксид	13,86
Фосфор оксид	7,51
Кремній оксид	1,96
Натрій оксид	1,68

Виходячи з табл. 8.5, можна зробити висновок, що зола лушпиння соняшника має у своєму складі значну кількість Калію та Кальцію порівняно з іншими поживними елементами, що в свою чергу важливо при розробці технології одержання нового мінерального добрива. Лушпиння соняшника має зольність 8,2%, вміст Карбону складає 91,8%. Зола одержували в результаті спалювання лушпиння у муфельній печі при температурі 700°C. Після отримання золи, її додавали у водний розчин амоній сульфату, попередньо



підігрітий за технологією до 75 °С. Перемішування реагуючих компонентів здійснювали за допомогою магнітної мішалки. Після 1 год інтенсивного перемішування отриману суміш розміщували у сушильний шафі для отримання сухого добрива. Хімічний склад мінерального добрива, одержаного з золи соняшникового лушпиння та розчину амоній сульфату наведено у табл. 8.6.

Таблиця 8.6 – Хімічний склад мінерального добрива, одержаного з золи соняшникового лушпиння та розчину амоній сульфату

Найменування показника	Значення показника
Масова частка поживних речовин, %	
Нітроген загальний	22,00
Фосфор загальний	1,64
Калій	13,48
Кальцій	17,36
Магній	8,80
Сульфур	30,93
Кремній	0,91
Натрій	0,62

Показники хімічного складу, які було отримано у ході лабораторних досліджень, дають змогу зробити висновок, що дане мінеральне добриво багате на Сульфур, Нітроген, Кальцій і Калій. Ці хімічні елементи мають значний вплив на ґрунт. І сприяють гарному засвоюванню рослинами. В житті рослин Сульфур відіграє важливу фізіологічну роль, входячи до складу рослинних білків, беручи участь в утворенні рослинних олій і деяких ферментів. Також Сульфур впливає на фотосинтез рослин і метаболізм Нітрогену.

Нітроген – найбільш широко використовуваний макроелемент, найважливіший будівельний матеріал рослин, який збільшує зелену (вегетативну) масу культур і, як наслідок, врожайність. Нітроген бере участь у утворенні білків, як важлива складова частина знаходиться в нуклеопротейнах і нуклеїнових кислотах, входить до складу молекули хлорофілу, вітамінів, алкалоїдів.

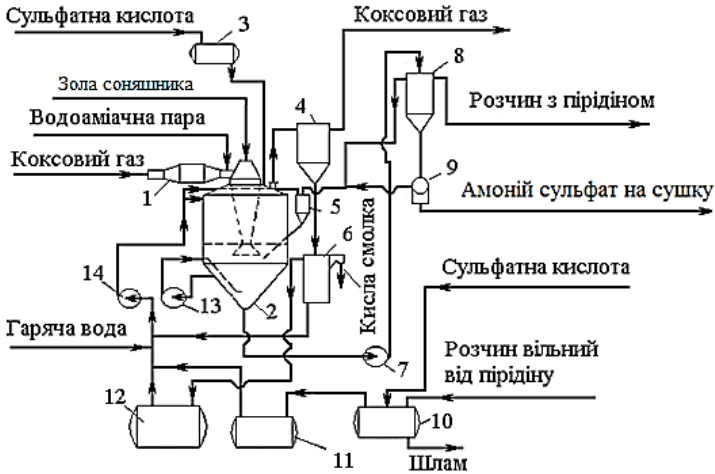
Калій – макроелемент, що підвищує врожайність, якість та стійкість рослин. Калій позитивно впливає на стійкість рослин до засухи, низьких температур, шкідників і грибкових захворювань, дозволяє рослинам економічніше і продуктивніше використовувати воду, посилює перенесення речовин в рослині та розвиток кореневої системи.

Кальцій бере участь у водному, вуглеводному і нітрогенному обміні речовин у рослині, нейтралізує дію органічних кислот, регулює процеси обміну речовин, водний та фізіологічний баланс клітини. Кальцій також необхідний рослині для створення нуклеїнових кислот, з ним тісно пов'язані фотосинтез та енергетичний обмін.

Фосфор обов'язковий компонент складних білків. Достатня кількість Фосфору сприяє кращому засвоєнню інших макроелементів. Фосфор

прискорює утворення та досягання плодів у рослин. При його нестачі сповільнюється ріст, цвітіння, зав'язування та досягання плодів.

Технологічна схема одержання мінерального добрива на основі амоній сульфату модифікованого золю соняшника показана на рис. 8.10.



- 1 – підігрівач коксового газу; 2 – сатуратор; 3 – напірний бак;  
 4 – кислотний вловлювач; 5 – каструля зворотних потоків;  
 6 – циркуляційна каструля; 7, 13, 14 – насоси; 8 – приймальник кристалів;  
 9 – центрифуга; 10, 11, 12 – збірники

Рисунок 8.10 – Технологічна схема одержання мінерального добрива на основі амоній сульфату модифікованого золю соняшника

Охолоджений до 25–30°C та очищений від туманоподібної смоли в електрофільтрах коксовий газ надходить у підігрівник 1 (решофер), де нагрівається глухою парою до 50–60°C. Далі підігрітий газ змішується з амоніаком, отриманим при переробці надсмольної води, і надходить у сатуратор 2 по центральній газовій трубі, яка закінчується газорозподільним зонтом, що занурений в маточний розчин на глибину 250 мм. Сюди одночасно подають золю соняшника, для збільшення кількості поживних елементів у добриві. Тут газ барботує через розчин сульфатної кислоти, при цьому амоніак, що міститься в газі, зв'язується в добриво.

Одночасно з газу витягаються піридинові основи. Маточний розчин, звільнений від піридинових основ, надходить у реактор-підкислювальник 4, де підкисляється сульфатною кислотою до концентрації 10–12 %, і потім у збірник або в циркуляційну каструлю 6, звідки насосом 14 подається в сатуратор.

В процесі роботи в сатураторі необхідно підтримувати постійну та достатньо високу температуру для того, щоб вся волога у вигляді водяної пари уносилася разом з коксовим газом, що виходить з сатуратора. Ця волога

надходить в разі з газом, пароаміачною сумішшю та сульфатною кислотою з центрифуги при промивці добрива та з лопушки сатуратора. Необхідно випарувати надлишкову вологу також для того, щоб у сатураторі утворилися крупні кристали добрива. Температура в сатураторі підтримується підігрівом ковкового газу в підігрівнику 1.

Вихідний із сатуратора газ звільняється від бризів кислоти, що захоплюються ним, у кислотному вловлювачі 4, охолоджується далі в холодильниках і направляєється в подальше використання.

При зниженні кислотності розчину в сатураторі до 6–8 % починають виділятися кристали добрива, що осідають на конічне дно сатуратора. За допомогою відцентрового насоса пульпа (суміш кристалів і маткового розчину) перекачується в кристалоприймач 8. Маточний розчин, що збирається у верхній частині кристалоприймача, через бічний штуцер переливається в циркуляційну каструлю 6 і повертається в сатуратор. Кристали добрива безупинно надходять із приймача 8 у центрифугу 9, де віджимаються від маткового розчину і промиваються гарячою водою при температурі 80 °С. Відфуговане добриво з центрифуги подається у сушарку чи безпосередньо на склад. Фугат з центрифуги 9 безперервної дії надходить в каструлю зворотних потоків 5 і далі потрапляє в сатуратор.

Частина розчину із сатуратора по спеціальному рівчаку надходить у циркуляційну каструлю 8, відкля безупинно перекачується назад у насосом 14. При безупинному перекачуванні пульпи із сатуратора в кристалоприймач з поверненням маткового розчину в і при циркуляції частини розчину через циркуляційну каструлю 8 у сатураторі підтримується постійний рівень рідини і досягається її гарне перемішування, завдяки чому кристали солі постійно знаходяться в зваженому стані. Рівень маткового розчину в сатураторі підтримується постійним за допомогою спеціального бічного штуцера, через який надлишок маткового розчину відводиться в циркуляційну каструлю 6, яка являється одночасно гідравлічним затвором, що робить неможливим вихід газу з сатуратора разом з розчином. При виникненні в ванні сатуратора надлишку маткового розчину останній з циркуляційної каструлі самотоком перетікає в збірник 12, звідки по потребі насосом 14 повертається в сатуратор.

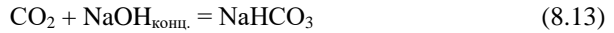
Модифіковане добриво, яке надходить на склад транспортером із сушильного відділення, розподіляється по складу за допомогою грейферного крана у вигляді куп висотою 5–7 м.

## **8.5 Одержання кальцинованої соди з відходів**

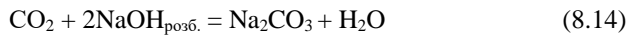
При використанні у якості сировини або палива метану, виробленого із біогазу після переробки відходів необхідно, попередньо вилучити вуглекислий газ, який є баластом даного виробництва. Окрім того, розробка раціонального методу вилучення вуглекислого газу призведе до уникнення парникового ефекту, що обумовлений виділенням  $\text{CO}_2$  і однієї з причин глобального потепління. Біогаз, що утворювався в процесі анаеробної переробки відходів

розділяли, пропускаючи його через розчин натрій гідроксиду, задля того, щоб відділити метан від вуглекислого газу [30].

В залежності від концентрації натрій гідроксиду взаємодія NaOH з CO<sub>2</sub> біогазу може привести до утворення різноманітних речовин. У випадку концентрованого розчину лугу утворюється кисла сіль – натрій гідрокарбонат за реакцією[30]:



В результаті взаємодії розбавленого розчину NaOH з діоксидом Карбону утворюється цінний для хімічної промисловості продукт – кальцинована сода за реакцією[30]:



В світлі цього, вирішується одна із задач експериментальної роботи, що полягає у дослідженні особливостей та кінетики утворення кальцинованої соди як супровідного продукту процесу біохімічної деструкції відходів.

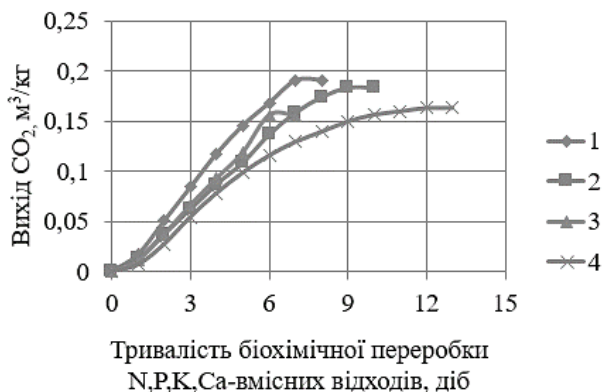
У якості вихідної сировини використовували відходи органо-мінерального походження, які утворюються у Дніпропетровській області і потребують безпечної утилізації, а саме: осади стічних вод, рослинні відходи, побутові відходи та відходи тваринницького комплексу. У табл. 8.7 показано співвідношення вихідних компонентів, які завантажувалися у реактор біохімічної переробки в перерахунку на 1 кг сухої речовини. Для інтенсифікації процесу переробки відходи були попередньо гомогенізовані та мікробіологічно активовані[30].

Виявлено експериментальну залежність виходу CO<sub>2</sub> від тривалості біохімічної переробки відходів та вихідної сировини (рис. 8.11) [30].

Виходячи із одержаних експериментальних даних, найбільший вихід карбон(IV) оксиду 0,1904 м<sup>3</sup>/кг за 6 діб (рис. 8.11, крива 1) спостерігається при використанні у якості вихідної сировини Ca<sub>5</sub>OH(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, рослинних відходів, ущільненого активного мулу; вихід вуглекислого газу при переробці фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільненого активного мулу становить 0,1829 м<sup>3</sup>/кг за 9 діб (рис. 8.11, крива 2).Об'єм утвореного вуглекислого газу при переробці відходів тваринницького комплексу з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів становить 0,1554 м<sup>3</sup>/кг (рис. 8.11, крива 3) за 6 діб процесу. При анаеробній переробці побутових відходів з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів (рис. 8.11, крива 4) вихід CO<sub>2</sub> складає 0,1632 м<sup>3</sup>/кг при тривалості процесу 12 діб. Якість біогазу (% об.) залежно від вихідної сировини наведено у табл. 8.8 [30].

Таблиця 8.7 – Співвідношення вихідних компонентів, які завантажувалися у реактор біохімічної переробки відходів у перерахунку на 1 кг сухої речовини

Сировина	Вихідні компоненти	Вміст, %
А	Рослинні відходи	50,0
	Ущільнений активний мул	40,0
	Осад після вилучення фосфатів шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [ $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]	10,0
	Всього	100
Б	Ущільнений активний мул	20,0
	Осад після вилучення фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння	80,0
	Всього	100
В	Відходи тваринницького комплексу	90,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів	10,0
	Всього	
Г	Побутові відходи	90,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів	10,0
	Всього	100



- 1 –  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинні відходи, ущільнений активний мул;  
 2 – осад після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння, ущільнений активний мул;  
 3 – відходи тваринницького комплексу з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів; 4 – побутові відходи з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів

Рисунок 8.11 – Залежність виходу  $\text{CO}_2$  від тривалості біохімічної переробки відходів та вихідної сировини

Таблиця 8.8 – Якість біогазу залежно від марки біомінерального добрива

Сировина	Якість біогазу, % об.		
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Інші гази
А	71	28	близько 1
Б	68	31	
В	62	37	
Г	65	34	

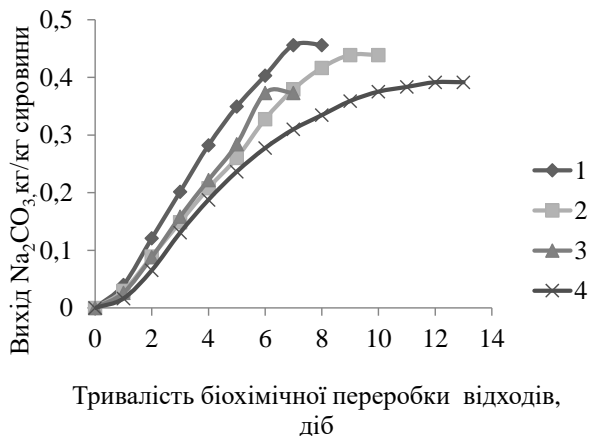
Видно, що найбільша кількість метану 71% спостерігається у біогазі, отриманому з сировини марки А, тобто рослинних відходів, ущільненого активного мулу та осаду після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри; найменша – 62%, з сировини марки В, тобто відходів тваринницького комплексу з додавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів. Біогаз для досліджень отримували у лабораторних умовах, внаслідок біохімічної деструкції відходів, а як поглинач CO<sub>2</sub> використовували NaOH концентрацією 5, 10, 15, 20, 30 %. Одержаний біогаз пропускали через розчин луку і потім визначали залишковий вміст карбон(IV) оксиду у газовій суміші. У табл. 8.9 показано результати експериментальних досліджень вмісту карбон(IV) оксиду у біогазі до та після поглинання в залежності від концентрації NaOH, %[30].

Таблиця 8.9 – Вміст карбон(IV) оксиду у біогазі до та після поглинання в залежності від концентрації NaOH, %

Концентрація NaOH, %	Вміст CO <sub>2</sub> у біогазі, %		Ефективність вилучення CO <sub>2</sub> , %
	До обробки NaOH	Після обробки NaOH	
1	2	3	4
5	28	0,616	97,80
	31	0,715	97,69
	37	0,851	97,70
	34	0,786	97,68
10	28	0,364	98,7
	31	0,434	98,6
	37	0,452	98,77
	34	0,499	98,53
15	28	0,361	98,71
	31	0,432	98,60
	37	0,449	98,70
	34	0,498	98,53
20	28	0,359	98,71
	31	0,43	98,60
	37	0,442	98,80
	34	0,493	98,55

Продовження табл. 8.9			
1	2	3	4
25	28	0,572	97,95
	31	0,548	98,23
	37	0,565	98,47
	34	0,569	98,32
30	28	0,597	97,86
	31	0,622	97,99
	37	0,678	98,16
	34	0,685	97,98

Встановлено, що найвищий ступінь поглинання  $\text{CO}_2$  98,53–98,71% досягається за концентрації  $\text{NaOH}$  в інтервалі 10–20%. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Порівняння експериментальних даних, одержаних при різних концентраціях натрій гідроксиду дозволяють зробити висновок про те, що оптимальною є концентрація  $\text{NaOH}$  – 10%. Тому подальші експериментальні дослідження процесу одержання кальцинованої соди проводили саме при цій концентрації. На рис. 8.12 представлено вихід кальцинованої соди в залежності від типу сировини[30].



1 –  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинні відходи, ущільнений активний мул;  
 2 – осад після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння, ущільнений активний мул;  
 3 – відходи тваринницького комплексу з добавкою з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів; 4 – побутові відходи з добавкою з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів

Рисунок 8.12 – Вихід кальцинованої соди від тривалості біохімічної переробки відходів при поглинанні  $\text{CO}_2$  із біогазу 10 % розчином  $\text{NaOH}$

Аналіз одержаних даних дозволяє зробити заключення, що найбільший вихід кальцінованої соди 0,456 кг/кг сировини виявлено при поглинанні CO<sub>2</sub>, що утворюється при анаеробній переробці Ca<sub>5</sub>OH(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, рослинних відходів та уціленого активного мулу; найменший вихід Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0,37296 кг/кг сировини спостерігали при обробці 10 % розчином NaOH відходів тваринницького комплексу з додавкою з додавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів (крива 3). Оптимальний час перебування відходів у реакторі (6–12 діб) в залежності від вихідної сировини.

Таким чином, технологія переробки відходів передбачає зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище за рахунок поглинання CO<sub>2</sub> із біогазу з одержанням кальцінованої соди, а також отримання метану, який можна використовувати як паливо для технологічних цілей або сировину для одержання амоніаку у хімічній промисловості [30].

## 8.6 Література

1. Веденев А.Г. Биогазовые технологии в Кыргызской Республике / А.Г. Веденев, Т.А. Веденева. – М.: Полиграф оформление, 2006. – 90 с.
2. Сидоров Ю. І. Сучасні біогазові технології // *Biotechnologia Acta*. – 2013. – Т. 6. – № 1. С. 46–61.
3. Эдер Б. Биогазовые установки: практическое пособие. Основы планирования. Строительные работы. Типы установок. Экономическая обоснованность / Б. Эдер, Х. Шульц. – М.: ZorgBiogas, 2008. – 238 с.
4. Баадер В. Биогаз: теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерфер; перевод с нем. и предисловие М.И. Серебряного – М.: Колос, 1982. – 148 с.
5. Скляр О.Г. Методи інтенсифікації процесів метанового зброджування/ О.Г. Скляр, Р.В. Скляр // *Вісник НВ ТДАТУ*. – 2016. – В4.– № 1. – С. 3-9.
6. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. The Possibility of Organo-Mineral Fertilizer Production from Sewage Sludge // *Waste and Biomass Valorization*.– 2017.– Vol.8.– Issue 5.– pp. 1781–1791.
7. Утилізація відходів з отриманням біопалива та добрив/ Карпенко В.І., Козлов В.В., Городок Л.П., Горлінський О.В. // *Проблеми екологічної біотехнології*.– 2012.– № 2. – С. 97–123.
8. Пат. 53597 Україна, МКВ С09F 9/00 Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива/ Харченко А. М., Данилов Ю. Б., Шапорев В.П., Зінченко М.Г., Харченко М. А., Михайлюк В. М., Тинда О. А.; Данилов Ю. Б., Шапорев В.П. – № 201004628; Заявл. 19.04.2010; Опубл. 11.10.2010, Бюл. № 19.
9. Пат. 88797 Україна, МКВ С05F 3/00 Органо-мінеральне добриво/ Дворецкий В. Ф. (Україна); Дворецкий В. Ф. – № 201315356; Заявл. 27.12.2013; Опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6.



10. Пат. 93913 Україна, МКВ С05F 3/00 Органо-мінеральне добриво та спосіб безперервного його виробництва / Юрченко І. В. (Україна); Юрченко І. В. – № 200814523; Заявл. 16.12.2008; Опубл. 25.03.2011, Бюл. № 6.

11. Биологизация минеральных удобрений как способ повышения эффективности их использования / Завалин А.А., Чеботарь В.К., Ариткин А.Г., Сметов Д.Б. // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – № 9. – С. 45–47.

12. Пат. 110246 Україна, МКВ С05С 1/00 Комбіноване рідке біомінеральне добриво / Скрипка О.М., Токмакова Л.М., Волкогон В.В. (Україна); власник Скрипка О.М. – № 2016 06727; Заявл. 21.06.2016; Опубл. 26.09.2016, бюл. № 18.– 4 с.

13. Гринь Г.І., Грінцова А.В., Ларіна І.В., Кобзев О.В., Авіна С.І. Отримання кальцинованої соди аміачним способом та методи утилізації рідких відходів виробництва // Молодий вчений. – № 10 (62). – 2018. С. 126–129.

14. Технологія неорганічних речовин. Частина 2. Кислоти та луги / Волошин М. Д., Шестозуб А. Б., Черненко Я. М., Іванченко А.В. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2014. – 349 с.

15. Спосіб одержання соди та мінеральних добрив: пат. 51829 Україна. № а200900128; заявл. 08.01.2009; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 15.

16. Спосіб виробництва кальцинованої соди: пат. 64246 Україна. № а201101690; заявл. 14.02.2011; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21.

17. Соддигов Ф.Б., Зулярова Н.Ш., Мирзакулов Х.Ч. Исследования по получению рассолов для производства кальцинированной соды из галитовых отходов калийного производств. Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2016. № 9(30). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3641>

18. Ivanchenko A.V. Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products/ A.V. Ivanchenko// Pratsi Odes'kyi Politechnichniy Universytet. – 2015. – № 3(47). – P. 126–132.

19. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод / А.В. Іванченко, О.Р. Белянська // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. – 2015. – № 30 (1139).– С. 39–45.

20. Белянська О.Р. Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу / О.Р. Белянська, А.В. Іванченко, М.Д. Волошин // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/6 (75) 2015. – С.43–47.

21. Іванченко А.В. Дослідження та розробка ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з додавкою опалого листя / А.В. Іванченко, М.Д. Волошин // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – 2016. – № 2(28). – С. 131–136.

22. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біомінерального добрива з відходів / А.В. Іванченко // Збірник наукових праць Дніпровського

державного технічного університету (технічні науки). – 2017. – № 1(30). – С. 170–175.

23. Іванченко А.В. Використання молочної сироватки в технології одержання біомінеральних добрив з відходів / А.В. Іванченко, А.А. Гром, Д.О. Судакова // Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки). – 2018. – № 1(32). – С. 119–127.

24. Пат. 129380 Спосіб одержання рідкого біомінерального добрива з відходів/ Іванченко А.В.; власник Дніпровський державний технічний університет. – u 201805304; Заявл. 14.05.2018; Опубл. 25.10.2018, бюл. № 20.

25. Іванченко А.В. Дослідження процесу одержання біогазу з рослинної сировини та його вплив на організм людини // А.В. Іванченко, Д.О. Судакова, А.А. Гром, О.А. Крюковська // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки). – 2019. – Том 30 (69), Ч. 2, № 1. – С. 40–43.

26. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення (БЗ №3-6-2013/209): ДСТУ 7369-2013. – [Чинний з 2014.01.01]. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 7 с.

27. Органо-мінеральні добрива модифіковані соняшникомовою золою [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ihf.kpi.ua/article/organo-mineralni-dobryva-modifikovani-sonyashnikovoyu-zoloyu>

28. Іванченко А.В. Дослідження процесу одержання модифікованого добрива із золи соняшникового лушпиння та розчину амоній сульфату/ А.В. Іванченко, А.А. Гром, Д.О. Судакова / Матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку»: Зб. наук. праць. – Переяслав-Хмельницький, 2018. – Вип. 47. – С. 487–489.

29. Семірненко Ю.І. Утилізація золи лушпиння соняшника / Ю.І. Семірненко, С.М. Бондаренко // Вісник Сумського національного аграрного університету. – 2016. – №3(28). – С. 152–155.

30. Іванченко А.В. Дослідження процесу одержання кальцинованої соди з відходів // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки). – 2019. – Т. 30 (69). – Ч. 2. – № 4. – С. 55–60.

## РОЗДІЛ 9

### СУЧАСНІ «ЗЕЛЕНІ» ТЕХНОЛОГІЇ СИНТЕЗУ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Застосування контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для синтезу наночасток, у тому числі і методом «зеленого синтезу» є інноваційним і перспективним напрямом досліджень, які успішно виконуються на базі обладнаних лабораторій кафедри Технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». Ця наукова тема має значні позитивні результати і численні нагороди. Отримані наночастки металів знайшли широке застосування завдяки високим антибактеріальним і антиоксидантним властивостям, пройшли успішну апробацію незалежними експертами. Їх специфічні властивості дозволяють використовувати у якості каталізаторів, для знезараження води, у тому числі для медичної і косметичної галузі, для зупинення корозійних процесів та виготовлення різноманітних антибактеріальних покриттів декоративного і захисного призначення. Крім того, до стадії стабілізації і відновлення залучені вторинні відходи сільськогосподарської промисловості, що є вигідним і ефективним процесом утилізації рослинної сировини, яка вилучається під час виготовлення продуктів харчування. Тобто, розроблена «зелена технологія» вирішує питання утилізації відходів, які раніше просто складувались на звалищах та займали значні площі родючих сільськогосподарських земель або земель придатних для використання у інших галузях.

#### 9.1 Світове виробництво і застосування наночасток срібла

Одним із широко досліджуваних видів наноматеріалів є наночастки срібла (НЧ Ag) [1]. Перш ніж розглянути їх властивості, методи отримання і варіанти практичного використання, слід визначитись з термінологією нанооб'єктів. В даний час немає нанотехнологічних стандартів і чіткої термінології наноматеріалів. Вітчизняні та закордонні науковці використовують різну термінологію: нанодисперсії срібла, колоїди срібла, золі срібла, завіси срібла, наноструктури срібла [2]. Наразі відповідно до методології класифікації запропонованої у ISO/TR 11360:2010 «нанодерево», що є найбільш інформативною, використовують термін – наночастки (рис. 9.1) [3].

На сьогодні світове виробництво НЧ Ag, за різними оцінками, становить в межах 360–450 тон на рік [4], а до 2025 року зросте до 800 т/рік. Загальносвітові витрати на нанотехнологічні проекти зараз перевищують \$9 млрд. на рік, зокрема США належить приблизно третина всіх світових інвестицій у нанотехнології. Не відстають від США Європейський Союз і Японія. Дослідження у цій сфері активно здійснюють також країни СНГ, Австралія, Канада, Китай, Південна Корея, Ізраїль, Сінгапур, Бразилія і Тайвань. В останніх звітах міжнародної програми Project on Emerging Nanotechnologies (PEN, (<http://www.nanotechproject.org>)) повідомляється про 1814 споживчих товарів від 622 компаній у 32 країнах, що займаються одержанням та

комерційною реалізацією продуктів з НЧ Ag. До числа компаній-виробників НЧ Ag відносяться: Blue Nano, Cambrios, Agfa, Blue Nano, Carestream Advanced Materials, Cima Nanotech, Dow Chemical, PolyIC, Ferro, Saint-Gobain, Sigma Technologies, Suzhou NanoGrid Technology and Sumitomo Metals and Mining, Nano Silver Manufacturing Sdn Bhd, Nova Centrix, Advanced Nano Products Co. Ltd., Ames Goldsmith Corporation, Creative Technology Solutions Co. Ltd., Applied Nanotech Holdings, Inc., NanoMas Technologies, Inc., ras materials, SILVIX Co., Ltd. and Bayer MaterialScience AG.

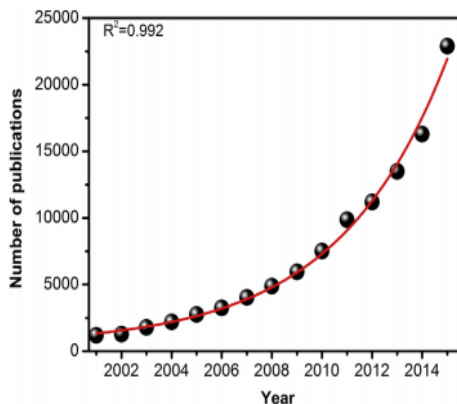


Рисунок 9.1 – Кількість опублікованих документів на тему срібних наночастинок (НЧ Ag). Дані були отримані на рік від Google Scholar за допомогою ключового слова «срібні наночастки/ silver nanoparticles», виключаючи цитати та патенти до 15 грудня 2015 року

В табл. 9.1 наведено перелік компаній-виробників та характеристики (стан) наночастинок срібла, що наразі отримують у промислових об'ємах.

Таблиця 9.1 – Компанії-виробники та характеристики наночастинок срібла, що мають промислове виробництво (Syafiuddin, A., Salmiati, Salim, M. R., Beng Hong Kueh, A., Hadibarata, T., & Nur, H. (2017). A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64(7), 732–756.)

Назва компанії	Розмір (нм)	Стан
1	2	3
ABC Nanotech	15–35	Суспензія
Applied Nanotech Holdings	45	Порошок
Auto Fibre Craft	30–54	Порошок
Chengdu Alpha Nano Technology	30–50	Порошок
Cline Scientific	30	Суспензія
EPRUI	20–80	Порошок
Inframat Advanced Materials LLC	127	Порошок

Продовження табл. 9.1		
1	2	3
IoLiTec	35	Порошок
Kemix	90	Порошок
Microspheres-Nanospheres	2–250	Суспензія
MKnano	90	Порошок
MTI Corporation	55	Порошок
NaBond	25	Порошок
Nano Ocean Tech	6	Порошок
Nano Technology Inc.	127	Порошок
NanoComposix, Inc.	10-127	Суспензія
Nanocs	30	Суспензія
Nanogap	25–45	Порошок
NanoXpert	20	Суспензія
Particular GmbH	5–10	Суспензія
PlasmaChem GmbH	20	Суспензія

Такий попит обумовлений поліфункціональними властивостям НЧ Ag [5]. Наразі вже достовірно встановлено, що НЧ Ag проявляють антимікробні, протигрибкові, антивірусні, каталітичні та інші властивості. Це обумовлює можливість їх практичного застосування у різних галузях: водоочищенні та водопідготовці, текстильному, харчовому, хімічному виробництвах, медицині, каталізі тощо (рис. 9.2).

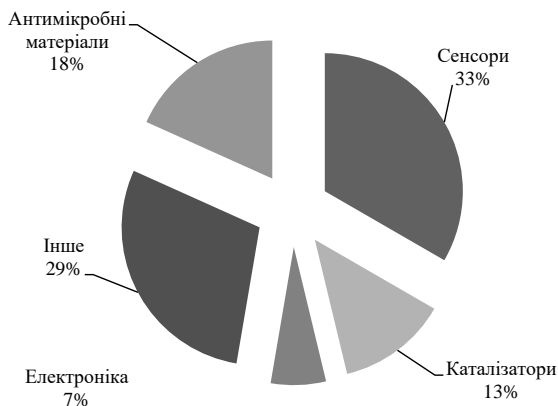


Рисунок 9.2 – Сфери застосування наночастинок срібла (НЧ Ag) відповідно до видання Thomson Reuters WoS (Juganson, K., Ivask, A., Blinova, I., Mortimer, M., & Kahru, A. (2015). *NanoE-Tox: New and in-depth database concerning ecotoxicity of nanomaterials*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 1788–1804.)

Оцінка публікацій наукометричної бази даних щодо практичного застосування НЧ Ag свідчить про переважне використання їх в сенсорних (31%), антимікробних (17%) властивостей та інших галузях (27%). Проте, за оцінками практичного застосування, НЧ Ag на діючих світових підприємствах, наразі, в більшій мірі, застосовуються при виробництві косметичних та побутових засобів використання.

В роботах [6–7] повідомляється про синтез та їх використання у складі побутової фарби, систем кондиціонування повітря, пакувальних матеріалів (харчових контейнерів). Одним з основних напрямів практичного застосування НЧ Ag є їх використання як окремо так і у складі композитних матеріалів очищення/знезараження питної та стічних вод. Відомо значну кількість матеріалів очищення та знезараження питної води, модифікованих НЧ Ag. Відомо про введення наночасток срібла (середній розмір 28 нм) у складі активованого вугілля. Показане повне знешкодження *E. coli*  $10^4$  КУО/мл за 25 хв. контакту 1,62 л/г питної води пропусканням через колону 8 см. Ряд публікацій свідчить про ефективність НЧ Ag у складі композитних матеріалів: альгінаті гранули, альгінатно-хітозанові гранули, фільтри-спонжи [8]. Ефективність антимікробної дії становить до 86–100% до гам-позитивних та грам-негативних бактерій. Повідомляється про осадження НЧ Ag на цеоліт, пісок, склопластик, аніонні і катіонні смоли для дезінфекції підземних вод [9]. Продуктивність цих субстратів в якості антибактеріальної системи фільтрації води була випробувана при видаленні патогенних бактерій *E. coli*, *S. typhimurium*, *S. dysenteriae* і *V. cholerae* у підземних водах і становила 67–100%.

Широкого практичного застосування набуло введення НЧ Ag (0,1–2,0 мас. %) у складі оксидів ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, і їх використання як каталізаторів розкладання органічних забруднювачів. Повідомляється, що застосування модифікованих матеріалів дозволяє підвищити ступінь очищення та розкладання органічних та неорганічних барвників.

Властивості наночасток срібла в значній мірі залежать від способів їх одержання. Методи одержання НЧ наразі умовно розділяють на дві групи: диспергування («Top-Down») та конденсація («Bottom-Up») (рис. 9.3). Методи групи «Top-Down» ґрунтуються на принципі зменшення розмірів твердих матеріалів. Так, нанодисперсні порошки можуть бути одержані шляхом подрібнення вихідних матеріалів в результаті фізичного (механічного), хімічного та комбінованого впливу.

Прикладом методу подрібнення можна назвати лазерну абляцію, що є доволі поширеним з огляду на його простоту та доступність. Суть методу полягає в опроміненні металевої мішені потужними лазерними імпульсами, при цьому частина речовини видаляється із поверхні та конденсується у середовищі навколо мішені. Залежно від намірів подальшого використання НЧ, абляцію здійснюють у інших середовищах, причому не лише у рідинах, але і у газах. Автори вивчали процес формування НЧ срібла внаслідок абляції у деіонізованій воді, ацетоні та етанолі [10]. Загальні твердження свідчать, що лазерна абляція дозволяє отримувати металеві НЧ у рідині, але продуктивність



Принцип методів групи «Button-Up» полягає в формуванні матеріалів певного розміру з малих структурних одиниць (переважно атомів та молекул). Втілити такі перетворення можна за рахунок: хімічних перетворень, самоорганізації та направленої агрегації. Методи саме цієї групи є найбільш поширеними для синтезу НЧ срібла (табл. 9.3–9.4).

Таблиця 9.3 – Синтез НЧ срібла з використанням хімічного відновлення

Сіль срібла	Відновлюючий агент	Стабілізатор	срібло розмір (нм)
AgNO <sub>3</sub>	Гідразин гідрат і цитрат натрію	Додецилсульфат натрію	10–20
AgNO <sub>3</sub>	D (+) – глюкоза і NaOH	–	8 та 24
AgNO <sub>3</sub>	Галова кислота	Галова кислота	7–89
AgNO <sub>3</sub>	Гідразин гідрат і цитрат натрію	Додецилсульфат натрію	10–20
AgNO <sub>3</sub> AgNO <sub>3</sub>	Боргидрид натрію	Цитрат натрію	5 10–30
AgNO <sub>3</sub>	Анілін	Етилтриметиламмоний бромід	50–175
AgNO <sub>3</sub>	Етиленгліколь	Полі (вінілпіролідон)	8–10
AgNO <sub>3</sub>	Етиленгліколь	Полі (вінілпіролідон)	17,2 – 3,4 до 37,3–5,5
AgNO <sub>3</sub>		–	20–100
AgNO <sub>3</sub>	NaOH	Поліаніонна Na + полі (γ-глутамінова кислота)	20–80
AgNO <sub>3</sub>	Тринатрій цитрат дегідрат (TSC) і тартрат калію	Полі (вінілпіролідон), додецилсульфат натрію (SDS)	35
AgNO <sub>3</sub>	Глюкоза	Полі (вінілпіролідон)	5–15
AgNO <sub>3</sub>	Полі (вінілпіролідон) і желатин	Глюкоза, фруктоза, лактоза і сахароза	15–30
AgNO <sub>3</sub>	D-глюкоза	карбоксиметилцелюлоза, NaOH	10–80
AgNO <sub>3</sub>	Полі (етиленгліколь)	Полі (етиленгліколь)	13–478
AgNO <sub>3</sub>	Полі (етиленгліколь)	–	17 2
AgNO <sub>3</sub>		–	17–70
AgNO <sub>3</sub> AgNO <sub>3</sub>	NaOH і боргидрид натрію	Олеїнова кислота (ОА) і полі (акрилова кислота) (ПАА)	7,3 (2,2) та 14,3 (1,8)
		–	5–100
AgNO <sub>3</sub>	Етиленгліколь	Полі (вінілпіролідон)	3,5–6
	Етиленгліколь	–	



Таблиця 9.4 – Одержання наночастинок срібла деякими методами групи «Button-Up»

Методи	Пре-кур-сори	Відновний агент або розчинник	Стабілізатор або поверхнево-активна речовина	Морфологія і розмір часток	Вплив факторів або особливості
Хімічний синтез	AgNO <sub>3</sub>	Тринатрій цитрат	Тринатрій цитрат	Наносфери 30–60 нм	Концентрація іону срібла
	AgNO <sub>3</sub>	Етилен-гліколь	Полі (вінілпіролідон) (ПВП)	Нанокуби 50–115 нм	Температурна концентрація AgNO <sub>3</sub> та ПВП
	AgNO <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	Додеканова кислота (ДДК)	Наносфери 7 нм	Висококонцентроване срібло
	AgNO <sub>3</sub>	Етилен-гліколь	ПВП	Наносфери 17 ± 2 нм	Температура реакції нагрівання та швидкість ін'єкції
	AgNO <sub>3</sub>	Парафін	Олейламін	Наносфери 10–14 нм	Температурний дозрівальний час і концентрація ОЛА і срібний іон.
Фотохімічний синтез	AgNO <sub>3</sub>	TX-100, UV	TX-100	Наносфери 30 нм	Концентрація іонів TX-100 та Ag
	AgNO <sub>3</sub>	Карбоксиметила змащений хітозаном (CMCTS) УФ	CMCTS	Нано-куби 2–8 нм	pH, концентрація CMCTS
	AgNO <sub>3</sub>	Цитрат натрію, джерела світла	Цитрат натрію	Колоїди Ag	Час випромінювання, джерело світла

Як правило, використання зазначених методів (табл. 9.3–9.4) дозволяє отримувати НЧ різної форми (сфери, куби, призми) з розміром 5–115 нм. Аналіз публікацій на платформі Google Scholar за ключовими словами: «наночастки срібла/silver nanoparticles» та «x-у нм», де x і у – діапазони

розмірів (нм) Ag НЧ до 15 грудня 2015 року свідчить, що розмір одержуваних наночастинок становить, у середньому, 8,8 нм. Крім того сферична форма одержаних наночастинок є найбільш поширеною формою (Додаток 7).

## **9.2 Новітні технології одержання наноматеріалів різного складу із використанням енергоощадних плазмових технологій**

На сьогодні одним з пріоритетних напрямів досліджень є одержання нанорозмірних металів широкої номенклатури і різної структурної організації. Одними з затребуваних та широко досліджуваних наноматеріалів є наночастилки срібла (НЧ Ag). Як окремо, так і у складі композитних матеріалів наночастилки Ag є ефективними при використанні у різних галузях виробництва. Завдяки широкому переліку фізико-хімічних та виражених антимікробних властивостей НЧ застосовуються у технологіях водоочищення у складі фотокаталізаторів, у сенсорних матеріалах, в протикорозійних засобах, косметичці, медицині тощо.

Перспективними та конкурентоспроможними вважаються процеси, які базуються на плазмових технологіях із використанням різних установок формування розряду плазми. Відомо можливість одержання наночастинок металів та оксидів безпосередньо за допомогою плазмового розряду, що генерується між зануреними у рідину електродами, на межі розділу фаз газ–рідина при зниженому тиску, плазми атмосферного тиску при взаємодії з рідиною та ін.

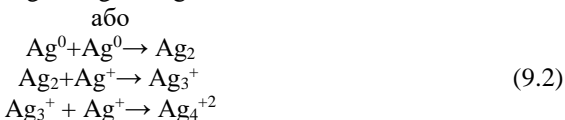
Серед плазмохімічних розрядів перспективним, з точки зору практичного застосування, є контактна нерівноважна низькотемпературна плазма (КНП). Плазмовий розряд генерується між електродом, що знаходиться в газовій фазі, та поверхнею рідини, в об'ємі якої знаходиться другий електрод. Варіювання складу рідких фаз може в певній мірі керувати маршрутами перебігу хімічних перетворень та складом одержаних продуктів [11].

Представляє науковий та практичний інтерес дослідження теоретичних та експериментальних закономірностей одержання дисперсій срібла плазмохімічним способом.

Методом квантово-хімічних розрахунків встановлено можливість формування кластерів срібла різного складу під дією розряду плазми. Розрахунки здійснювали з припущення формування кластерів срібла в результаті взаємодії атомів  $Ag^0$  з іонами  $Ag^+$  та атомів  $Ag^0$ . Розраховано значення вільної енергії Гіббса найбільш вірогідних кластерів. Результати розрахунків наведено в табл. 8.5.

Розрахункові дані свідчать про можливість формування стабільних димерів ( $Ag_2^+$ ), тримерів ( $Ag_3^+$ ) та тетрамерів ( $Ag_4^+$ ). Встановлено, що заряд, розміщений в наночастиках, є ключовим фактором, що визначає селективність різних шляхів утворення кластерів.

Відповідно до отриманих розрахункових даних, як у разі взаємодії  $Ag^0$  і  $Ag^+$ , так і двох атомів  $Ag^0$  найбільш вірогідним є утворення кластерів структури  $Ag_4^{+2}$  та  $Ag_8^{+2}$ :



Таблиця 9.5 – Значення вільної енергії Гіббса зростання кластерів  $\text{Ag}_n$  ( $n$ ) 2–4) для  $\text{Ag}^0$  і  $\text{Ag}^+$  і двох атомів  $\text{Ag}^0$

№	Тип реакції	Вільна енергія Гіббса, ккал/моль	Тип реакції	Вільна енергія Гіббса, ккал/моль
$\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+$			$\text{Ag}^0 + \text{Ag}^0$	
1	$\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2^+$	-31,6	$\text{Ag}^0 + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_2$	-30,1
2	$\text{Ag}_2^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3^{+2}$	+141,2	$\text{Ag}_2 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3^+$	-55,6
	$\text{Ag}_2^+ + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_3^+$	-52,9	$\text{Ag}_2 + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_3$	-12,1
3	$\text{Ag}_3^{+2} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_4^{+3}$	Не стабільний	$\text{Ag}_3^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_4^{+2}$	-55,1
	$\text{Ag}_3^{+2} + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_4^{+2}$	-139,4	$\text{Ag}_3^+ + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_4^{+2}$	-16,0
4	$\text{Ag}_3^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_4^{+2}$	-16,7	$\text{Ag}_3 + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_4$	-27,0
	$\text{Ag}_3^+ + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_4^+$	+55,5	$\text{Ag}_3 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_4^+$	-60,1

Наразі достовірно доведено, що дія плазмового розряду на водний розчин електроліту викликає дисоціацію і іонізацію молекул води, а також ініціює появу в області границі розділу фаз плазма-рідина первинних активних частинок, таких як атомарний водень, гідроксил радикали і сольватовані електрони. Потенціал  $E_0$  пари  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  становить  $-1,8$  В. Тому реакційно здатні сполуки можуть здійснювати одноелектронне відновлення іонів  $\text{Ag}^+$ .

Теоретично розраховані дані формування кластерів срібла підтверджено результатами експериментальних досліджень. Результати наведено на рис. 9.4.

Формування кластерів срібла в умовах дії розряду плазми на водні розчини нітрату срібла здійснювали при різній початковій концентрації нітрату срібла та тривалості оброблення розрядом. Відомо, що кластери срібла, як і НЧ срібла, характеризуються утворенням піку плазмового резонансу при довжині  $\lambda=260-330$  нм. Для всіх досліджуваних вихідних концентрацій срібла в оброблюваному розчині при тривалості дії розряду 4 с на спектрах формується пік поверхневого плазмового резонансу ППР при  $\lambda=265-280$  нм, що як відомо [1–11], характерний кластеру складу  $\text{Ag}_4^{2+}$ . Збільшення тривалості плазмового оброблення до 6 сек обумовлює формування пари піків ППР при  $\lambda=282-320$  нм, що належить кластерам структури  $\text{Ag}_8^{2+}$ . Слід зазначити, що формування кластерів  $\text{Ag}_8^{2+}$  супроводжується зникненням кластерів  $\text{Ag}_4^{2+}$ . Отримані дані узгоджуються з результатами інших дослідників [12], які зазначають, що

тривалість його існування становить 1 сек. Подальше опромінення супроводжується зникненням кластера  $\text{Ag}_8^{2+}$  та утворенням піку ППР квазіметалевих частинок (360–380 нм).

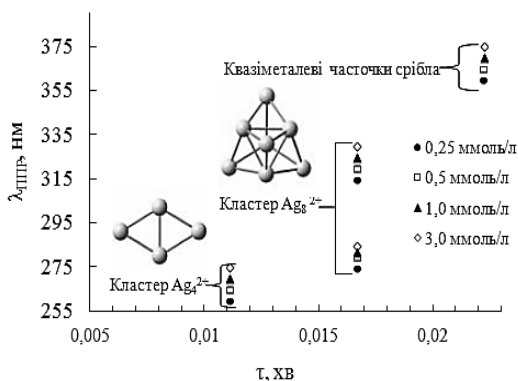


Рисунок 9.4 – Залежність піку поверхневого плазмового резонансу (ППР) від тривалості дії розряду плазми та концентрації аргентум(I) нітрату в оброблюваному розчині

Таким чином, сукупність експериментальних та розрахункових даних свідчить, що в умовах плазмохімічного оброблення водного розчину нітрату срібла плазмовим розрядом спостерігається утворення двох видів кластерів структури  $\text{Ag}_4^{2+}$  та  $\text{Ag}_8^{2+}$  з послідовним утворенням квазіметалевих наночастинок срібла. Термодинамічна стабільність цих видів пояснюється геометричними та енергетичними параметрами цих кластерів (висока симетрія, високі значення енергії іонізації більш низькі значення енергії спорідненості до електрону тощо).

Як зазначалось вище, кінцевим результатом утворення і взаємодії кластерів та/або іонів є формування металевих наночастинок срібла. Термодинамічний потенціал формування наночастинок срібла у водному середовищі є одним з основних параметрів для оцінювання фізико-хімічної поведінки наночастинок срібла. Аналіз літератури свідчить про розбіжності щодо підходу до розрахунків  $\Delta G^0 \text{ Ag НЧ}$  у водному середовищі. Для наночастинок розміру (5–25 нм) термодинамічний потенціал у водному середовищі може бути розрахований відповідно до рівняння Нернста [13]:

$$\Delta G_f^0(\text{AgNPs}) = -Z \cdot F \cdot E + 77,120, \quad (9.3)$$

де  $Z$  – кількість електронів;  $F$  – постійна Фарадея, 96485,55 Кл/моль;  $E$  – електродний потенціал, В; 77,120 – стандартна енергія Гіббса формування  $\text{Ag}_{aq}^+$ , кДж/моль.

Отримані дані (табл. 9.5) показують закономірність: вільна енергія Гіббса утворення наночастинок в водних розчинах збільшується при зменшенні розміру часток срібла. Отримані дані є теоретично розрахованими і тому визначають лише термодинамічну вірогідність формування різних за розміром наночастинок за прийнятних умов (температури, форми часток тощо).

Таблиця 9.5 – Розрахована енергія Гіббса одержання наночастинок срібла у водному середовищі з різним радіусом часток

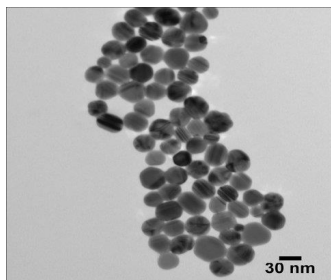
$r_{AgHCl}$ , нм	$\Delta E$ , В	$E$ , В	$\Delta G_f^0(AgHCl)$ , Дж/моль
5	-0,12	0,262	51,84
10	-0,07	0,312	47,016
15	-0,038	0,344	43,92
20	-0,011	0,371	41,32
22	-0,0003	0,381	40,29

Оскільки властивості наносистем залежать від розмірних характеристик наночастинок, тому контроль їх морфології та розмірів є важливим завданням. Експериментально отримані данні (табл. 9.6) свідчать, що середній діаметр утворених під дією плазмового розряду наночастинок дорівнює 36,5–60,1 нм і збільшується при підвищенні початкової концентрації  $Ag^+$  в оброблюваному розчині (Дослідженню піддавали зразки, одержані за наступних умов: тривалість синтезу 5 хв,  $I=120$  мА). Результати електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 9.5) показують, що утворені наночастки мають переважно сферичну форму.

Таблиця 9.6 – Розмір наночастинок срібла одержаних в умовах плазмового оброблення (експериментальні дані)

$C AgNO_3$ , ммоль/л	$d_{AgHCl}$ , нм	Дзета потенціал, мВ
0,25	$36,5 \pm 1,2$	-14,5÷ -16,6
0,5	$38,0 \pm 2,3$	
1,0	$50,1 \pm 2,7$	
3,0	$60,1 \pm 2,0$	

(а)



(б)

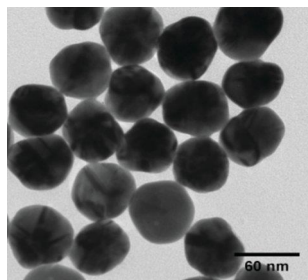


Рисунок 9.5 – ТЕМ фотографії наночастинок срібла, отриманих плазмохімічним способом при концентрації  $AgNO_3$ , ммоль/л: 0,25 (а), 3,0 (б).

Досліджено зміну рівноважної концентрації іонів аргентуму залежно від тривалості дії розряду плазми при різних початкових концентраціях іонів аргентуму в розчині. Отримані дані наведено на рис. 9.6.

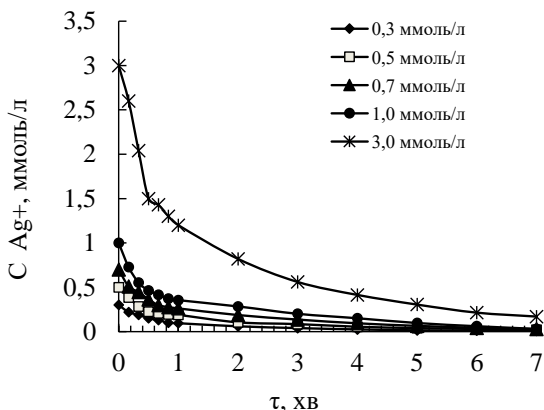


Рисунок 9.6 – Зміна концентрації  $Ag^+$  залежно від тривалості дії розряду плазми при різних початкових концентраціях іонів срібла в оброблюваному розчині

За отриманими експериментальними даними значення константи швидкості плазмохімічного формування наночастинок срібла є реакцією першого порядку (рис. 9.7) та становить  $0,4\text{--}0,41 \text{ хв}^{-1}$ .

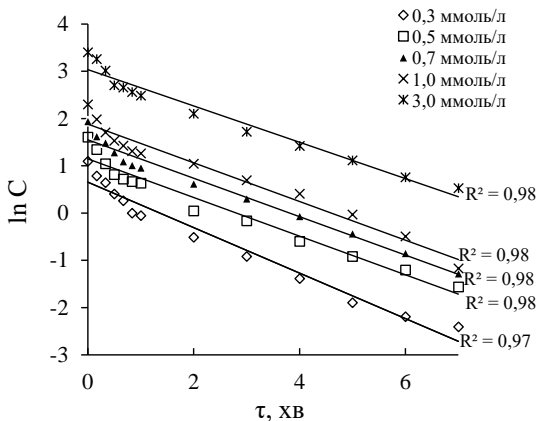


Рисунок 9.7 – Залежність логарифму рівноважної концентрації  $Ag^+$  залежно від тривалості дії розряду плазми при різних початкових концентраціях іонів срібла в розчині

Наночасткам срібла властива низка різних фармакологічних ефектів. Головним серед них є протимікробний. Одним з важливих параметрів для

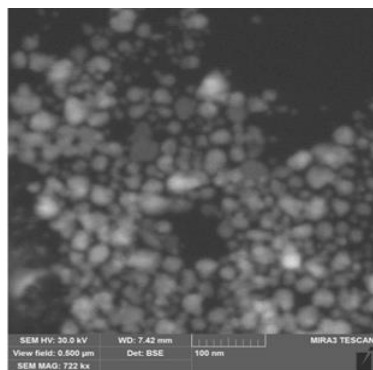
подальшого практичного застосування колоїдних розчинів срібла є їх агрегативна стабільність. Ступінь агрегування наночасток металу може бути ефективно оцінена за показником дзета потенціалу дисперсної системи. Дані таблиці 9.7 свідчать, що наночастинки срібла одержані плазмохімічним способом є не стабільними (дзета потенціал становить  $-14,5 \div -16,6$  мВ). Тому доцільним було проведення досліджень для їх стабілізації.

Таблиця 9.7 – Характеристика плазмохімічно одержаних дисперсій срібла при використанні різних стабілізаторів

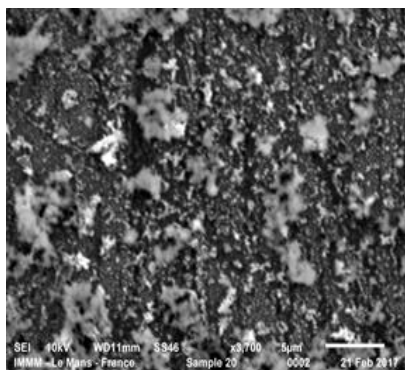
Вид стабілізатора	Концентрація іонів срібла, ммоль/	dAgНЧ, нм	Дзета потенціал, мВ
Альгінат натрію	0,3–3,0	22,5÷26,0	-31,5÷-39,1
Цитрат калію		10,5÷25,5	-28,2÷- 32,0
Полівініловий спирт		58,4÷71,6	-23,1÷- 25,0
Карбоксиметил целюлоза		27,0÷36,0	-25,1÷- 28,0
Твин-80		37,4÷41,3	-23,5÷26,6

В якості речовин стабілізаторів металевих колоїдних розчинів срібла наразі застосують органічні та синтетичні стабілізатори. Широкого застосування знайшли полімери та поверхево-активні речовини. Природа функціональної групи стабілізатора визначає властивості одержаних наночасток срібла. Було проведено широкий ряд досліджень, щодо одержання нанодисперсій срібла в присутності різних видів стабілізаторів [14–22]. Було досліджено основні властивості одержаних дисперсій срібла.

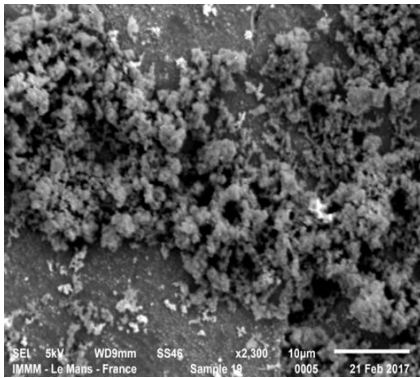
На рис. 9.8 надані мікрофотографії нанодисперсій срібла у присутності різних стабілізаторів.



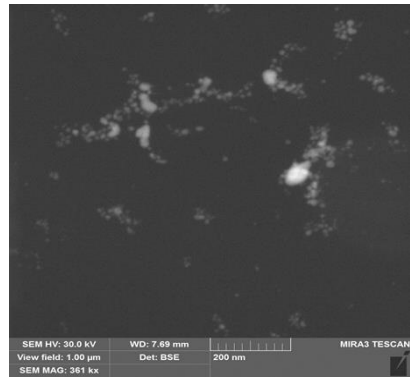
(a)



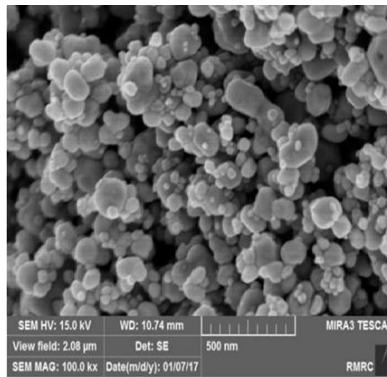
(б)



(В)



(Г)



(Д)

Рисунок 9.8 – Мікрофотографії (СЕМ) нанодисперсій срібла одержаних плазмохімічним способом при використанні різних стабілізаторів: альгінат натрію (а), цитрат калію (б), полівініловий спирт (в), карбоксиметил целюлоза (г), твин-80 (д)

### 9.3 Одержання нанодисперсій срібла «зеленим» способом із використанням екстрактів відходів агропромислового комплексу

Відповідно до вимог міжнародних стандартів, одним із інноваційних способів, що дозволяє зменшити кількість реагентних складових та замінити токсичні складові, є «зелені» технології. До таких належать різні методи, які дозволяють спростити умови одержання нанорозмірних сполук при використанні різних відходів природної сировини [3]. При «зеленому» синтезі відновник і стабілізатор замінюються з використанням молекул, отриманих з живих організмів, таких як рослини, бактерії, гриби, дріжджі і водорості.

Одним із напрямів «зелених» технологій синтезу наноматеріалів є використання екстрактів рослинної сировини або відходів агропромислового



сектору. Перевагами способу є відновлюваність сировинної бази, низька вартість реагентів, їх екологічність.

В сучасних умовах усього світу, так і в Україні, використання рослинної сировини є не рентабельним. Тому увага більшості дослідників прикуто до досліджень синтезу матеріалів із використанням відходів рослинної сировини (відходи переробки фруктів, овочів тощо). В умовах аграрного виробництва нашої держави доцільно розглядати лише відходи аграрно-виробничого сегменту (рис. 9.9). Перспективним видом рослинної сировини для цільового виділення органічних смол, за даними публікацій, є використання відходів переробки винограду. Проте, наразі, питання підвищення концентрації екстрактів з відходів рослинної сировини та ефективності одержаних наночасток є ключовим при переході від лабораторних досліджень до промислового виробництва наночасток «зеленим» способом. Для збільшення ефективності екстракції використовують традиційні види обробки рослинної сировини (УФ-світло,  $\gamma$ -випромінювання), що наряду з перевагами мають недоліки.

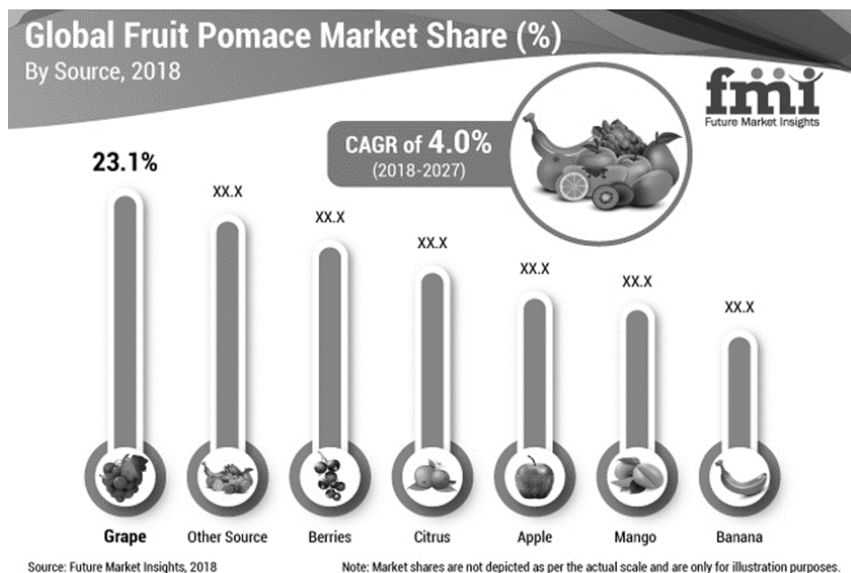


Рисунок 9.9 – Об’єми переробки відходів фруктових виробництв за даними (<https://www.freshplaza.com/article/9121386/overview-global-table-grape-market/>)

Новітнім способом оброблення гомогенних та гетерогенних систем, в тому числі і рослинної сировини, є плазмові розряди різної конфігурації [23]. Однак не вирішеним залишається питання впливу плазмового оброблення при обробленні різних видів рослинної сировини. Серед різних видів плазмових розрядів перспективним є використання низькотемпературного плазмового

розряду [11]. Його перевагою є висока ефективність, що обумовлена короткотривалістю, одностадійністю процесу та комплексною дією ряду фізико-хімічних чинників (електрохімічне окиснення-відновлення, УЧ-опромінення, потік заряджених часток з газової фази на поверхню рідкого середовища тощо). Зазначені фактори можуть підвищити ефективність екстрагування і концентрацію отриманих екстрактів, а як наслідок, рентабельність подальшого синтезу моно-, біметалічних НЧ та розширити функціональність наноматеріалів.

Як у всьому світі так і в Україні одним із багатотоннажних відходів виробництва є жом винограду.

Доцільним було проведення досліджень, спрямованих на використання екстракту відходів рослинної сировини, а саме переробки винограду, одержаних під дією розряду плазми, для «зеленого» синтезу наноматеріалів різної структури та поліфункціональними властивостями.

Для проведення досліджень використовували продукт перероблення винограду сорту «Молдова». Після використання цієї ягідної культури в залежності від технологічного процесу, поблизу переробних підприємств накопичується значна кількість відходів – насіння, жом, гребні винограду або шкірка винограду. Насіння використовують для отримання цінної олії, жом в якості харчової добавки до кондитерських виробів, в той час як окремо шкірка винограду наразі має обмежене практичне застосування – лише як складова до косметичних засобів. Жом винограду поряд з фенольними сполуками містить у складі значну кількість насичених та ненасичених кислот (за рахунок пресу насіння), терпенових сполук, аліфатичних та ароматичних альдегідів. В той час як жом винограду в переважній кількості містить саме фенольні сполуки, що є перспективним джерелом «зелених» органічних сполук з відновлювальними властивостями. Таким чином створюються умови відновлення іонів металів до НЧ. Сумарний відсотковий вміст фенольних сполук в залежності від сорту винограду майже не змінюється. Змінюються основні представники класу, що кардинально не впливають на загальну антиоксидантну здатність та відновлювальні властивості одержаного екстракту.

Продукт перероблення було надано відкритим акціонерним товариством ВАТ «ВІННІФРУТ» (Вінницька обл., м. Калинівка, Україна), що займається виробництвом соків та безалкогольних напоїв. Продукт надано на безоплатній основі в рамках запиту щодо надання відходів промислової сировини для здійснення навчального-дослідного процесу студентів магістрів спеціальності «Хімічні технології косметичних засобів та харчових добавок» кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (м. Київ, Україна). Характеристики шкірки винограду: темно – червоний порошок; вологість 4,5 %.

Відомо, що в основі зеленого синтезу наночасток є використання речовин-відновників, що присутні у складі рослинної сировини [3, 7, 9]. Ці речовини характеризуються редокс-потенціалом і здатні відновлювати катіони солей металів, що дисоціюють. Крім цього, вони можуть виступати одночасно

стабілізаторами одержаних НЧ. Враховуючі це, здійснено дослідження компонентів одержаного екстракту шкірки винограду. Методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії досліджено компонентний склад водного екстракту шкірки винограду одержаного під дією плазмового розряду (табл. 9.8).

Таблиця 9.8 – Компонентний склад водного екстракту шкірки винограду одержаного під дією плазмового розряду

Назва сполуки	Час утримання, хв	Відносна масова частка, %
1	2	3
<b>Антоціани</b>		
Дельфінідин-3-О-глікозид	9,7	1,2
Ціанідин-3-О-глікозид	11,8	1,1
Петунідин-3-О-глікозид	13,2	1,5
Пеонідин-3-О-глікозид	15,6	0,7
Мальвідин-3-О-глікозид	16,8	1,2
Дельфінідин-3-О-(ацетил-глікозид)	18,2	1,4
Петунідин-3-О-(ацетил-глікозид)	22,3	1,5
Пеонідин-3-О-(ацетил-глікозид)	24,6	1,6
Мальвідин-3-О-(ацетил-глікозид)	25,8	1,3
<b>Фенольні кислоти</b>		
Галова кислота	5,9	5,1
Гідроксиметилфурфураль	7,7	4,7
3,4-дигідроксибензойна кислота	12,7	4,5
(2R,3R)-2-[(E)-3-(3,4-Дигідроксирфеніл)проп-2-еніл]окси-3-гідроксибутандіонова кислота	13,8	2,3
4-Гідроксибензойна кислота	18,0	3,2
(2R,3R)-2-Гідрокси-3-(((E)-3-(4-гідроксифеніл)акроїл)окси)сукцинова кислота	20,8	4,1
3,4-діоксикорична кислота (кавова кислота)	23,4	2,2
2-гідрокси-3-{[(2E)-3-(4-гідрокси-3метоксифеніл)проп-2-еніл]окси}бутандіонова кислота (Фертарова кислота)	24,3	4,2
3-метокси-4-гідроксикорична к-та		2,3
4-гідрокси-3,5-діметоксибензойна кислота (Бузкова кислота)	25,7	3,6
(2E) -3- (4-гідроксифеніл) проп-2-еноєвая кислота (пара-кумарова кислота)	31,0	3,3

Продовження табл. 9.8		
1	2	3
3,5-диметокси-4-гідроксикорична кислота (Синапінова кислота)	32,1	2,4
3-метокси-4-гідроксикорична кислота (Ферулова кислота)	32,5	1,8
Антоксантини та Стільбени		
Процианідин В1	13,7	2,3
Катехін	17,5	8,4
Процианідин В2	21,4	2,9
Епікатехін	25,4	7,8
Епікатехін галат	41,9	4,2
Кверцетин-3-О-глюкозид	50,4	1,6
Кемпферол 3-О-глюкозид	55,6	2,9
Транс- Резвератрол	59,2	4,2
Кверцетин	66,2	3,6
Кемпферол	71	3,6

У рідкій фракції плазмохімічно одержаного водного екстракту шкірки винограду виявлено широкий перелік сполук (табл. 9.8). Присутні фенольні кислоти, а саме: галова кислота (9,1 %), гідроксиметилфурфураль (8,7 %), 3,4-дигідроксibenзойна кислота (6,5 %), 4 - гідроксibenзойна кислота (4,8 %), 3,4-діоксикорична кислота (2,2 %); антоціани (34 %), що структурно представляють собою глікозиди за положенням 3 антоціанідинів: мальвідину, дельфінідину, петунідину, пеонідину та ціанідину. Група флавонолов представлена – кверцетином та його похідним кверцетин-3-О-глюкозидом. В екстракті присутні: катехін, епікатехіни та епікатехін галат.

Наявність в екстракті функціональних груп вище зазначених органічних сполук підтверджується аналізом ІЧ-спектроскопії (рис. 9.9). У спектрі можна розрізняти смуги поглинання в області 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  – валентні коливання, а також деформаційні при 1400–1340  $\text{cm}^{-1}$ , що вказує на наявність міжмолекулярного водневого зв'язку. Наявність аліфатичних груп  $\text{CH}_3$  та  $\text{CH}_2$  позначається сильним поглинанням в області 2930–2850  $\text{cm}^{-1}$  (валентні коливання груп  $\text{CH}_3$  та  $\text{CH}_2$ ) та в області 1463–1377  $\text{cm}^{-1}$  (деформаційні коливання). Наявність смуг поглинання в діапазоні 2880–2650  $\text{cm}^{-1}$ , 1480–1440  $\text{cm}^{-1}$  (асиметричні валентні коливання  $-\text{CH}_2-\text{CO}$ ), а також при 975–780  $\text{cm}^{-1}$  вказує на наявність альдегідів у досліджуваному зразку. Сигнал в діапазоні 1680–1635  $\text{cm}^{-1}$  відповідає ненасиченим сполукам з- подвійним зв'язком. В смугах поглинання 1320–1210  $\text{cm}^{-1}$ , де відбуваються деформаційні коливання –  $\text{COOH}$ , вказує на сполуки з карбоксильною групою. Асиметричні коливання групи  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  в смугі поглинання 1280–1115  $\text{cm}^{-1}$  підтверджують наявність складних естерів та лактонів. Деформаційні коливання групи  $-\text{CH}$  спостерігається в діапазоні 912–800  $\text{cm}^{-1}$ .

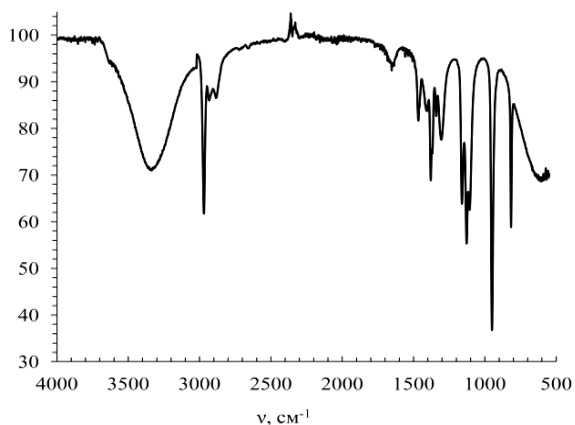


Рисунок 9.9 – ІЧ-спектр плазмохімічно одержаного екстракту шкірки винограду

Окрім встановлення компонентного складу екстракту для визначення відновлювальної здатності інгредієнтів, широко використовують оцінювання антиоксидантних властивостей екстракту. Результати дослідження антиоксидантних властивостей екстракту винограду наведено в табл. 9.9. Отримані дані свідчать про наявність антиоксидантних властивостей у плазмохімічно одержаному екстракті шкірки винограду. Загальна антиоксидантна активність становить  $571 \pm 1,38$  мг АСК/г екстракту.

Таблиця 9.9 – Антиоксидантна властивість екстракту винограду

Загальна анти-оксидантна активність, мг АСК/г екстракту	Відновлювальна сила, мг АСК/г екстракту				
	Концентрація, мг/мл				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$571 \pm 1,38$	$73,2 \pm 1,38$	$96,1 \pm 1,01$	$148,3 \pm 1,41$	$162,3 \pm 1,96$	$190,5 \pm 1,79$

Відновлювальну здатність (силу), отриманого під дією плазмового розряду екстракту відходів переробки винограду також було досліджено методом, що ґрунтується на відновленні  $\text{Fe(III)}$ , як індикатора електронно-донорної активності. Екстракти, що володіють відновним потенціалом, реагують з калій ферроціанідом ( $\text{Fe}^{3+}$ ) з утворенням калій ферроціаніду ( $\text{Fe}^{2+}$ ), який в подальшому реагує з хлоридом феруму(III) з утворенням комплексу Феруму, який має максимум поглинання при 700 нм [10]. На рис. 9.10 показана залежність інтенсивності поглинання від концентрації плазмохімічно одержаного, традиційного екстракту відходів перероблення винограду та модельної сполуки (аскорбінова кислота). Встановлено, що найвищу

відновлювальну здатність, у порівнянні із модельною речовиною, має плазмохімічно одержаний екстракт.

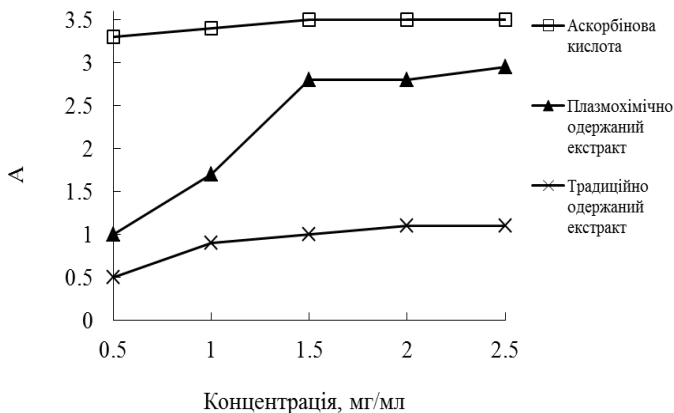


Рисунок 9.10 – Відновлювальна здатність плазмохімічно одержаного екстракту в порівнянні з традиційно одержаним (мацерація) та модельною речовиною (аскорбінова кислота)

Відповідно до теорії Мі-Друде оптичні властивості колоїдних розчинів наночасток металів характеризуються наявністю в області видимого спектру яскраво вираженої резонансної смуги поглинання поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Положення максимумів ППР слугують характеристикою як форми існування колоїдного срібла в водному середовищі, так і розміру [28, 29]. Наразі достовірно встановлено, що максимум поглинання наночасток срібла розміром від 10–80 нм характеризується максимумом поглинання в діапазоні 395–465 нм [2–10]. Тому, для дослідження утворення та характеристики сформованих наночасток срібла реакційну суміш після оброблення розрядом плазми аналізували за допомогою спектрофотометрії.

На рис. 9.11 представлені спектри поглинання  $\text{Ag НЧ}$ , отримані при різних концентраціях  $\text{AgNO}_3$  (0,25–6,0 ммоль/л) після синтезу наночасток срібла. Чистий екстракт відходів перероблення винограду має максимум поглинання при  $\lambda < 300$  нм, що може бути обумовлено органічними сполуками, що екстрагувались в екстракт під дією плазми. Наявність піку поглинання в діапазоні 405–420 нм на представлених кривих вказує на утворення наночасток  $\text{Ag}$  після реакції з плазмохімічно отриманим екстрактом.

Як видно з рис. 9.11, підвищення концентрації нітрату срібла з 0,25 до 6,0 ммоль/л призводить до збільшення інтенсивності піку поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Збільшення інтенсивності свідчить про те, що утворюються більше наночасток. Подальша зміна концентрації нітрату срібла від 1,0 до 3,0 ммоль/л призводить до незначної зміни інтенсивності піку. Це можна вважати нестачею речовини-відновника. При збільшенні концентрації

Ag<sup>+</sup> до 6,0 ммоль/л інтенсивність піків трохи зростає і утворюється пара піків поглинання при 424 нм і 550 нм. Це вказує на те, що агрегація відбувається в цій системі і наночастки мають широке розподілення за розмірами.

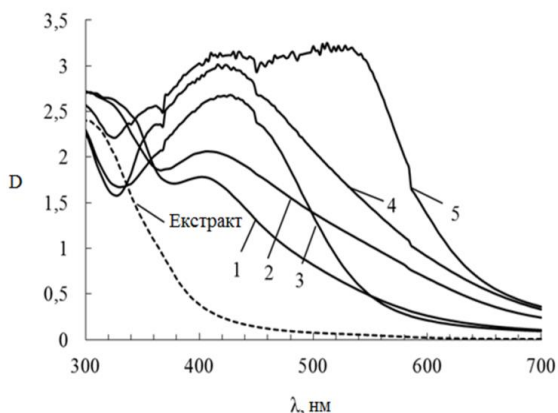


Рисунок 9.11 – Спектри поглинання отриманих колоїдних розчинів срібла при різних концентраціях Ag<sup>+</sup> (1 – 0,25 ммоль/л, 2 – 0,5 ммоль/л, 3 – 1,0 ммоль/л, 4 – 3,0 ммоль/л, 5 – 6,0 ммоль/л), співвідношення об'ємів AgNO<sub>3</sub>/екстракт = 1:1, тривалість 10 хвилин

Одним із важливих факторів синтезу наночастинок є тривалість синтезу. Досліджено вплив часу синтезу на формування часток «зеленим» методом. Продовжуючи оброблення протягом 2–5 хв., спостерігається поступове збільшення інтенсивності поглинання без будь-якої зміни в піковій довжині хвилі, що вказує на те, що вміст наночастинок срібла зростає з часом збільшення оброблення, а середній діаметр утворюваних часток майже не змінюється і, відповідно до даних [13] становить 15–30 нм. Інтенсивність піків свідчить, що синтез протягом 10–15 хвилин є достатнім для формування наночастинок срібла. Після цього відсутнє значне зростання оптичної густини (рис. 9.12).

На рис. 9.13–9.14 наведено характеристики нанодисперсій срібла, одержаних із використанням плазмохімічно одержаного екстракту з переробки винограду. Кристалічна структура одержаних нанодисперсій срібла була підтверджена рентгеноструктурним аналізом. Дифракційні піки отримано при: 38,13; 44,40; 77,37, що відповідає кристалічним площинам (111), (200), (311) відповідно, що відносяться до наночастинок срібла.

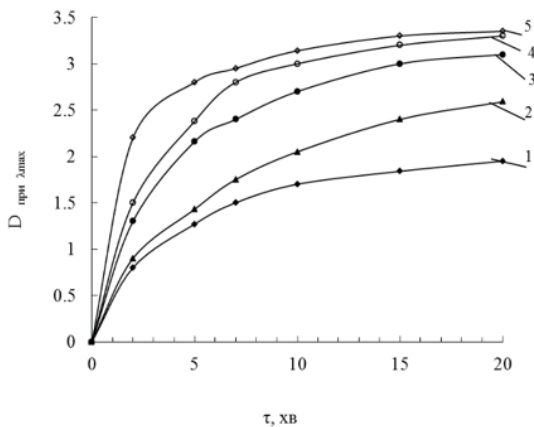


Рисунок 9.12 – Залежність поглинання (при  $\lambda_{max}$ ) отриманих колоїдних розчинів срібла при тривалості синтезу ( $\tau$ , хв.) при різних концентраціях  $Ag^+$  (1 – 0,25 ммоль/л, 2 – 0,5 ммоль/л, 3 – 1,0 ммоль/л, 4 – 3,0 ммоль/л, 5 – 6,0 ммоль/л), співвідношення об'ємів  $AgNO_3$ /екстракт = 1:1

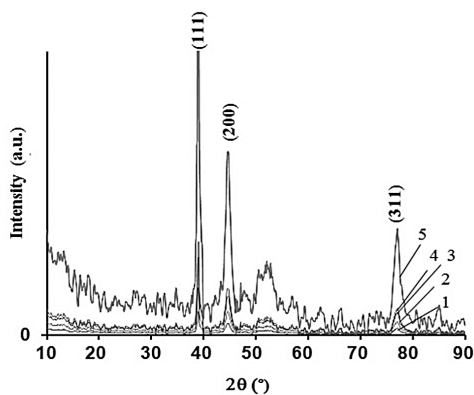


Рисунок 9.13 – Рентгеноструктурний аналіз дисперсії срібла

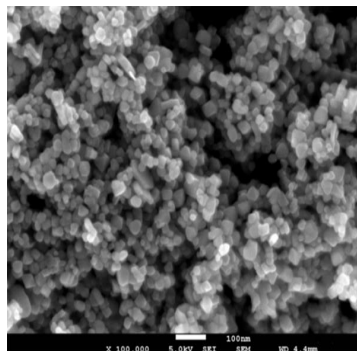


Рисунок 9.14 – Мікрофотографія (SEM) нанодисперсії срібла одержаних при використанні плазмохімічно одержаного екстракту відходу винограду

Відомо, що металічні  $Ag$  НЧ проявляють антибактеріальні властивості [1–7]. Здійснено кількісне оцінювання антибактеріальної активності НЧ синтезованих із використанням плазмохімічно одержаного переробки винограду та під дією плазмового розряду. Синтезовані наночастки показали високу антибактеріальну дію до грам-позитивних та грам-негативних бактерій (табл. 9.10).



Таблиця 9.10 – Інгібуючі властивості наночасток срібла

Вид мікроорганізму	Коефіцієнт зниження зростання [%]			
	Контрольний зразок	Ag <sup>0</sup> (0,5 г/л), (мл)		
		0,1	0,2	0,3
<i>Escherichia coli</i>	0	88	92	93
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	92	95	93

Вивчення каталітичної ефективності синтезованих наночасток здійснювали на модельних системах (відновлення ароматичних нітросполук у присутності борогідрату натрію (NaBH<sub>4</sub>) у водних розчинах. Каталітичний процес контролювали за допомогою УФ-спектроскопії. У Додатку 8 показано відновлення 4-нітрофенолу до 4-амінофенолу в присутності синтезованих НЧ.

На спектрах (Додаток 8, а–г) пік поглинання приблизно на 320 нм з плечем при 400 нм відповідає 4-нітрофенолу. Цей пік зсувається від 320 нм до 400–420 нм відразу після додавання водного розчину NaBH<sub>4</sub>, що відповідає утворенню 4-нітрофенолатного іону. За відсутності каталізатора НЧ та в присутності тільки екстракту (Додаток 8, а) пік поглинання при 400 нм залишається без змін, що вказує на те, що сам NaBH<sub>4</sub> та екстракт не можуть відновити іони 4-нітрофенолату без каталізатора.

У присутності каталізатора (Ag НЧ та NaBH<sub>4</sub>) 4-нітрофенол відновлюється. Про це свідчить поступове зменшення інтенсивності піку поглинання при 400 нм з часом. Одночасно на спектрах формується новий пік поглинання при 297–300 нм і поступово його інтенсивність збільшується. Новий пік є типовим піком поглинанням 4-амінофенолу. Таким чином, отримані результати дають підстави вважати, що каталітичне відновлення 4-нітрофенолу до 4-амінофенолу є можливим із застосуванням синтезованих НЧ.

Наноматеріали є широко досліджуваними матеріалами, внаслідок своїх унікальних властивостей. Наносрібло характеризується поліфункціональними властивостями (антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні), що обумовлює можливість його використання в різних галузях виробництва та сприяє невпинному дослідженню вітчизняних та закордонних науковців. В умовах всевітньої спрямованості до використання менш реагентних та ресурсо- і енергозберігаючих технологій широкого застосування набувають «зелені» технології одержання наноматеріалів.

До зелених технологій належать плазмохімічні методи синтезу, що дозволяють зменшити кількість реагентних складових, а тривалість синтезу наноматеріалів скоротити до 5 хвилин. При цьому розширити їх властивості. Іншим напрямком «Зелених технологій» є використання відходів рослинної сировини при хімічному синтезі наночасток. Синтезовані НЧ продемонстрували антибактеріальну активність проти грам-позитивних та грам-негативних бактерій. Отримані результати дають змогу розширити практичне застосування наночастинок металів в різних галузях виробництва та вирішити питання щодо збільшення переробки та повторного використанню неліквідних відходів (Додаток 9).

## 9.4 Література

1. S.M. Hosseinpour-Mashkani and M. Ramezani. Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition // *Materials Letters*. – vol. 130. – 2014. – P. 259–262.
2. S.P. Deshmukh, S.M. Patil, S.B. Mullani and S.D. Delekar. Silver nanoparticles as an effective disinfectant // A review, *Materials Science and Engineering: C*. – vol. 97. – 2018. – P 954–965.
3. T.A. Jorge de Souza, L.R. Rosa Souza, L.P. Franchi, “Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – vol. 171. – 2019. – P. 691–700.
4. J. Pulit-Prociak and M. Banach. Silver nanoparticles – a material of the future...? // *Open Chemistry*. – vol. 14 (1). – 2016. – P. 76-91.
5. B. Nowack, H. F. Krug, and M. Height. 120 years of nanosilver history: implications for policy makers // *Environmental Science and Technology*. – vol. 45. – № 4. – 2011. – P. 1177–1183.
6. B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut, and R. N. Pathak. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles using starch: a comparison // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – vol. 2014. – Article ID 784268, 8 pages.
7. P. Rauwel, S.Küünal, S. Ferdov, E. Rauwel. A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM. // *Advances in Materials Science and Engineering*. – vol. 2015. – Article ID 682749, 9 pages.
8. S. Ferraris, M. Miola, A. Cochis, B. Azzimonti, L. Rimondini, E. Prenesti, and E. Vernè. In situ reduction of antibacterial silver ions to metallic silver nanoparticles on bioactive glasses functionalized with polyphenols // *Applied Surface Science*. – vol. 396. – 2017. – P. 461–470.
9. H.P. Borase, B.K. Salunke, R.B. Salunkhe et al. Plant extract: a promising biomatrix for ecofriendly, controlled synthesis of silver nanoparticles. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – vol. 173. – № 1. – 2014. – P. 1–29.
10. A. Zamani, A. P. Marjani, Z. Mousavi. Agricultural waste biomass-assisted nanostructures: Synthesis and application. // *Green Processing and Synthesis*. – vol. 8. – №1. – 2019. – P. 421–429.
11. A.A. Pivovarov, A.V. Kravchenko, A.P. Tishchenko, N.V. Nikolenko, O.V. Sergeeva, M.I. Vorob'eva, S.V. Treshchuk. Contact nonequilibrium plasma as a tool for treatment of water and aqueous solutions: Theory and practice. // *Russ. J. Gen. Chem*. – vol. 85. – 2015. – P. 1339-1350.
12. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing  $\text{Ag}^+$  ions II. / B.G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtic // *J. Phys. Chem*. – 1993. – Vol. 97. – P. 4589–4594.
13. M. Skiba, A. Pivovarov, A. Makarova, V. Vorobyova. Plasmochemical preparation of silver nanoparticles: thermodynamics and kinetics analysis of the process // *EEJET*. – 2018. – vol. 2. – №6(92). – P. 4-9.

14. M. Skiba, A. Pivovarov, A. Makarova, O. Pasenko, A. Khlopytskyi, V. Vorobyova. Plasma-chemical formation of silver nanodisperssion in water solutions // EEJET. – 2017. – vol. 6. – № 6 (90). – P. 59-65.

15. O.A. Pivovarov, M.I. Skiba, A.K. Makarova, V.I. Vorobyova, O.O. Pasenko. Plasma-chemical obtaining of silver nanoparticles in the presence of sodium alginate // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – vol. 6., – 2017. – P. 82-88.

16. M.I. Skiba, A.A. Pivovarov, A.K. Makarova, V.I. Vorobyova. Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate // CJM.ASM.MD. – vol. 13. – №1. – P. 7-14.

17. O.A. Pivovarov, M.I. Skiba, A.K. Makarova, V.I. Vorobyova. One-pot synthesis of silver nanoparticles using nonequilibrium low temperature plasma in the presence of polyvinyl alcohol // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – vol. 3. – 2018. –P. 113-120.

18. M. Skiba, V. Vorobyova, A. Pivovarov, A. Shakun, E. Gnatko, I. Trus, “Green” synthesis of nanoparticles of precious metals: antimicrobial and catalytic properties // EEJET – vol. 5. – №6(95) – 2018. P. 51-58.

19. M. Skiba, A. Pivovarov, V. Vorobyova, T. Derkach, I. Kurmakova, Plasma-chemical formation of silver nanoparticles: The silver ions concentration effect on the particle size and their antimicrobial properties // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – vol. 54. – №2. – 2019. – P. 311-318.

20. M. Skiba, A. Pivovarov, A. Makarova, V. Vorobyova. Plasmochemical preparation of silver nanoparticles: thermodynamics and kinetics analysis of the process // EEJET. – vol. 2. – №6 (92). – 2018. – P. 4-9.

21. M. Skiba, V. Vorobyova. Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace extract prepared by plasma-chemical assisted extraction method // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – vol. 671. – № 1. – 2018. – P.142-151.

22. M.I. Skiba, V.I. Vorobyova. The plasma-chemical formation of polysorbate 80-coated silver nanoparticles and composite materials for water treatment // Pigment and Resin Technology. – 2019. (in press).

23. P. Pohl. Plasma-Based Synthesis and Modification of Nanomaterials. – vol. 9 (2). – 2019. – P. 278.

## РОЗДІЛ 10

### «ЗЕЛЕНІ»/ФІТОХІМІЧНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ З ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Однією із ключових тенденцій у розвитку сучасної хімічної технології з отриманням нових органічних та біоорганічних матеріалів є концепція екологізації та впровадження «зелених» технологій [1–5]. Незважаючи на наявність значної кількості вже відомих способів/методів синтезу, більшість з них перебігають за участю токсичних реагентів/прекурсорів, каталізаторів і є низькоєфективними та небезпечними для навколишнього середовища. Ця проблема стає дедалі гострішою не лише для України, а й для всього Світу. Найбільш вдалим прикладом енерго- та ресурсозберігаючих технологій, безпечних для екології та ефективних для підприємств, є використання так званих біодеградабельних «зелених» технологій отримання речовин/матеріалів із використанням як джерела органічних речовин відходів харчової промисловості або продуктів переробки рослинної сировини. Більш того, на сьогодні в Україні відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, на державному та регіональному рівні підтримуються наукові дослідження з питань системного підходу до поводження з агропромисловими відходами. У зв'язку з цим, актуальним питанням є розробка «зелених» хімічних технологій на основі саме вітчизняних відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини.

Однак на сьогодні замало використовувати лише альтернативні види сировини, необхідним є використання і «зелених» розчинників для вилучення/синтезу органічних сполук, що дасть змогу отримати насправді екологічно безпечні речовини та матеріали/продукти на їх основі. До новітніх, дешевих та екологічних розчинників відносяться силікони (диміткон, циклопентосилоксан) та їх суміші з традиційними розчинниками (етанол, ізопропанол та інші); низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES), яким в даний час закордонними науковими товариствами приділяється особлива увага та безліч інших. Рідкі системи іонної природи, які отримані у результаті змішування у певному співвідношенні деяких індивідуальних органічних і(або) неорганічних речовин, мають низку практично корисних властивостей, а саме більш широкий спектр екстракційної здатності, термічна та хімічна стійкість, полярність, варіативність складових, відносно високі плинність і електропровідність (порівняно з органічними розчинниками), нелеткість, непальність. Цей комплекс цінних властивостей DES відкриває великі перспективи їх використання у процесах екстракції «зелених»/фітохімічних органічних сполук.

В останні роки зацікавленість до таких методів різко зросла завдяки численним дослідженням, які показують, що при вилученні (екстракції) «зелених»/фітохімічних органічних сполук із відходів агропромислового комплексу із використанням правильно підібраних сумішей розчинників з

урахуванням фізико-хімічних властивостей, можливе досягнення переходу від селективних властивостей до отримання матеріалів/складів багатопільового призначення з поліфункціональними характеристиками, а саме емульгуючими та солюбілізуючими (отримання мікро- та наноемульсії), антирадикально-активними (антиоксидантними), антиоксидантними та антикорозійними. Причому області їх потенційного застосування варіюються від промислових багатотонних виробництв, які можливо використовувати у різних галузях хімічної промисловості (фармацевтичних, косметичних та харчових виробництв) та хімічного матеріалознавства (отримання нанодисперсних та наноструктурованих матеріалів), у природоохоронній галузі (протикорозійні засоби у різних агресивних середовищах).

Тому актуальним є дослідження сировинної бази України та оцінка перспективності валоризації продуктів переробки рослинної сировини (відходів обробки плодових та ягідних культур) шляхом її екстракції для отримання «зелених»/фітохімічних органічних сполук та отримання цільового продукту поліфункціонального призначення на їх основі.

## **10.1 Продукти переробки ягідних культур як джерело «зелених»/фітохімічних органічних сполук**

### **10.1.1 Продукти переробки абрикосу**

Абрикос (*Prunus armeniaca L.*) – одне з найбільш широко вирощуваних фруктових дерев із загальним світовим виробництвом приблизно  $3,4 \cdot 10^6$  тон. Поточна продукція абрикоса в Україні складає близько 160000 тонн на рік. З цим врожаєм на рік утворюється приблизно 4000 тонн абрикосової макухи. Ці залишки, називаються жом, в основному складаються з фруктових шкурок, целюлози та кісточок, і вважаються відходами без вартості. На даний момент в Україні немає систематичного збору та утилізації жому; таким чином, цінний продукт зі значним промисловим потенціалом залишається невикористаним.

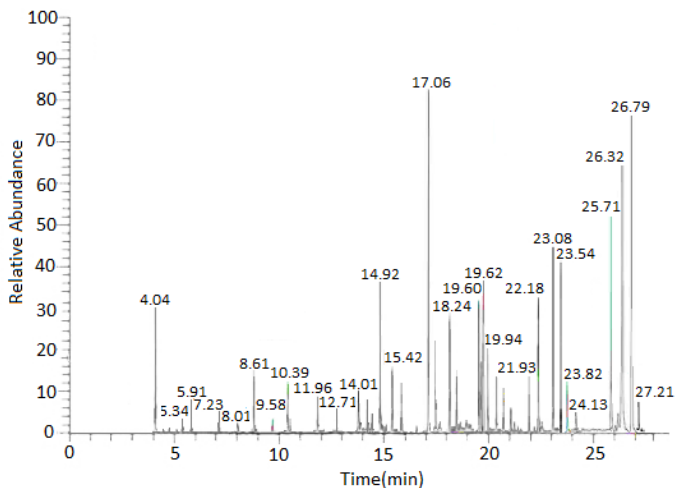
У більшості досліджень достатньо вивчено лише профіль водного екстракту, тоді як інформація про компонентний склад спиртового екстракту є дуже обмеженою. Загальновідомо, що концентрація та склад хімічно активних речовин у екстракції абрикосового жому значною мірою залежать від типу розчинника, який був вибраний для екстракції. Для отримання активних речовин з рослинних матеріалів звичайно використовують воду, водні суміші етанолу, метанолу, 2-пропанолу та ацетону. Є багато успішних наукових праць про використання різних екстрактів рослинних матеріалів, у тому числі жому абрикоса, в різних сферах «зеленої» хімічної технології.

Метою було провести комплексну характеристику композиційних профілів екстракту абрикосового жому у залежності від використовуваних систем розчинників, щоб забезпечити максимальне оцінювання можливостей використання в хімічній промисловості. Це дослідження надає багато корисної інформації для різних галузей хімічної технології (харчової та косметичної промисловості) для вибору відповідних умов для вилучення бажаних

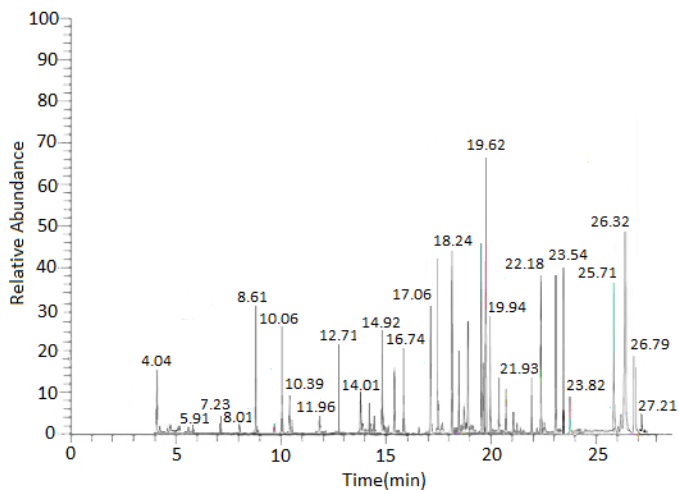
компонентів з абрикосового жому та служить значною базою для інших дослідників.

Об'єктом дослідження є подрібнений сухий абрикосовий жом. Сорт абрикоса (*Prunus armeniaca L.*), відомий під місцевою назвою «Фаворит», було зібрано (протягом липня 2017 року) у двох географічних регіонах України (Херсон та Миколаїв). Перед екстракцією ця сировину піддають подрібненню до частинок розміром  $5 \times 10^{-1}$  мм для підвищення ефективності масового перенесення активних компонентів з рослинного матеріалу до розчинника. Для більш повної екстракції проведено серію експериментів з гравіметричного аналізу для визначення сухого залишку, з якого можна стверджувати, що гідромодуль рослинної сировини до екстрагенту становить 2:1. Для порівняння були вибрані два часто використовувані системи розчинників, включаючи пропан-2-ол та пропан-2-ол та декаметилциклопентасилоксан (1/1).

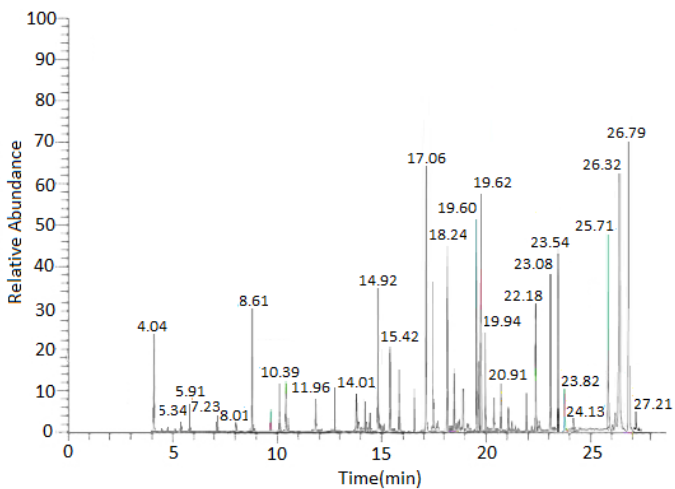
Відповідно до отриманих даних хромато-мас-спектрального аналізу екстракт пропан-2-ол сухого жому абрикоса містить 38 окремих компонентів, присутніх у кількості більше 0,54%. (Рис. 10.1–10.3). Екстракт абрикосового жому містить підвищений вміст терпенових спиртів: ліналол (3,06%),  $\alpha$ -терпінеол (5,98%), нерол (3,02%), гераніол (8,54%), ізоборнеол (1,03%), неролідол (8,54%), фарнезол (1,38%) та інші. Ці сполуки становили понад 18% від загальної кількості летких речовин у абрикосовому жому.



(a)

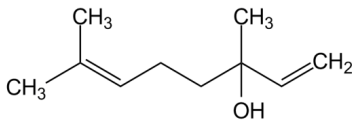


(б)

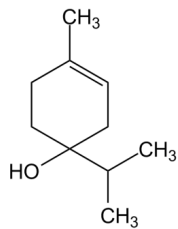


(в)

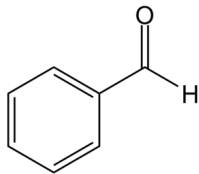
Рисунок 10.1 – Спектральна хроматограма ГХ-МС екстракту абрикосового жому: а) - пропан-2-ол, б) - декаметилциклопентасилоксан, в – пропан-2-ол та декаметилциклопентасилоксан



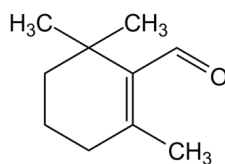
Ліналоол



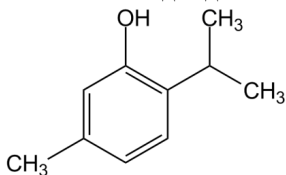
4-терпеніол



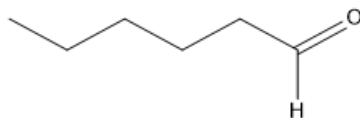
Бензальдегід



$\beta$ -циклоцитраль

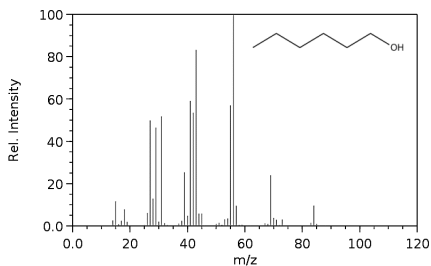


Тимол

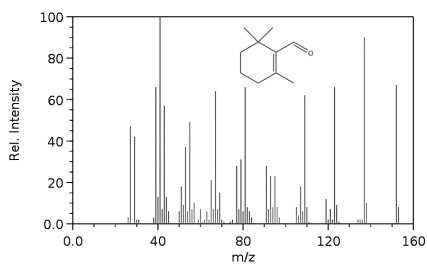


Гексаналь

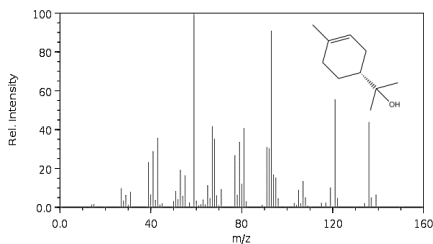
Рисунок 10.2 – Структурні формули основних сполук екстракту жому абрикосу



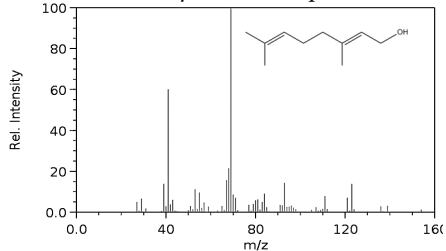
$C_6H_{14}O$ , гексанол



$C_{10}H_{16}O$ ,  $\beta$ -циклоцитраль

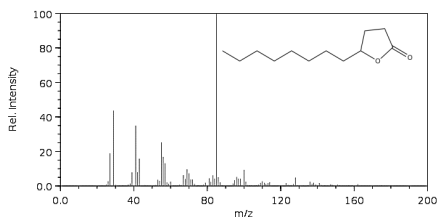


$C_{10}H_{18}O$ ,  $\alpha$ -терпенеол

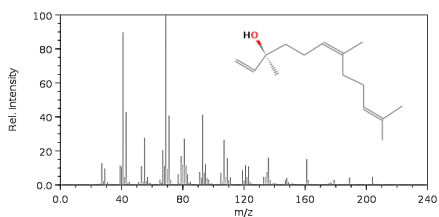


$C_{10}H_{18}O$ , гераніол





$C_{12}H_{22}O_2$ ,  $\gamma$ -додекалактон



$C_{15}H_{26}O$ , неролідол

Рисунок 10.3 – Масові спектри та структура основних компонентів, ідентифікованих методом ГХ-МС екстрактів абрикосового жому

Дослідження складу екстракту силікону (*D5*) з абрикосових відходів показало, що він виділяє таку саму кількість сполук, але з різним кількісним вмістом. Основна кількість ідентифікованих сполук дублюється спиртовим екстрактом. Він також містить насичені та ненасичені альдегіди, спирти, ефіри, але терпенові сполуки присутні у меншій кількості. Тим не менш, в силіконовому екстракті спостерігається збільшення кількості жирних кислот, навіть у порівнянні з пропан-2-ол екстрактом абрикоса виявлено навіть нові сполуки, такі як 1-тетрадеканова кислота, (*9Z*)-гексадек-9-енова кислота.

У екстракті, отриманому з використанням суміші пропан-2-ол і декаметилциклопентасилоксану, знайдено 40 сполук, знайдені в описаних раніше екстрактах. Цей екстракт містить переважну кількість жирних кислот та альдегідів різної природи, спиртів, а також терпеноїдних сполук. Повний список ідентифікованих сполук наведено в табл. 10.1.

Таблиця 10.1. Компонентний профіль летких речовин екстрактів жому абрикоса

№	Час утримання, хв	Назва сполуки	Молекулярна формула	Молекулярна маса, г/моль	Кількісне співвідношення, %		
					пропан-2-ол	силікон ( <i>D5</i> )	пропан-2-ол- <i>D5</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
1	4.04	гексанол	$C_6H_{14}O$	102	5.67	2.94	3.79
2	5.34	( <i>Z</i> )-3-гексенол	$C_6H_{12}O$	100	0.76	-	0.57
3	5.91	( <i>E</i> )-2-гексенол	$C_6H_{12}O$	100	1.87	0.62	1.64
4	7.23	2-гексанон	$C_6H_{12}O$	100	1.03	0.94	1.00
5	8.01	3-гексанон	$C_6H_{12}O$	100	0.54	0.53	0.63
6	8.61	( <i>Z</i> )-2-гептеналь	$C_7H_{12}O$	112	3.65	4.78	4.39
7	9.58	гексаналь	$C_6H_{12}O$	100	1.32	0.79	1.21
8	10.06	бензальдегід	$C_7H_6O$	106	1.94	3.92	2.60
9	10.39	( <i>E</i> )-2-гексаналь	$C_6H_{12}O$	98	3.10	1.97	2.64
10	11.96	гептаналь	$C_7H_{14}O$	114	2.18	1.02	1.76
11	12.71	2-фенілацетальдегід	$C_8H_8O$	120	1.29	3.06	2.46

1	2	3	4	5	6	7	8
12	14.01	(E)-2-гексил ацетат	$C_8H_{14}O_2$	142	2.78	1.53	2.37
13	14.37	$\gamma$ -окталактон	$C_8H_{14}O_2$	142	2.03	1.98	1.99
14	14.43	ендо-1,7,7-триметил-біцикло[2.2.1]гептан-2-ол	$C_{10}H_{18}O$	154	1.03	1.09	1.07
15	14.92	2,6,6-триметилциклогексен-1-карбальдегід ( $\beta$ -циклоцитраль)	$C_{10}H_{16}O$	152	5.17	4.27	4.71
16	15.42	(2E,4E)-дека-2,4-дієналь	$C_{10}H_{16}O$	152	3.65	2.81	3.19
17	15.86	(Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол(нерол)	$C_{10}H_{18}O$	154	3.02	2.74	2.85
18	16.74	(9Z,12Z,15Z)-9,12,15-октадекатрієновакислота	$C_{18}H_{30}O_2$	278	0.63	3.94	2.17
19	17.06	(2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол)	$C_{10}H_{18}O$	154	8.54	4.52	6.94
20	17.29	(9Z,12Z)-октадека-9,12-дієнова кислота	$C_{18}H_{32}O_2$	280	4.20	5.34	4.78
21	18.24	Гексадеканова кислота	$C_{16}H_{32}O_2$	256	5.40	5.98	5.63
22	18.32	3,7-диметилокта-1,6-дієн-3-ол	$C_{10}H_{18}O$	154	3.06	2.71	2.89
23	18.94	1-тетрадеканова кислота	$C_{14}H_{28}O_2$	228	-	4.35	2.01
24	19.60	октадеканова кислота	$C_{18}H_{36}O_2$	284	6.02	6.17	6.11
25	19.62	(9Z)-октадек-9-єновакислота	$C_{18}H_{34}O_2$	182	6.10	6.88	6.59
26	19.94	5-гексилосолян-2-один ( $\gamma$ -декалактон)	$C_{10}H_{18}O_2$	170	3.65	3.65	3.63
27	20.67	(7aR)-5,6,7,7a-тетрагідро-4,4,7a-тетраметил-2(4H)-бензафуранон	$C_{11}H_{16}O_2$	180	2.05	2.18	2.07
28	20.91	5-пентил-5-пентанолід ( $\delta$ -декаланон)	$C_{10}H_{18}O_2$	170	2.87	1.91	2.52
29	21.09	(Z)-3-гексил бутаноат	$C_{10}H_{18}O_2$	170	1.51	1.24	1.36
30	21.23	(9Z)-гексадек-9-єнова кислота	$C_{16}H_{30}O_2$	254	-	0.56	0.54
31	21.93	гексил гексаноат	$C_{12}H_{24}O_2$	200	2.12	2.26	2.20
32	22.18	(1R,2S,6S,7S,8S)-8-ізопропіл-1,3-диметилтрицикло[4.4.0.0]дєк-3-єн	$C_{15}H_{24}$	204	4.02	4.53	4.38
33	23.08	3-циклогексен-1-ол, 4-метил-1-(1-метилетил) (4-терпінєол)	$C_{10}H_{18}O$	154	4.98	4.50	4.61
34	23.54	$\alpha$ -терпінєол	$C_{10}H_{18}O$	154	5.98	4.82	5.47
35	23.82	$\beta$ -іонон	$C_{13}H_{20}O$	192	1.97	1.24	1.79
36	24.13	4-(2,6,6-триметилциклогекса-1,3-дієніл)бутан-2-он (дигідро- $\beta$ -іонон)	$C_{13}H_{22}O$	194	0.98	-	0.54
37	25.71	3,7-диметил-2,6-октадієн-1-илацетат	$C_{13}H_{22}O$	170	6.10	4.25	5.72

Продовження табл. 10.1							
1	2	3	4	5	6	7	8
38	26.32	Дигідро-5-октил-2(3Н)-фуранон	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	7.65	5.91	6.74
39	26.79	3,7,11-триметил-1,6,10-додекатрієн-3-ол (неролідол)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	8.54	2.3	7.04
40	27.21	(2Е,6Е)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-трієн-1-ол (фарнезол)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.38	0.69	0.87

Встановлено, що при екстракції групою розчинників загальна врожайність екстрактивних речовин була в такому порядку від високого до низького: декаметилциклопентасилоксан – 114,92; ізопропіловий спирт 123,11; суміш розчинників – 125,47. Ці результати дозволяють припустити, що 50% суміші 2-пропанолу та декаметилциклопентасилоксану (1:1) дають найбільшу екстракційну здатність серед 3 розчинників абрикосового жому.

Наявність в екстракті функціональних груп вищих органічних сполук підтверджується аналізом рідкої фази екстракту абрикосових екстрактів методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектр (рис. 10.4) – це класичний спектр з високою роздільною здатністю ліній, що вказує на хімічну стійкість зразка. У екстракціях часто виникають колоїдні системи, які спотворюють вихідну лінію. Вологість зразка значно розширює піки. У спектрі можна розрізнити смуги поглинання в області 3000–2800 см<sup>-1</sup>, що, ймовірно, вказує на наявність міжмолекулярного водневого зв'язку.

Наявність аліфатичних груп СН<sub>3</sub> та СН<sub>2</sub> позначається сильним поглинанням в області 2930–2850 см<sup>-1</sup> (валентні коливання груп СН<sub>3</sub> та СН<sub>2</sub>) та в області 1463–1377 см<sup>-1</sup> (деформаційні коливання). Ряд сигналів в області 902 см<sup>-1</sup> вказує на коливання зв'язків СН. Існують також смуги поглинання в діапазоні 1611–1617 см<sup>-1</sup>, 1505 і 3400 см<sup>-1</sup>, характерні для коливань ароматичних структур. Слід зазначити, що поряд з ароматичними сполуками є сполуки з кон'югованими подвійними зв'язками (такими як кон'юговані дієни), про що свідчить наявність смуги поглинання в спектрі при 1653 та 973 см<sup>-1</sup>. ІЧ-спектр усіх екстрактів має інтенсивні смуги поглинання в області 1700–1735 см<sup>-1</sup>, що характерно для валентних коливань ν C = O груп.

В смугі поглинання 3800–2600 см<sup>-1</sup>, де розташовані валентні коливання ОН-груп, свідчить про те, що всі екстракти містять карбонові кислоти. Доказом є наявність дуже широкої смуги максимумом 2650 см<sup>-1</sup>, пов'язаної з коливаннями ν ОН карбонільних груп, і інтенсивною смугою при 1700–1735 см<sup>-1</sup>, пов'язаної з валентною вібрацією ν C = O карбонівих кислот. Що стосується інших кисневмісних сполук, то неможливо зробити чітких висновків, оскільки картина в області 3200–3800 см<sup>-1</sup> ускладнюється наявністю обмеженої води в складі екстрактів. Аналіз спостережуваних смуг в області 1000–1200 см<sup>-1</sup> разом з 1735 см<sup>-1</sup> в області карбонілу вказує на присутність в екстрактах кетоефірних сполук. Це найбільш ясно видно для силіконового екстракту (табл. 10.2).

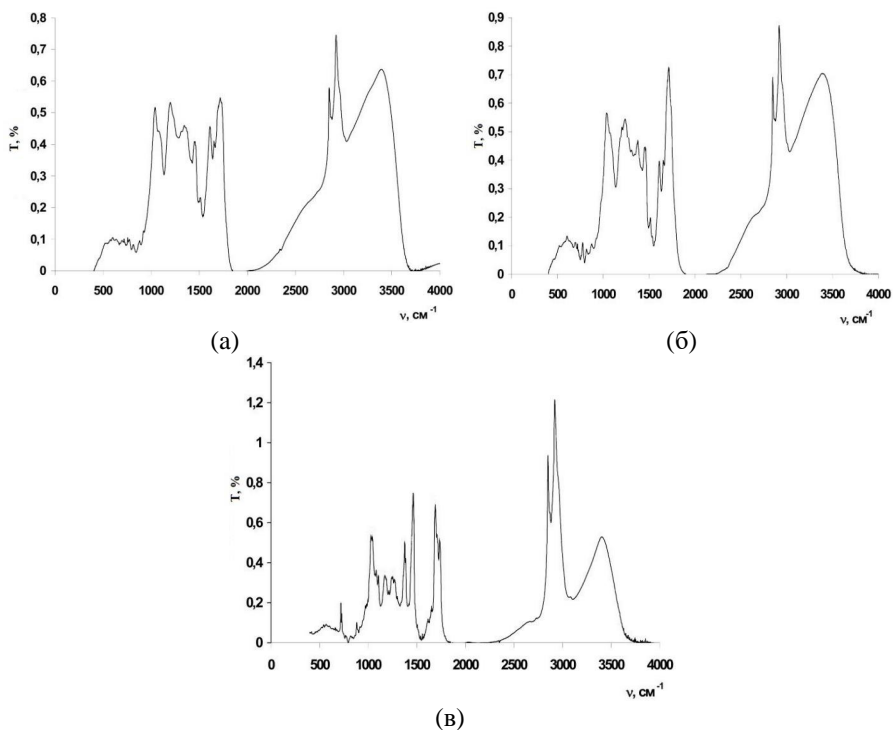


Рисунок 10.4 – ІК-спектр екстракту абрикосового жому: а – пропан-2-ол, б – декаметилциклопентасилоксан, с – 2-пропанол і декаметилциклопентасилоксан

Таблиця 10.2 – Смуги поглинання ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрі екстрактів абрикосового жому

Смуга поглинання для функціональних груп		Екстракт абрикосового жому		
		пропан-2-ол	D5	пропан-2-ол-D5
1		2	3	4
$\nu(\text{C-H}$ (ароматичні))	3460–3205	3394	3389	3403
$\nu(\text{CH}_3)$	2975–2810	2960	2960	2960
$\nu(\text{CHO}$ альдегіди, (2 зв'язки))	2900–2820 2775–2700	2921, 2850	2919, 2850	2919, 2850
$\nu(\text{OH}$ зв'язані з Н зв'язком)	2700–2500	~2600	~2650	~2650
$\nu(\text{C=O})$	1750–1600	1718	1714	1735
$\nu(\text{C=C}$ (ненасичені))	1620–1680	1654	1654	1653
$\nu(\text{C=C}$ (ароматичні))	1705–1660	1611, 1505	1611, 1510	1617, 1505

Продовження табл. 10.2				
1	2	3	4	5
$\delta(\text{CH}_2)$	1470–1430	1456	1456	1463
$\delta(\text{CH}_3)$	1380–1370	1345	1376	1375
$\gamma$ (СН (маятникові коливання))	982–970	–	–	973
маятникові коливання	720–710	719	719	719

Спектроскопічний метод UV-Vis є одним з основних методів якісного визначення хімічних сполук, які присутні в рослинних фітокомпонентах. Вибірка якісного профілю спектра УФ екстракту здійснюється при довжині хвилі від 200–800 нм (рис. 10.5). Для правильного відтворення ультрафіолетових спектроскопічних даних досліджено як самі розчинники, так і екстракти. Після аналізу спектра, отриманого у вибраній області, було встановлено, що активність спектра активно впливає на розчинник, тому проводили спектроскопію зразків з компенсацією пропан-2-олу, декаметилциклопентасилоксану та суміші пропан-2-олу та D5 (50%/50%) встановлено в каналі віднімання.

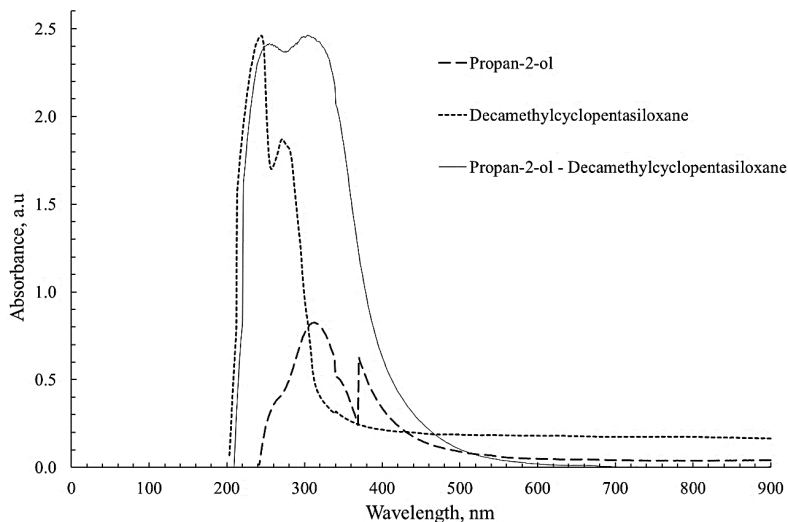


Рисунок 10.5 – Спектри ультрафіолетового поглинання екстрактів абрикосового жому

У той самий час досягнуто максимальне значення спектра. Різні сполуки мають свою характерну довжину хвилі максимального поглинання. Для пропан-2-ол-екстракту пікові значення 313 нм та 370 нм вказують на

терпеноїдні сполуки та їх похідні. Згідно з ГХ-МС, екстракт містить найбільш поширені терпеноїдні сполуки, а саме гераніол та неролідол. Для силіконового екстракту виявлено піки 244 нм, 271 нм, що вказує на наявність жирних кислот у складі. На УФ-спектрі екстракту, отриманого з суміші пропан-2-олу та декаметилциклопентасилоксану, показано 2 піки 248 нм та 319 нм, що вказує на поширеність сполук у класі жирних кислот та терпеноїдів. Тому аналіз ультрафіолетового спектра отриманого екстракту підтвердив наявність сполук з переважаючим вмістом у екстракті ізопропанолу абрикосового жому.

### 10.1.2 Дослідження антиоксидантних властивостей

*Оцінка загальної антиоксидантної здатності.* Сумарну антиоксидантну активність вимірювали фосфомолібденовим методом. Цей метод аналізу вважається простим, але інформативним щодо антиоксидантних властивостей. Крім того, він є кількісним, оскільки антиоксидантна активність виражається у вигляді кількості еквівалента аскорбінової кислоти (мг/г рослинного екстракту) (табл. 10.3). Активність екстракту абрикосового жому є середньою і дозволяє використовувати його як антиоксидантів в різних сферах хімічної технології.

Таблиця 10.3 – Загальна антиоксидантна здатність екстрактів, отриманих з різними екстрагентами

Рослинний екстракт	Загальна антиоксидантна здатність (мг АСК/г екстракту)		
	D5	Пропан-2-ол	Пропан-2-ол - D5
Екстракт абрикосового жому	119,56±6,12	107,72±4,2	123,78±2,9

*Відновлювальна сила.* Відновлювальна здатність пов'язана з антиоксидантною дією і може слугувати значним відображенням антиоксидантної активності. Сполуки з відновлювальною здатністю показують, що вони є донорами електронів, які мають здатність зменшувати окиснені проміжні продукти процесів перекисного окиснення ліпідів, також вони можуть діяти як первинні і вторинні антиоксиданти (рис. 10.6).

Більш високе поглинання реакційної суміші вказує на більш високий редуктивний потенціал. На рис. 10.6 показані криві залежності концентрації від поглинання для відображення наявності відновлювальної сили екстрактів. Відновлювальна здатність екстрактів збільшувалася зі збільшенням їх концентрацій. Екстракти демонстрували досить високу антиоксидантну активність. Найвища відновлювальна здатність у порівнянні з відомими потужними антиоксидантами такими як аскорбінова кислота і ВНТ, має екстракт жому абрикоса, отриманий ізопропанолом. Його відновлювальна здатність не залежить від концентрації, що є в хімічній індустрії економічно доцільним. Для силіконового екстракту відновлювальна здатність дещо нижче,

ніж у вищевказаних екстрактів, і має також стабільну відновлювальну здатність при концентрації вище 1 мг/мл.

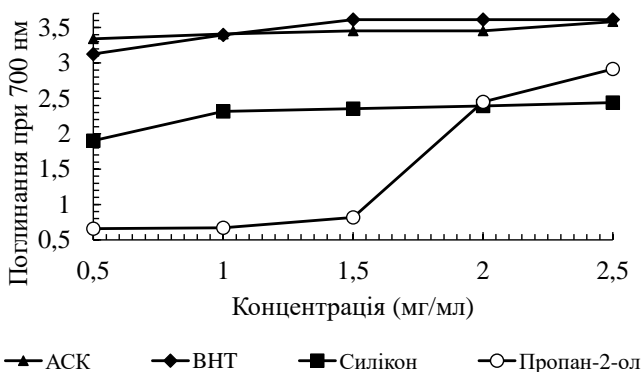


Рисунок 10.6 – Відновлювальна сила екстрактів, отриманих різними екстрагентами

*DPPH-аналіз радикалів.* Активність видалення вільних радикалів визначається аналізом DPPH. Радикал DPPH видаляється поліфенольними сполуками за допомогою донорства водню і утворення відновленого DPPH (рис. 10.7).

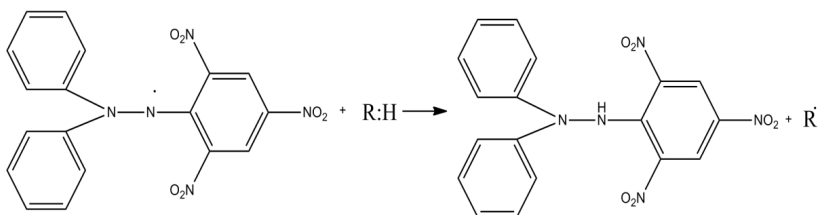


Рисунок 10.7 – Механізм реакції 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу (DPPH) з антиоксидантом

Речовини, які здатні виконувати цю реакцію, можуть розглядатися як антиоксиданти і поглиначі радикалів. Антиоксиданти зазвичай реагують з DPPH з дуже високою швидкістю. Добре відомі антиоксидантні сполуки, аскорбінова кислота (АСК), галова кислота (ГЛ) і ВНТ були використані в якості контролю. Екстракти показали концентраційно залежну антирадикальну активність щодо радикалу DPPH (табл. 10.4).

З отриманих даних можна зробити висновок, що зі збільшенням концентрації антирадикальна активність зразка, що аналізується, зростає з іншою тенденцією. Найбільшу антирадикальну активність при концентрації 0,5 мг/мл показав екстракт, отриманий сумішшю силікону та ізопропанолу; цей

зразок може діяти поряд з аскорбіновою кислотою, не поступаючись за своїми властивостями. Антирадикальна активність екстрактів абрикосового жому, отриманих різними розчинниками, зменшується в ряду: пропан-2-ол - D5 > D5 > пропан-2-ол.

Таблиця 10.4 – Активність з видалення вільних радикалів екстрактів, отриманих з використанням різних розчинників методом DPPH

Концентрація (мг/мл)	Відсоток знебарвлення при 517 нм (середнє значення ± стандартне відхилення)					
	D5	Пропан-2-ол	Пропан-2-ол - D5	АСК	ГЛ	ВНТ
0,01	12,5±0,7	12,7±0,2	11,9±0,6	42,8±1,8	38,3±0,4	48,5±1,5
0,05	15,6±1,0	16,3±1,3	20,7±1,3	49,5±2,3	41,6±1,5	52,1±0,6
0,1	23,9±2,1	25,8±0,9	27,2±0,8	53,1±1,1	47,6±1,8	57,1±1,9
0,2	35,7±0,9	36,4±0,3	38,8±1,5	60,6±1,2	62,8±2,3	63,7±0,7
0,35	41,9±1,6	48,5±1,8	45,3±0,9	79,7±1,8	72,4±1,3	77,2±1,6
0,5	47,8±1,2	51,3±1,3	52,1±1,7	94,1±1,1	84,9±1,8	84,3±0,3

### 10.1.3 Квантово-хімічні характеристики основних сполук екстрактів абрикосового жому

Зрозуміло, що рослинний екстракт являє собою суміш різних компонентів, що призводить до складного антиоксидантного механізму. Дуже важко визначити, які компоненти, присутні в рослинному екстракті, створюють відносно високий потенціал звільнення від вільних радикалів. У зв'язку з цим було проведено теоретичні дослідження антиоксидантної активності основних сполук екстракту з абрикосового жому. Результати квантово-хімічних розрахунків енергетичних параметрів молекул представлені в таблицях 10.5 і 10.6. Також було розраховано деякі дескриптори, що стосуються вивільнення вільних радикалів: енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{ВЗМО}$ ), енергія найнижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{НВМО}$ ) та різниця між  $E_{ВЗМО}$ - $E_{НВМО}$ . Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{ВЗМО}$ ) і найнижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{НВМО}$ ), а також величина різниці енергії між  $E_{ВЗМО}$  і  $E_{НВМО}$  ( $\Delta E$ ) відіграють дуже важливу роль у стабільності і реактивності молекул.

В деяких новітніх дослідженнях розглянуто співвідношення між енергією  $E_{ВЗМО}$  і активністю звільнення від вільних радикалів. Молекули з меншою енергією  $E_{ВЗМО}$  менше схильні до передачі електронів. Електронний розподіл щільності  $E_{ВЗМО}$  дозволяє прогнозувати найбільш імовірні ділянки, відповідальні за перенесення електронів та атаку вільних радикалів (Додаток 10). Висока щільність  $E_{ВЗМО}$  асоціюється з більш активними окисно-відновними ділянками в досліджених молекулах. У Додатку 10 представлені оптимізовані молекули з орбітальним розподілом  $E_{ВЗМО}$ .



Таблиця 10.5 – Розраховані квантові хімічні властивості для найбільш стійких конформацій основних компонентів екстрактів абрикосового жому

Сполуки	ЕВЗМО	ЕНВМО	ВЗМО– НВМО (ΔЕ)
3,4,5-триоксibenзойна кислота (галова кислота)	-9,8385	-1,0171	8,8213
Бензальдегід	-10,2236	-0,5566	9,6669
2-фенілацетаальдегід	-8,1959	-0,5983	7,5975
Хлорогенова кислота	-7,2201	-1,5062	5,7139
(Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (нерол)	-5,7047	-0,2765	5,4282
(2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол)	-5,1220	-1,0406	4,0814
3,7-диметиллокта-1,6-дієн-3-ол (ліналоол)	-8,2278	-0,2836	7,9447

Таблиця 10.6 – Розраховані квантові хімічні властивості для найбільш стійких конформацій основних компонентів екстрактів абрикосового жому

Сполуки	Іонізацій- ний потенціал IP <sub>v</sub>	Електронна спорідне- ність E <sub>Av</sub>	Електро негатив- ність χ	Твер- дість η	Індекс електро- фільності ω
3,4,5-триоксibenзойна кислота (галова кислота)	9,8385	1,0171	5,4278	4,4106	0,2267
Бензальдегід	10,2236	0,5566	5,3901	4,8334	0,2068
2-фенілацета- альдегід	8,1959	0,5983	4,3971	3,7987	0,2632
Хлорогенова кислота	7,2201	1,5062	4,3632	2,8569	0,3500
(Z)-3,7-диметил- 2,6-октадієн-1-ол (нерол)	5,7047	0,2765	2,9906	2,7141	0,3684
(2E)-3,7-диметил- 2,6-октадієн-1-ол (гераніол)	5,1220	1,0406	3,0813	2,0407	0,4900
3,7-диметиллокта- 1,6-дієн-3-ол (ліналоол)	8,2277	0,2837	4,2557	3,9722	0,2517

ВЗМО містить електрони, таким чином, ЕВЗМО демонструє електронодонорну здатність молекули. Значення ЕВЗМО для сполук 1–7, перелічені у таблиці 10.6, збільшуються в наступному порядку: бензальдегід, (2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол), 3,7-диметиллокта-1,6-дієн-3-ол

(ліналол), фенілацетальдегід, хлорогенова кислота, (Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (нерол), (2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол).

З іншого боку,  $E_{\text{НВМО}}$  характеризує електронно-акцепторну здатність сполуки. Значення  $E_{\text{НВМО}}$  для сполук, наведених у табл. 10.5, зменшуються в наступному порядку: (Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (нерол), 3,7-диметил-окта-1,6-дієн-3-ол (ліналол), бензальдегід, фенілацетальдегід, 3,4,5-тригідроксibenзойна кислота, (2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол), хлорогенова кислота.

Малий енергетичний розрив між ВЗМО і НВМО збільшує антирадикальну активність. Енергетична щілина між ВЗМО та НВМО, також дає інформацію про її реактивність. Більша енергетична щілина вказує на нижчу хімічну реактивність та вищу кінетичну стійкість досліджуваних сполук. Значення енергетичного розриву для сполук, наведених у табл. 10.5, збільшується в наступному порядку: бензальдегід, 3,4,5-тригідроксibenзойна кислота, 3,7-диметил-окта-1,6-дієн-3-ол (ліналол), фенілацетальдегід, хлорогенова кислота, (Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (нерол), (2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол).

Таким чином квантово-хімічні дескриптори, такі як твердість, електронегативність, індекс електрофільності, можуть надавати важливу інформацію про антиоксидантну здатність досліджуваних сполук. Для наведених квантово хімічних характеристик спостерігається єдина закономірність: при зменшенні величини параметру збільшується реакційна здатність (антирадикальна активність) сполуки. Молекула, що характеризується низькою твердістю, електронегативністю та індексом електрофільності класифікується як найбільш реакційна здатна молекула. З таблиці 10.6 виходить, що сполука (2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол) має найбільш виражені антиоксидантні властивості.

## 10.2 Використання «зелених»/фітохімічних органічних сполук у галузі протикорозійного захисту

Унікальний склад екстрактів визначає можливість їх застосування в різних галузях хімічної технології. Екстракти можна використовувати як готовий продукт, а також екстрагувати окремі речовини з екстрактів, які мають власне специфічне функціональне застосування.

До найбільш традиційно розповсюджених, технологічних та ефективних методів відносять використання інгібіторів корозії та функціональних матеріалів на їх основі, що використовуються у різних галузях промисловості [1–3]. Незважаючи на наявність значної кількості традиційних інгібіторів корозії переважна більшість з них зазвичай включає екологічно небезпечні складові компоненти, реагенти та розчинники. У зв'язку з цим, актуальним питанням є розробка «зелених» засобів протикорозійного захисту на основі саме «зелених»/фітохімічних органічних сполук вилучених, як приклад з жому абрикосу. Останнім часом посилена увага науковців у векторі «зелених»

інгібіторів та акцентована на оцінці поліфункціональної дії інгібітору, що знаходить своє відображення у наукових публікаціях. Тобто, перспективним є оцінка інгібуючих властивостей екстрактів жому абрикосу, що проявляють високу ефективність в різних корозійних середовищах: нейтральному, кислому, лужному або в умовах атмосферної корозії [1–17].

*Оцінка інгібуючих властивостей "зелених"/фітохімічних органічних сполук жому абрикосу як легкого інгібітору атмосферної корозії.* Оцінку протикорозійної ефективності ЛІАК оцінювали методом прискорених випробувань в умовах періодичної конденсації вологи [18]. Для конденсації використовували дистильовану воду. Зразки розміщували в герметичній посудині з водним розчином електроліту і смістю з летким інгібітором в термокамері, в якій підтримували режим періодичної конденсації вологи (один цикл випробувань складав 8 годин при 40°C і 16 годин – при 25°C). Тривалість випробувань становила 21 добу.

Прискорені випробування показали високий ступінь інгібуючої ефективності ЛІАК за умови конденсації вологи (табл. 10.7). Ефективність інгібіторного захисту при конденсації дистильованої води склала близько 97,6%. Встановлено, що ступінь захисту поступово підвищується зі збільшенням концентрації інгібітора у діапазоні від 15 ~ до 97%.

Таблиця 10.7 – Швидкість корозії і ступінь захисту зразків з захисною плівкою, сформованою з парової фази ЛІАК на поверхні сталі Ст3, після прискорених випробувань в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби

Концентрація інгібітора, мг/л	Швидкість корозії, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$	Ступінь захисту (Z), %
10	0,1585	15,94
20	0,0912	51,46
30	0,0610	67,52
40	0,0526	71,98
50	0,0382	79,67
60	0,0306	88,90
70	0,0186	91,00
80	0,0121	93,71
100	0,0045	97,60
Без інгібітора	0,1879	–

Швидкість процесу формування захисної плівки ЛІАК і її інгібуючі властивості суттєво залежать як від хімічної природи складових композицій легкого інгібітора, так і від умов формування плівки. Більш ранніми дослідженнями встановлено, що ізопропанольний екстракт жому абрикосу містить широкий перелік органічних сполук (альдегіди, кетони, монотерпенові феноли, спирти та ін.), тиск насиченої пари яких варіюється і, як наслідок, обумовлює поступове пролонговане формування плівки на поверхні сталі. У

зв'язку з вищесказаним доцільним є дослідження кінетики формування захисної плівки на поверхні сталі.

Встановлено, що з часом швидкість корозії сталі в газопаровій фазі екстракту зменшується, а його інгібуюча ефективність зростає при збільшенні часу формування захисної плівки (табл. 10.8). Так, встановлено, що ступінь захисту залежить від часу формування поверхневої плівки в летких фракціях екстракту жому абрикоса, і знаходиться в межах 27,69–93,01%. Отримані результати свідчать, що мінімально необхідним часом для формування захисної плівки є витримка сталевих зразків в атмосфері екстракту протягом не менше як 48 годин. Слід зазначити, що обробка зразків ізопропанолом не впливає на швидкість атмосферної корозії металу.

Таблиця 10.8 – Швидкість корозії і ступінь захисту зразків в залежності від часу формування плівки в паровій фазі ЛІАК (концентрація інгібітора, 100 мг/л) на поверхні сталі Ст3, після прискорених випробувань в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби.

Час формування плівки, год	Швидкість корозії, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$	Ступінь захисту (Z), %
12	0,1359	27,69
24	0,0929	50,55
30	0,0776	58,67
35	0,0564	69,95
40	0,0457	75,64
48	0,0186	91,00
60	0,0148	92,08
72	0,0131	93,01
Без інгібітора	0,1879	–

Дослідження впливу сформованої плівки ЛІАК на швидкість парціальних електродних процесів анодного окиснення сталі і катодного відновлення молекулярного кисню в 0,5 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показали, що швидкість анодних процесів значно вища, ніж швидкість катодних процесів (рис. 10.8).

У фоновому розчині 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  стаціонарний електродний потенціал сталі становить  $E_{\text{ст}} = -0,45$  В. За умови анодної поляризації електроду спостерігається його активне розчинення. На катодній кривій в цьому розчині присутня ділянка граничного дифузійного струму. Саме цей процес зазвичай є лімітуючою стадією корозійного процесу в умовах атмосфери. При використанні ЛІАК спостерігається зміщення стаціонарного потенціалу в бік більш позитивних значень, вірогідно, за рахунок гальмування як анодного, так і катодного корозійних процесів. Поступове збільшення часу формування плівки від 12 до 72 годин призводить до збільшення інгібуючої ефективності сформованої захисної плівки, на що вказує зменшення анодного струму розчинення і значення граничного дифузійного струму на катодній поляризаційній кривій.

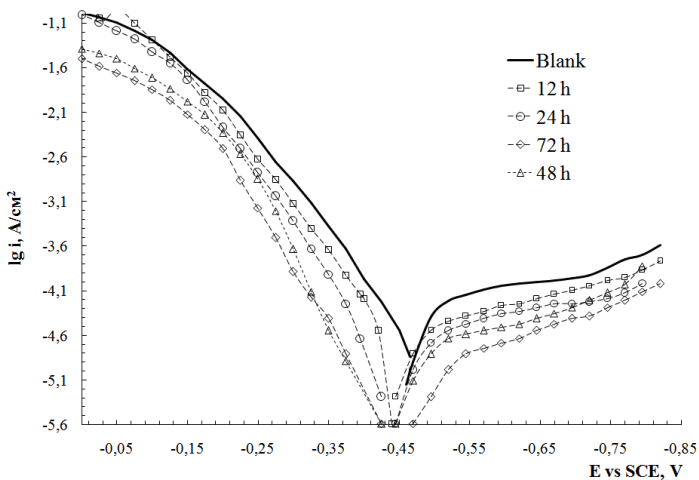


Рисунок 10.8 – Поляризаційні анодні та катодні криві на сталі Ст3 в розчині 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  без (blank) і з плівкою, отриманою після формування протягом 12, 24, 48 та 72 годин в паровій фазі екстракту жому абрикоса

Для характеристики морфології поверхні плівки, сформованої на поверхні сталі при обробці леткими сполуками жому абрикоса проведено мікроскопічні дослідження. Зображення механічно підготовленої сталеві поверхні (рис. 10.9, а) та після 24, 40 і 48 годин формування плівки (рис. 10.9, б, в, г) вказують, що на поверхні сталевих зразків після експонування протягом двох діб в атмосфері летких сполук екстракту сформувалася захисна плівка, морфологія якої стає більш суцільною і «заповненою» зі збільшенням часу формування.

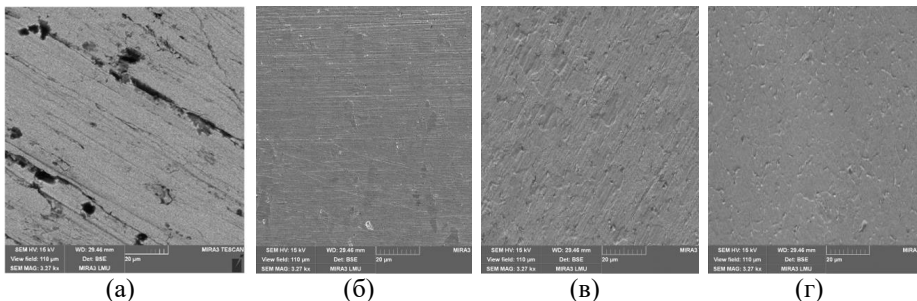


Рисунок 10.9 – Морфологія поверхні сталевих зразків: а) без плівки (після механічної обробки); після формування плівки протягом 24 (б), 40 (в), 48 (г) годин в газопаровій атмосфері і екстракту жому абрикоса

Методом зондової атомносилової мікроскопії досліджено мікрорельєф поверхні сталевих зразків після 12 і 48 годин плівкоутворення в атмосфері екстракту жому абрикоса (рис. 10.10). Отримані результати підтверджують

раніше отримані результати масометричних і електрохімічних досліджень, які свідчать, що інгібуючі властивості захисних шарів підвищуються зі збільшенням часу формування плівки. Так, для поверхні сталі, обробленої протягом 24 годин значення середньої арифметичної шорсткості ( $R_a$ ) знаходиться в діапазоні 123,07–195,43 нм, а середня глибина шорсткості ( $R_z$ ) – в діапазоні 629,31–809,10 нм. Для поверхні, модифікованої протягом 48 годин, значення  $R_a$  знаходиться в діапазоні 104,75–171,35 нм, а  $R_z$  – між 510,85–580,90 нм.

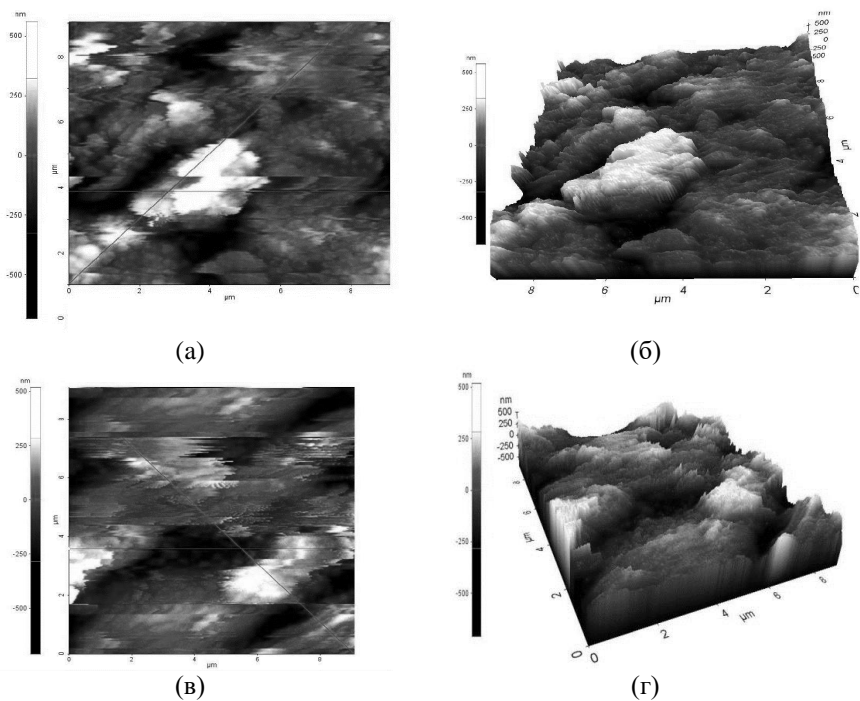


Рисунок 10.10 – 2D і 3DАСМ-зображення поверхні сталі після 12 год (а), (б) і 48 год (в), (г) плівкоутворювання в газопаровій атмосфері ізопропанольного екстракту жому абрикоса

Аналізом результатів, отриманих методом атомно-силової мікроскопії встановлено товщину захисної плівки легких сполук екстракту жому абрикоса, яка складає не більше як 250 нм.

Отримані результати прискорених корозійних випробувань, електрохімічних досліджень та вивчення морфології утворених плівок на поверхні сталі свідчать, що досліджувані леткі сполуки жому абрикоса формують захисний наночар товщиною до 250 нм на поверхні сталі, ефективно гальмуючи доступ кисню до поверхні металу, тим самим забезпечуючи

зниження швидкості корозійних процесів. Промисловий жом абрикоса є перспективною сировиною для створення вискоєфективного плівкоутворювального леткого інгібітора корозії.

*Оцінка інгібуючих властивостей «зелених»/фітохімічних органічних сполук жому абрикосу як інгібітору у нейтральних водних середовищах.* Масометричні (гравіметричні) дослідження проводилися за ГОСТ 9.502-82. Корозивним середовищем слугував водний розчин 0,5 М NaCl. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії ізопропанольний екстракт жому абрикосу з різною концентрацією. Суть методу полягала у визначенні швидкості корозії за зміною маси сталі впродовж певного часу. Загальна тривалість випробувань склала 21 добу. Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи ступінь захисту від корозії (Z, %) та ступінь заповнення поверхні інгібітором ( $\Theta\%$ ) [21, 22].

Кінетику формування захисної плівки досліджували двома методами. Першим методом було неперервне визначення в ході експерименту швидкості корозії трьох датчиків ДК-1, підключених до системи автоматизованого корозійного моніторингу (САКМ-1). Система дозволяє автоматизувати збір даних з датчиків корозії в режимі реального часу, архівування даних та їх перенесення на комп'ютер для подальшої обробки. Вимірювання швидкості корозії за методом поляризаційного опору проводилось корозиметром СІК-3, що працює за гальваностатичним принципом вимірювання. В приладі реалізовано двоступінчатий метод вимірювання, що дозволяє визначити швидкість корозії за наявності на електродах датчика значних електродних емоностей.

Другим методом дослідження кінетики формування плівки було зняття циклічних вольтамперограм на поверхні графітового електроду (з метою нівелювання впливу поверхні металу на процес формування захисного шару органічних сполук екстракту). Вольтамперометричні дослідження виконували, застосовуючи потенціостат IP-Pro з програмним забезпеченням за триелектродною схемою. Робочим був графітовий електрод (glassy carbon), запресований у фторопласт із площею робочої поверхні 0,0228 cm<sup>2</sup>, електродом порівняння – насичений хлоридсрібний, як допоміжний електрод (катод) – платиновий. Перед початком експерименту скляний електрод спочатку витримували у водному розчині 0,5 М NaCl, а потім в розчині з екстрактом ЕЖА. Вольтамперограми знімали до і після введення в розчин ЕЖА з терміном витримки електроду протягом 5 хвилин і 48 годин та 120 годин.

Морфологію поверхні зразків металу без плівки та після її формування шляхом витримки в корозивному розчині із вмістом ЕЖА вивчали на електронному мікроскопі FEIE-SEM XL 30 (детектування вторинних електронів) та атомносиловою мікроскопі NT-MDT Solver P47-PRO.

Процес хімічних перетворень в екстракті та в плівці адсорбованих органічних сполук спостерігали шляхом реєстрації ІЧ – спектрів екстракту жому абрикосу та спектрів віддзеркалення від поверхні зразка. ІЧ спектри екстракту знімали на ІЧ – Фур'є – спектрометрі Jasco FT/IR – 4000. Умови

дослідження наступні: діапазон реєстрації спектра – 4000–400 см<sup>-1</sup>; роздільна здатність – 4 см<sup>-1</sup>; кількість сканів – автоматично; швидкість сканування – 1 мм/с; режим сканування – у прохідному світлі; детектор – TGS. Реєстрацію ІЧ – спектрів віддзеркалення від поверхні зразка, попередньо експонованого у корозивному розчині з ЕЖА, проводили за допомогою ІЧ – Фур’є – спектрометра фірми Perkin Elmer в діапазоні – 4000–630 см<sup>-1</sup>, використовуючи приставку ППВВ (порушеного повного внутрішнього відбивання).

Прискорені корозійні випробування засвідчили, що ЕЖА захищає сталь від корозії у нейтральному водному середовищі і без підігріву (табл. 10.9).

Таблиця 10.9 – Ступінь захисту (ІЕ, %) та ступінь заповнення (Θ) поверхні сталі Ст3 за умови корозії (гравіметричні дослідження, 624 години) у 0,5 М NaCl при введенні екстракту жому абрикосу

Концентрація інгібітору, ppm	Ступінь захисту (ІЕ), %	Ступінь заповнення поверхні, Θ%
0	–	–
50	25,8	0,258
100	58,9	0,589
150	68,9	0,689
200	72,5	0,725
250	74,2	0,742
300	78,9	0,789
400	80,1	0,801
500	94,6	0,946

Ступінь захисту сталі залежить як від тривалості корозійних випробувань, так і від концентрації ЕЖА, та знаходиться в межах 25,8–94,6%, що дає можливість рекомендувати його для захисту сталі в цих умовах. Аналіз науково-технічної літератури та результати досліджень авторів вказують, що залежність захисної дії «зелених» інгібіторів в часі може мати як пролонгований характер [5–7, 21, 17], так і екстремальний [8, 9, 16, 18]. Тому в роботі досліджено ступінь захисту зразків сталі у корозивному розчині в залежності від часу витримки, в тому числі за одночасного впливу різних концентрацій інгібітору (рис. 10.11).

Отримані результати оцінки ступеня захисту (за гравіметричними методами дослідження) знаходиться в межах 20–80,0% і залежать від тривалості експозиції зразків. Ступінь захисту ЕЖА сталі 3 у корозивному середовищі в перші 15 годин випробувань невисокий і становить близько 40%. Збільшення часу експозиції до 48–50 годин знижує швидкість корозії сталі 3 в інгібованому середовищі, при цьому ступінь захисту сягає 90% при концентрації 500 ppm. Тому процес формування захисного шару можна умовно поділити на два етапи, першим з яких є процес адсорбції (1–30 годин), а другим (впродовж 40–48 год.) – поступове ущільнення адсорбційної плівки органічних сполук в результаті вірогідного процесу хімічного перетворення (модифікації).



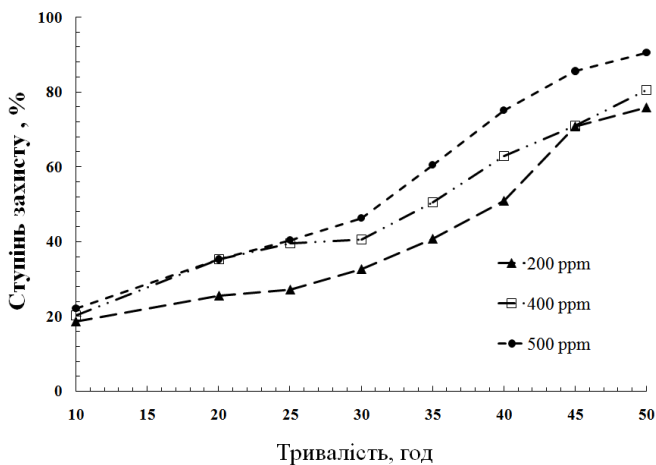


Рисунок 10.11 – Залежність між ефективністю інгібування і часом занурення м'якої сталі в 0,5 М розчин NaCl з концентрацією ЕЖА 200–500 ppm

Оскільки з підвищенням концентрації інгібітору протикорозійна ефективність у нейтральному водному середовищі суттєво не збільшується, тому для подальших досліджень використана найбільш ефективна концентрація екстракту – 500 ppm.

Дослідження кінетики процесу формування захисної плівки методом поляризаційного опору (рис. 10.12) свідчать, що зростання інгібуючих властивостей має пролонгований характер. Тому однозначно можна засвідчити, що швидкість корозії в досліджених інгібованих розчинах визначається також і часом формування плівки на поверхні металу.

Сукупність наукових досліджень авторів дає змогу припустити, що для ЕЖА необхідним періодом формування плівки є час експозиції від ~12 до 40 годин. Цей період відноситься до основного етапу формування захисної плівки, впродовж якого відбувається підвищення ефективності захисної дії. Подібну закономірність протикорозійної дії автори спостерігали і при використанні інших екстрактів, таких як екстракту жому шроту ріпаку як інгібітору сталі у водогінній воді [18], екстрактів жому та гребнів винограду [7, 22], жому абрикосу та їх основних компонентів як легких інгібіторів атмосферної корозії сталі при нанесенні із газопарової фази [16]. Проте на сьогодні механізм цього ефекту є поки що не достатньо вивченим. Враховуючи багатокomпонентний склад адсорбційної плівки, яка складається з великого переліку органічних сполук різних класів, можна припустити, що збільшення її захисної дії може бути результатом процесу переходу органічних сполук на поверхні металу із адсорбційного стану в стан адсорбційно-полімеризаційний за рахунок взаємодії між собою складових адсорбційної плівки з утворенням димерного шару полімеризаційної будови.

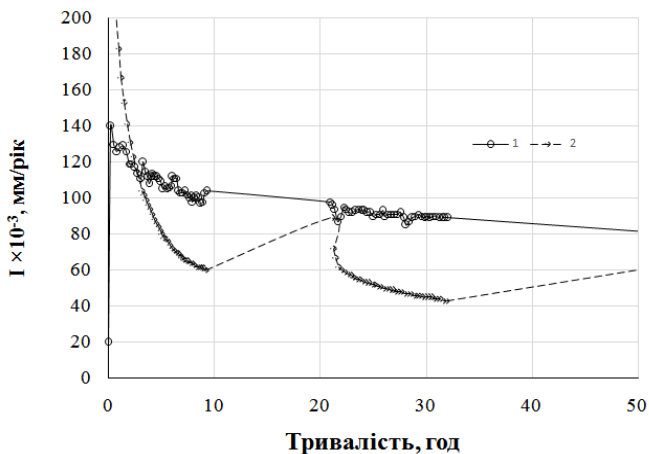


Рисунок 10.12 – Залежність між миттєвою швидкістю корозії і часом занурення сталі 3 в 0,5 М розчині NaCl (1) та при введенні 500 ppm екстракту жому абрикосу (2)

Також вірогідним може бути окиснення органічних сполук після процесу їх адсорбції за умови впливу атмосферного кисню або кисню, розчиненого у воді. Отже, узагальнюючи вищевикладене, цей тривалий процес змін, що відбуваються в плівці компонентів рослинних екстрактів, можна вважати процесом її модифікації з ефектом стабілізації захисної дії плівки, що і обумовлює формування в часі захисного шару з більш високими захисними властивостями.

Аналіз компонентного складу ЕЖА вказує, що наявність значної кількості в екстракті альдегідів та монотерпенових сполук, як і в інших екстрактах, наприклад жому винограду, вірогідно обумовлює подібний механізм модифікації плівки в певний проміжок часу (до 48 годин), що сприяє підвищенню захисних властивостей плівки.

З метою дослідження механізму протикорозійної дії ЕЖА в процесі формування захисної плівки у корозивному середовищі, зняті циклічні вольтамперограми (ЦВА) на графітовому електроді (рис. 10.13). Як видно з представлених ЦВА при  $E=1,1$  В фоновий струм у розчині 0,5 М NaCl не перевищує 0,421 mA, а при  $E=-0,5$ В – він значно менший і складає 0,17 mA.

Для кожного з досліджуваних розчинів, що містили ЕЖА, на катодній гілці циклічної вольтамперограми спостерігається різке зростання струму при потенціалах позитивніше значення  $-0,17$ В, що вказує на окиснення органічних сполук, що містяться у рослинному екстракті. Окиснення перебігає необоротно, про що свідчить відсутність сходинок на катодних гілках вольтамперограм. Слід відмітити, що найбільше значення струму (0,61 mA) спостерігається на електроді, що попередньо експоновано протягом 48 годин у розчині з ЕЖА. При збільшенні часу експонування електроду до 120 годин, значення струму

зменшується і є нижчим порівняно зі значенням, що зафіксовано для зразка, експонованого протягом 5 хв. Отримані результати підтверджують, що саме після 48 годин у розчині рослинного екстракту відбувається модифікація компонентного складу ЕЖА, що пояснюється можливими окисними та ізомерними перетвореннями органічних сполук [10, 22].

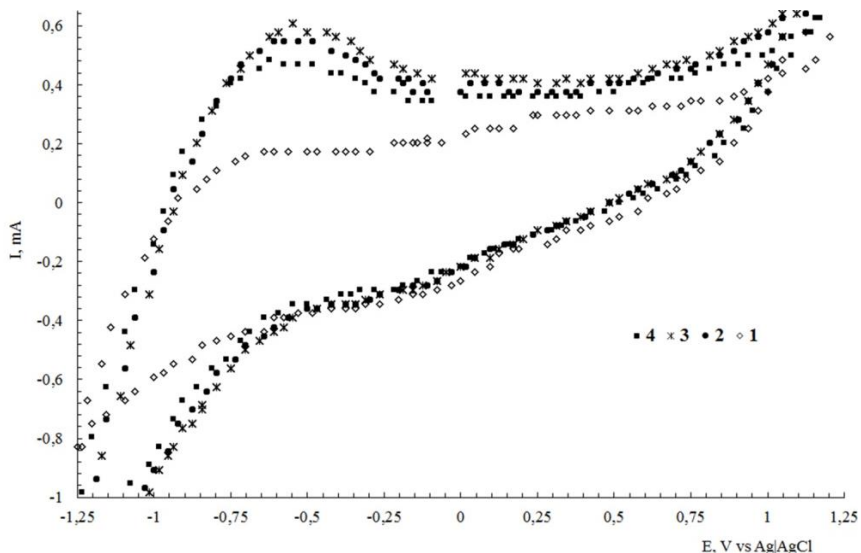


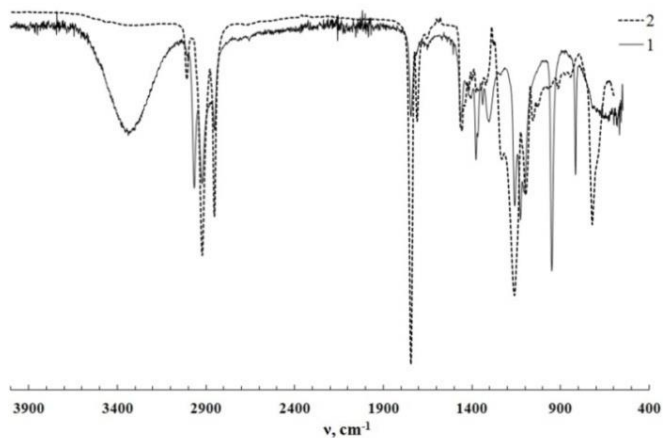
Рисунок 10.13 – Циклічні вольтамперограми розчину 0,5 М NaCl (1) та з додаванням ЕЖА і експонування протягом 5 хв (2), 48 (3) та 120 (4) годин на графітовому електроді за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с

Результати наукових досліджень інших науковців [23–25] також вказують на те, що складові компоненти рослинних екстрактів у водних розчинах (монотерпенові феноли, терпенові спирти та інші) є нестабільними та можуть зазнавати змін за рахунок реакції хімічного окиснення киснем повітря або іншими сполуками, що містяться у екстракті. При цьому процес окиснення може відбуватись за різними механізмами окисної деструкції.

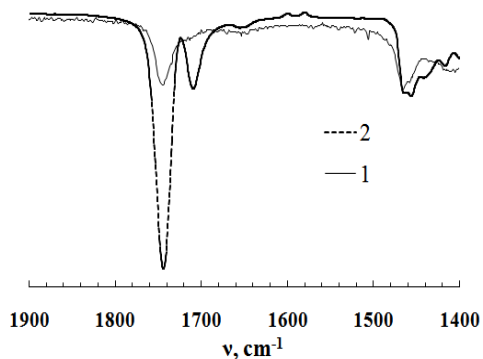
Отже саме процес модифікації рослинного екстракту, в тому числі за рахунок окиснення власних органічних сполук, і є найбільш вірогідною причиною підвищення з часом ефективності захисної дії адсорбційних плівок, сформованих на основі сполук рослинних інгібіторів корозії. Слід зазначити, що численними дослідженнями авторів показано, що модифікація складових екстракту спостерігається лише після певного терміну (близько двох діб), необхідного для формування більш захисної плівки.

Враховуючи багатокомпонентний склад ЕЖА, на даному етапі неможливо виявити які саме компоненти були задіяні у процесі модифікації плівки. Тому це питання буде наступним для досліджень авторів.

Для більш повного дослідження механізму формування захисної плівки із поверхнею Ст3 та причин формування захисної плівки з більш високими захисними властивостями, було знято ІЧ-спектри поглинання рослинного екстракту (рис. 10.14, крива 1) та ІЧ-спектри відбивання плівки (рис. 10.14, крива 2), сформованої на поверхні сталі після 48 годин витримки у корозивному розчині із вмістом ЕЖА.



(а)



(б)

Рисунок 10.14 – ІЧ-спектри поглинання ізопропанольного екстракту жому абрикосу (1) та ІЧ- спектри відбивання (2) на поверхні Ст3, експонованої протягом 48 годин у корозивному розчині із вмістом ЕЖА (концентрація 500 ppm). ІЧ спектри у діапазоні 400–3900  $\text{cm}^{-1}$  (а) та деталізована у діапазоні 1400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (б)

Характерно, що результати ІЧ-спектрального аналізу поверхні сталі після 48 годин формування захисної плівки, підтверджують утворення нових сполук та їх адсорбцію на поверхні металу, на що вказує наявність нових піків утримання в діапазоні довжин хвилі 1750–1700  $\text{cm}^{-1}$ , що притаманні  $\nu$  (C=C) групам та можуть відповідати продуктам оксидного та ізомерного перетворення складових компонентів рослинного екстракту або продуктів їх полімеризації.

Аналіз науково-технічної літератури свідчить, що складові компоненти ЕЖА, наприклад тимол, карвакрол здатні необоротно окислюватись за різними механізмами: як з утворенням фенокисильного радикалу з подальшою димеризацією і полімеризацією (рис. 10.15, а), так і з утворенням відповідних *o*- та *p*-хінонів (рис. 10.15, б) [10–12].

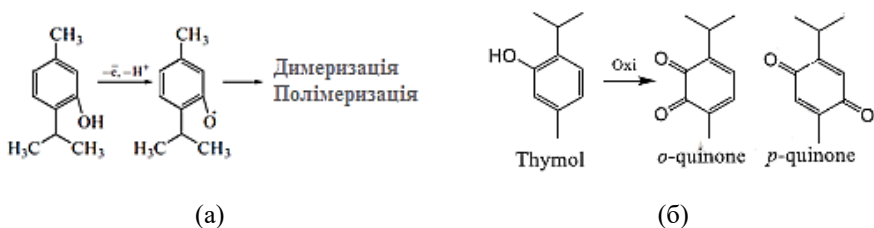


Рисунок 10.15 – Схема механізму окиснення монотерпенових фенолів на прикладі тимолу

Кверцетин, що міститься у екстрактив в значній кількості також піддається легкому окисленню в водних розчинах (рис. 10.16). При дослідженні механізму формування захисної плівки екстракту жому винограду та його основних сполук (2-фенілацетальдегід та гексаналь) також показано більш складний адсорбційно-полімеризаційний механізм протикорозійної дії.

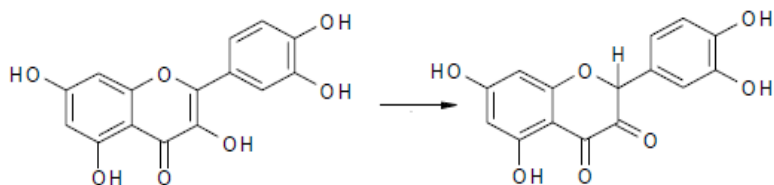


Рисунок 10.16 – Схема механізму окиснення поліфенольних сполук на прикладі кверцетину [11, 12]

Для характеристики морфології поверхні плівки, що формується на поверхні сталі при експонуванні корозивному розчині з вмістом ЕЖА, проведено мікроскопічні дослідження методами растрової електронної мікроскопії (SEM) (рис. 10.17) та атомно-силової мікроскопії (AFM) (рис. 10.18)

[17]. Результати дослідження морфології поверхні підтверджують, що тривалість формування захисного шару впливає на морфологію плівки. Наглядно видно (рис. 10.17), що захисна плівка після 48 годин формування має більш щільну та гладку поверхню.

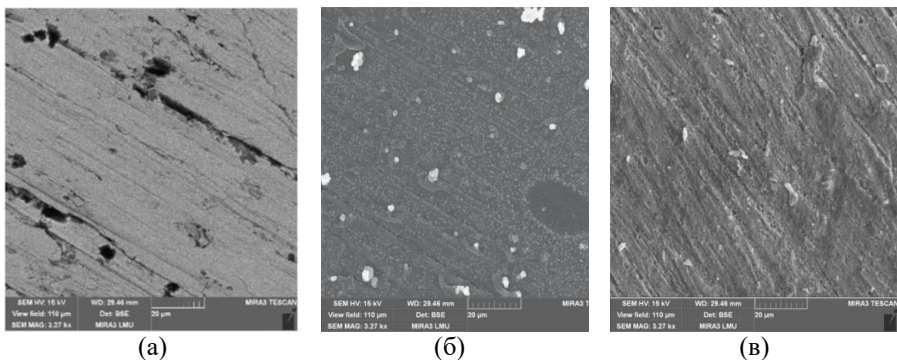


Рисунок 10.17 – Морфологія поверхні зразків сталі (SEM): (а) після механічної обробки, після, 12 (б) та 48 (в) годин витримки в розчині 0,5 М NaCl з вмістом екстракту жому абрикосу (концентрація 500 ppm)

На мікрофотографіях, отриманих на атомно-силовому мікроскопі (AFM), можна спостерігати морфологію захисних плівок, утворених в розчинах ЕЖА (рис. 10.18). Аналізом зразків з півками за допомогою атомно-силового мікроскопа встановлено, що після витримки зразків у корозивному середовищі протягом 12 та 48 годин на поверхні сталі утворюється захисна плівка товщиною понад 680 нм та 820 нм відповідно.

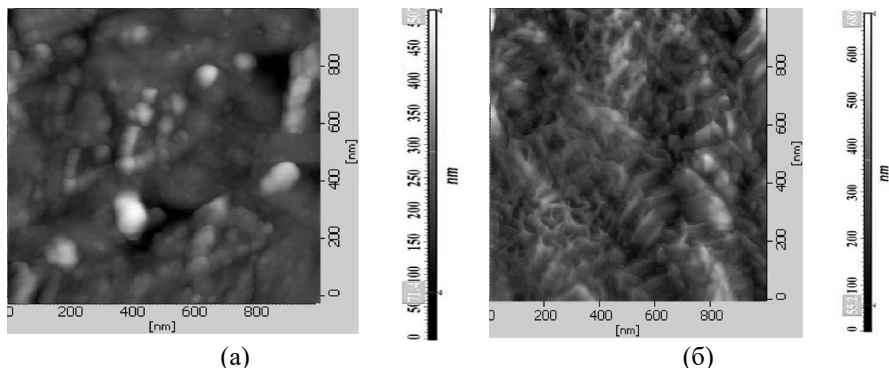


Рисунок 10.18 – АСМ зображення ділянки поверхні сталі після, 12 (а) та 48 (б) годин витримки в розчині 0,5 М NaCl з вмістом екстракту жому абрикосу (концентрація 500 ppm)

Враховуючи топографію поверхні утворених плівок органічних сполук рослинного екстракту та їх товщину, вольтамперометричні дослідження на скляному електроді та багаточисленні результати прискорених корозійних випробувань можна стверджувати, що в основі механізму утворення плівок в розчинах рослинних екстрактів лежить ряд складних процесів.

В першу чергу тривалими є процеси адсорбції, які відрізняються від традиційних уявлень про процеси фізичної адсорбції. Оскільки товщина плівок в розчинах рослинних екстрактів досить значна (800 нм), то їх не можна вважати такими, що утворені за рахунок фізичної адсорбції, для якої характерно формування тонких шарів, товщина яких сумірна з розмірами молекул.

Отже більш вірогідними є процеси адсорбції, близькі до хімічної адсорбції з подальшим хімічним перетворенням компонентів рослинного екстракту. Важливим етапом формування та підвищення захисної дії плівки є процеси вірогідного окиснення її складових з утворенням досить товстого (близько 800 нм) димерного полімеризаційного шару. Таким чином, досліджуваний інгібітор корозії є плівкоутворювальним, а механізм захисної дії інгібітору при корозії сталевих зразків є адсорбційно-полімеризаційним.

Відходи переробки рослинної сировини є джерелом суміші вже природно синтезованих органічних сполук, які можуть бути вилучені шляхом цілеспрямованого підбору розчинника/суміші розчинників та способу екстракції і матимуть різні функціональні властивості. Підбиваючи підсумки, наші результати чітко показали, що значно різні класи сполук та їх кількість були екстраговані різними системами розчинників. Різні розчинники повинні бути використані для вивчення характеристик різних композицій активних сполук у різних хімічних технологіях. Методом газової хромато-мас-спектрометрії встановлено, що в складі екстрактів жому абрикосу серед основних сполук домінують альдегіди ((Z)-2-гептеналь, 2-фенілацетальдегід), кетони, терпенові спирти (ліналоол, 4-терпеніол), монотерпенові феноли (тимол, карвакрол) та естери. Найбільш ефективним розчинником для сумарних екстракційних сполук з абрикосового жому є пропан-2-ол. У цьому дослідженні підтверджено наявність альдегідів та терпенових спиртів у екстрактах абрикосового жому. Таким чином, можна зробити висновок, що відходи абрикосу (*Prunus armeniaca*L) є перспективними для його подальшого вивчення та використання сировини як джерела біологічних активних речовин у розробці нових функціональних продуктів, а також є ефективним засобом протикорозійного захисту від атмосферної корозії. Це попереднє дослідження дає уявлення про ізоляцію основних активних компонентів, присутніх в жому абрикоса, а також сприяє розробці біологічно активних сполук із сировини та цільової розробки засобів протикорозійного захисту.

Ізопропанольний екстракт жому абрикосу забезпечує високий рівень протикорозійного захисту сталі у нейтральному водному середовищі на рівні 94%. Встановлено, що ефективність захисту сталі Ст3 у воді екстрактом жому абрикосу зростає зі збільшенням концентрації та часу експозиції. Процес

формування на поверхні металу захисної плівки товщиною близько 800 нм має пролонгований характер з максимальними захисними властивостями після 48 годин експонування сталі Ст3 в корозивному середовищі, що містить ЕЖА. Досліджуваний інгібітор корозії є плівкоутворювальним. Механізм захисної дії інгібітору при корозії сталевих зразків є адсорбційно-полімеризаційним.

### 10.3 Література

1. Devikala S., Kamaraj P., Arthanareeswari M., Milin B. Patel. Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous *Allium sativum* extract in 3.5% NaCl // *Materials today: Proceedings*. – 2019. – V. 14. – Part 2. – P. 580–589.

2. Qianga Y., Zhanga S., Tana B., Chen S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution // *Corrosion Science*. – 2018. – 133 (1), P. 6–16.

3. Li X.H., Deng S.D., Xie X.G., Fu H. Inhibition effect of bamboo leaves' extract on steel and zinc in citric acid solution // *Corrosion Science*. – 2014, – 87. –P. 15–26.

4. Singh A.; Singh V.K.; Quraishi M.A. Aqueous extract of kalmegh (*Andrographis paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution // *International Journal of Corrosion*, –2010. – P. 1–10.

5. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 08.11.2017 №820-р «Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року».

6. El-Etre A.Y., Abdallah M., El-Tantawy Z.E. Corrosion inhibition of some metals using Lawsonia extract. *Corrosion Science*. – 2005. – 47. – P. 385–395.

7. Abd-El-Khalek D.E., Abd-El-Nabeyb B.A., Abdel-Gaber A.M. Evaluation of Nicotiana Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Steel in Acidic and Neutral Chloride Solutions // *Port. Electrochim. Acta*. – 2012. – №30. – P. 247–259.

8. Radovanović, M.B., Petrović, M.B., Simonović, A.T. et al. Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions // *Environ Sci Pollut Res*. – 2013. – №20. – P. 4370–4381.

9. Khaled M.Ismail. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions // *Electrochimica Acta*. – 2007. – 52, Is. 28. – P.7811–7819.

10. Fang Y., Suganthan B., Ramasamy R.P. Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*,

11. Гущина С. В., Косман В. М., Зенкевич И. Г. Кинетические закономерности окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // Тез. докл. Междунар. конф. «Химия соединений с кратными углерод-углеродными связями». СПб., – 2008. – С. 149–150.

12. Bin Y., Kensuke A., Fumiyo K. Electrochemical behaviors of quercetin and kaempferol in neutral buffer solution // *Analit. Sci*. – 2001. – Vol. 17. – P. 987–989.



13. Da-Quan, Z.; Li-Xin, G.; Guo-Ding, Z. Self-assembled urea-amine compound as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel // *Surface and Coatings Technology*, 2010. – № 204. – P. 1646–1650.
14. Yujie, Q.; Shulei, F.; Shengtao, Z.; Shijin, C.; Xuefeng, Z. Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper // *Corrosion Science*. – 2018. – № 140. – P. 111–121.
15. Hosseinpoura, S.; Göthelidb, M.; Leygrafa, C.; Magnus, J. C. Self-assembled monolayers as inhibitors for the atmospheric corrosion of copper induced by formic acid: a comparison between hexanethiol and hexaneselenol // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – № 161(1). – P. 50–56.
16. Feng-ling, X.; Jia-dong, Yang; Ri, Q.; Jian, H.; Ji-yong, Z.; Jin-wei, Z.; Li, W.; Zhi-yong, S.; Cun-guo, L. Thiol self-assemble layer as inhibitor to protect B10 from seawater corrosion // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – № 97. – P. 82–90.
17. Fredy, K.; Kartika, A.M. Electrochemical and optical microscopy study of red pepper seed oil corrosion inhibition by self-assembled monolayers (SAM) on 304 SS // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – №88. – P. 256–262.
18. Shubha, H.N.; Venkatesha, T.V.; Pavithra, M.K.; Punith Kumar, M.K. Surface modification of mild steel by a self-assembled cetyl-trimethyl ammonium bromide (CTAB) monolayer: Evaluation of its corrosion protection property // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – №90. – P. 267–276.
19. David, S.B.; Tzu-Ling, L.; Richard, G.C.; Katie L.N.; Nerissa, D.; Dennis, M.H.; Stacey F.B. Formation and ripening of self-assembled multilayers from the vapor-phase deposition of dodecanethiol on copper oxide // *Chemistry of materials*. – 2018. – №30(16). – P. 5694–5703.
20. Saman Hosseinpour, M. F.; Magnus Johnson, C.; Jinshan Pan, C.L. Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols // *Surface Science*. – 2016. – № 648. – P. 170–176.
21. Singh, A.; Singh, V.K.; Quraishi, M.A. Aqueous extract of kalmegh (*Andrographispaniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution // *International Journal of Corrosion*. – 2010. – P. 1–10.
22. Rajendran, S.; Rathish, R. J.; Prabha, S. S. Self-assembling nano films on metal surface as corrosion inhibitors // *Advanced Materials Proceedings*. – 2017. – № 2(9). – P. 596–601.

## РОЗДІЛ 11

# РОСЛИННІ ВІДХОДИ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ТА ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ СОРБЕНТИ ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ

### 11.1 Характеристика рослинних відходів агропромислового комплексу та шляхи їх утилізації

Сільське господарство та харчова промисловість на сьогодні є одними з найрозвинутіших галузей України, які продукують утворення значної кількості різноманітних твердих відходів і залишків. Такі відходи можна поділити на первинні, що утворюються безпосередньо при зборі урожаю (наприклад, соломка злакових культур, стебла кукурудзи та соняшника, обрушені кукурудзяні качани та ін.), та вторинні – ті, що утворюються у процесі переробки зернових та плодово-ягідних культур (наприклад, лушпиння соняшнику, гречки, рису, жом буряковий, шкаралупи кісточок плодово-ягідних культур).

Щорічно в залежності від виду злаку та його врожайності з 1 га збирають 1,4–3,5 т абсолютно сухої соломи. Частина соломи втрачається при збиранні, скиртуванні та транспортуванні. На сьогодні частина первинних відходів, а саме соломка, використовується на потреби самого сільського господарства – як грубий корм та підстилка для худоби, як органічне добриво для збільшення вмісту гумусу та підвищення родючості ґрунтів. Незначна частина може використовуватись іншими секторами економіки. Проте значний відсоток біомаси залишається незадіяним і найчастіше утилізується шляхом спалювання, що завдає значної шкоди навколишньому середовищу.

Стебла технічних культур залишаються як побічний продукт на переробних підприємствах після відділення довгого волокна. При переробці льону як побічний продукт залишається костриця (75 % від стебла), яка використовується у виробництві паперу, як паливо та у виробництві волокнистих плит. Стебла бавовника, які залишаються після збору бавовни-сирця обмежено переробляються, в основному використовується гідролізною промисловістю, як паливо та у виробництві деревинно-волокнистих плит.

Відходи переробки сої, ріпаку, цукрової тростини залишаються невикористаними, переорюються або спалюються.

Об'єми утворення твердих рослинних відходів харчової промисловості є досить значними і в залежності від врожайності, наприклад, обсяги утворення шкаралупи абрикосових кісточок та горіхової шкаралупи можуть складати 100–120 тис. т/рік. На сьогодні тверді рослинні відходи харчової промисловості в незначній кількості використовуються для одержання активованого вугілля, у виробництві косметичних засобів, як підстилка для худоби, а також як паливо.

Для забезпечення сталого розвитку агропромислового сектору проблема утилізації таких відходів має передбачати їх використання в якості вторинної сировини для виробництва широкого спектру матеріалів: добрив, кормів,

продуктів медичного, харчового та екологічного призначення. Для кожного з видів відходів необхідно використовувати індивідуальний підхід до утилізації з урахуванням хімічного складу та властивостей рослинних матеріалів.

Елементарний склад будь-якої рослинної сировини залежить від її виду та від умов її вирощування. Середнє значення вмісту Карбону в рослинах складає близько 50%, Гідрогену – 6%, Оксигену – 40%, Нітрогену – 1%, а також інші неорганічні елементи. Елементарний склад різних анатомічних частин рослини неоднаковий. Загалом, рослинна сировина являє собою комплекс органічних сполук і мінеральних речовин, що входять до її складу [1].

Хімічний склад деяких рослинних відходів ([2, 3]) наведений у табл. 11.1. Вміст основних компонентів визначають у відповідності до стандартних методик [4]. Як видно з наведених даних співвідношення основних компонентів в досліджуваній рослинній сировині досить варіюється.

Визначення вмісту целюлози в рослинній сировині ґрунтується на переводі у розчинний стан лігніну, смол, жирів, восків, значної частини геміцелюлоз і мінеральних речовин при дії на рослинну сировину спиртового розчину нітрогенної кислоти. Геміцелюлози піддаються гідролізу і переходять у розчин у вигляді простих цукрів. Смоли, жири та воски розчиняються у спирті. Спиртове середовище знижує оксиднуючу і гідролізуючу дію нітрогенної кислоти на целюлозу. Таким чином, целюлоза майже повністю зберігається у вигляді твердого залишку. Вона містить деяку кількість стійкої частини геміцелюлоз (ксилан, манан) та мінеральних речовин. З наведених даних видно, що вміст целюлози різний для різних видів рослинних відходів. Найбільший вміст високомолекулярної полісахаридної складової відповідає волокнам льону і складає 77 %, а найменший – шкаралупам кісточок абрикосу (28 %).

До складу геміцелюлоз рослинної сировини входять пентозани – полісахариди, що мають емпіричну формулу  $(C_5H_8O_4)_n$ . Найбільш розповсюдженим представником пентозанів є ксилан, який при повному гідролізі у якості основного моносахариду утворює  $\beta$ -D-ксілозу. Ксилани зустрічаються у всіх породах рослинної сировини. У різних рослин вони дещо відрізняються один від одного складом і будовою. Другий представник пентозанів – арабан, зустрічається в рослинних у менших кількостях і він менш вивчений. Вміст геміцелюлоз в рослинних відходах коливається в межах 24–44%. Загалом, целюлоза та геміцелюлози представляють собою вуглеводневий комплекс природної рослинної сировини.

Кількісне визначення лігніну ґрунтується на повному гідролізі полісахаридів рослинної сировини з утворенням розчинних у воді моносахаридів та виділенні лігніну у нерозчинному стані. Вміст лігніну у рослинних відходах знаходиться у широкому діапазоні. Найбільший вміст лігніну спостерігається у плодкових кісточках, шкаралупах фундуку та гречаному лушпинні та коливається в межах 48–55%. Найменше значення даного показника відповідає злаковим культурам.

Смоли, жири та воски надають рослинній сировині гідрофобності і лімітують проникнення реагентів до міжклітинного простору під час хімічного

модифікування. Вміст смол, жирів та восків коливається в межах з 1% (у стеблах цукрової тростини) до 13% у гречаному лушпинні.

Таблиця 11.1 – Хімічний склад рослинних відходів

Вид сировини	Вміст компонентів, %				
	Целюлоза	Геміцелюлози	Лігнін	Смоли, жири, воски	Зола
Пшенична солома:					
стебла	46	2	19	5	4
листя та пазухи	42	27	15	7	9
колосся	39	31	18	7	9
Рисова солома:					
стебла	42	24	1	5	15
листя та пазухи	37	21	13	7	22
волотки	31	27	17	5	17
Житня солома:					
стебла	56	26	20	5	4
листя та пазухи	29	46	7	7	7
колосся	39	28	14	5	7
Ріпак:					
стебла	36	26	23	5	3
стрічки	23	29	13	4	4
Льон:					
волокно	77	12	6	4	2
костриця	42	25	24	2	3
Бавовник:					
луб і кора	37	35	25	5	7
костриця	44	43	26	2	3
коробочки	35	6	27	4	6
Стебла сої	42	25	19	3	4
Стебла цукрової тростини	42	42	21	1	2
Кісточка абрикосу	28	24	48	5	1
Кісточка вишні	39	22	51	7	3
Шкаралупи фундуку	43	29	47	2	8
Гречане лушпиння	56	32	28	13	3
Кукурудзяні качани обрушені	51	36	37	8	4

Рослинна сировина містить у своєму складі різну кількість мінеральних речовин, частина з яких зв'язана хімічно з органічними складовими. При спалюванні рослинної сировини з подальшим прокалюванням за високих температур утворюється зола, яка за хімічним складом відрізняється від

мінеральних речовин, що знаходяться у вхідній рослинній сировині. Розрізняють розчинну та нерозчинну у воді частину золи. У розчинній частині золи міститься переважно сода і поташ, а у нерозчинній – солі Кальцію, Магнію, Алюмінію, Феруму і кремнієвої, вугільної, фосфорної, сульфатної кислот та інші сполуки. Вміст золи знаходиться в широкому діапазоні. Даний показник найбільший в анатомічних частинах злакових культур.

Тенденція пошуку нових ефективних способів утилізації твердих рослинних відходів сільського господарства та харчової промисловості спостерігається як в Україні так і закордоном, про що свідчать публікації провідних вчених [5]. Тому дослідження та подальший розвиток тематики використання рослинних відходів сільськогосподарської та харчової промисловості для створення матеріалів, що можуть бути використані для вирішення екологічних проблем, є актуальним теоретичним і прикладним завданням.

## 11.2 Структурно-сорбційні властивості біосорбентів

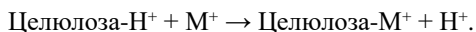
Рослинні відходи, завдяки своїй будові та багатокомпонентному складу, можуть бути перспективними матеріалами для створення сорбційних матеріалів [6]. Властивості біосорбентів рослинного походження визначаються видом вихідної сировини. Тому першочерговим та необхідним етапом у вивченні характеристик біосорбентів є дослідження структури вітчизняних рослинних відходів сільського господарської та харчової промисловості.

Останніми роками науковцями різних країн було проведено значну роботу з визначення сорбційних властивостей різних представників вторинної сировини, оцінена їх здатність до сорбції забруднюючих речовин органічної та неорганічної природи. Головною перевагою рослинних матеріалів як сорбентів над іншими традиційними адсорбентами є їх низька вартість та відновлюваність, а також висока спорідненість і селективність у відношенні до важких металів завдяки багатокомпонентному складу та наявності значної кількості активних груп на їх поверхні. Іншими перевагами є легкість оброблення та утилізації відпрацьованих матеріалів без негативного впливу на навколишнє середовище.

Ефективність поглинання токсикантів різного походження на біосорбентах значною мірою залежить від виду біосорбенту та від умов проведення процесу сорбції, таких як рН водного розчину, концентрації йонів, лігандів, присутність різних конкуруючих йонів, розміру частинок.

Однією з властивостей лігноцелюлозних біосорбентів є їх здатність утворювати з іонами важких металів комплексні сполуки. Ефективність зазначеного процесу залежить від молекулярної маси та просторової будови полімерних ланцюгів біосорбенту, основними компонентами яких є лігнін та холоцелюлоза (целюлоза та геміцелюлози), концентрації та розміщення функціональних груп на їх поверхні. Завдяки наявності в макромолекулах целюлози різних функціональних груп ( $-OH$ ,  $-O-$ ,  $-CO$ ,  $-COOH$ ), які містять

неподілену пару електронів на атомах кисню, вона може сорбувати йони перехідних металів з розчину за рахунок комплексоутворення за участю електроннодонорних груп. Крім того, целюлоза представляє собою слабку полікислоту, протони якої обмінюються у розчині на катіони металів:



Поглинання іонів металів на вибіленій целюлозі відбувається еквівалентно вмісту карбоксильних груп. Пектинові речовини, пентозани, гексозани також містять активні функціональні групи, що здатні зв'язувати йони важких металів.

Лігнін – полімерна сполука, ароматичної природи, яка складається з фенілпропанових структурних одиниць, які містять метоксильні, гідроксильні, карбонільні, карбоксильні групи різних типів, завдяки яким лігнін також характеризується певними сорбційними властивостями щодо катіонів металів. Важливу роль в іонообмінних властивостях за участю лігніну відіграє мінеральна складова, а саме наявність калію, натрію, кальцію, магнію та інших елементів, що можуть приймати участь в реакціях іонного обміну.

Останніми роками в багатьох авторитетних світових журналах було опубліковано низку робіт, пов'язаних з дослідженням поглинальної здатності різних рослинних матеріалів, в тому числі вторинних відходів агропромислового комплексу. Провідними науковцями досліджено сорбційні властивості лушпиння рису, пшеничної соломи, лушпиння гречки, шкірок банану та апельсину, волокон кокосу, волокон бавовни та ін. Вивчена поглинальна здатність рослинних матеріалів як щодо йонів важких металів, так і до органічних барвників.

Не менш важливою характеристикою біосорбентів, яка визначає їх здатність до поглинання токсикантів різного походження, є значення об'єму адсорбційних пор. Результати визначення зазначеного показника для деяких рослинних відходів агропромислового комплексу України представлено в табл. 11.2.

Таблиця 11.2 – Об'єм адсорбційних пор деяких вітчизняних рослинних відходів

Рослинні відходи	Шкаралупа волоських горіхів	Шкаралупа вишневих кісточок	Шкаралупа абрикосових кісточок	Шкаралупа фундуку	Лушпиння гречки	Кукурудзяні качани обрушені	Цукрова тростина
Об'єм адсорбційних пор, см <sup>3</sup> /г	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,16	0,04

Об'єм адсорбційних пор для всіх досліджених рослинних відходів сільського господарства та харчової промисловості є приблизно однаковим, за виключенням обрушених кукурудзяних качанів, для яких значення цього показника є найбільшим серед досліджених рослинних матеріалів.

Зважаючи на менший вміст лігніну та смол, жирів і восків, а також на однаковий об'єм адсорбційних пор, шкаралупи горіху та абрикосу, а також відходи переробки цукрової тростини можна розглядати як перспективну сировину для одержання сорбційних матеріалів.

Морфологію сорбційних матеріалів зазвичай вивчають з використанням методу скануючої електронної мікроскопії. Результати дослідження морфології поверхні відходів цукрової тростини представлено на рис. 11.1. Наведені результати свідчать про те, що поверхня рослинного матеріалу є низькопоруватою, грубою та неоднорідною, завдяки наявності компонентів різної природи.

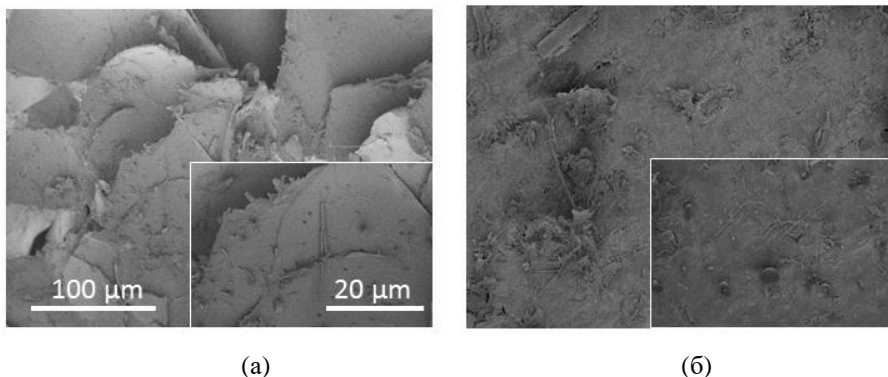


Рисунок 11.1 – СЕМ знімок стебел цукрової тростини (а) та жому (б)

Результати ІЧ-спектроскопії шкаралупи кісточок абрикосу наведено на рис. 11.2.

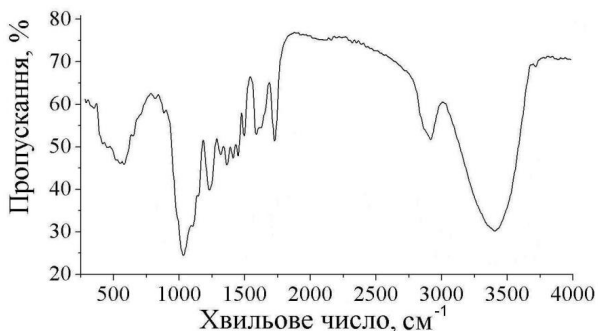


Рисунок 11.2 – ІЧ-спектр шкаралуп кісточок абрикосу

Широка смуга поглинання в області 3000–3700  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до валентних коливань водневих зв'язків спиртових та фенольних гідроксилів лігніну та целюлози. Смуга поглинання при 2900  $\text{cm}^{-1}$  відповідає симетричним та асиметричним валентним коливанням С–Н зв'язків в  $-\text{CH}_3$  та метиленових  $-\text{CH}_2-$  групах. Смуга поглинання при 1747  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням С=О груп. Деформаційні коливання Н–О–Н кристалізаційної води спостерігаються при 1635  $\text{cm}^{-1}$ . До скелетних валентних коливань С=C ароматичного кільця структурних одиниць лігніну відносять характерні смуги поглинання при 1508, 1468 та 1423  $\text{cm}^{-1}$ . Дві полоси поглинання, що знаходяться в області 1325-1378  $\text{cm}^{-1}$ , свідчать про деформаційні коливання в О–Н зв'язків фенолів. Результати визначення площі поверхні та пористої структури рослинних матеріалів представлені в таблиці 11.3. За результатами, отриманими методом адсорбції/десорбції нітрогену, максимальне значення питомої поверхні відповідає шкаралупам кісточок абрикосу.

Таблиця 11.3 – Площа поверхні рослинних відходів

Показник/Сировина	Шкаралупи волоського горіху	Шкаралупи кісточок абрикосу	Стебла цукрової тростини	Жмих цукрової тростини
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{г}$	1,2	1,5	1,3	0,9

Сорбційних властивостей вітчизняних рослинних відходів щодо йонів важких металів та їх порівняльна характеристика з літературними даними [7–10] наведена в табл. 11.4.

Представлені результати досліджень показують, що рослинні матеріали істотно відрізняються за сорбційною ємністю щодо йонів важких металів. Крім сукупності декількох факторів, що впливають на ефективність сорбції, ймовірно, що різні механізми зв'язування катіонів металів мають місце під час сорбції: поверхнева адсорбція, осадження, дифузія в міжклітинний простір, комплексоутворення та хелатування, іонний обмін.

Порівняльна характеристика сорбційних властивостей різних рослинних матеріалів щодо метиленового синього представлена в табл. 11.5 [11–13]. Наведені результати свідчать про високу поглинальну здатність досліджених матеріалів щодо органічних барвників.

Дослідження впливу тривалості процесу сорбції метиленового синього на її ефективність досліджували на прикладі шкаралуп абрикосових кісточок (рис. 11.3). Одержані результати показують, що максимальна швидкість поглинання барвника відповідає першим 10 хв контакту, повна сорбційна рівновага досягається протягом 120 хв.



Таблиця 11.4 – Порівняльна характеристика різних біосорбентів щодо йонів важких металів

Сорбційний матеріал	Йон металу	Сорбційна ємність, мг/г
Вітчизняні відходи		
Шкаралупи кісточок абрикосу	Fe (III)	36,2
Шкаралупи волоського горіху		34,0
Стебла цукрової тростини		6,1
Жом цукрової тростини		9,4
Шкаралупи кісточок абрикосу	Cu (II)	50,5
Шкаралупи волоського горіху		49,3
Стебла цукрової тростини		10,6
Жом цукрової тростини		14,8
Літературні дані		
Шкірка апельсину	Fe (III)	13,3
Шкарлупи фундуку		13,6
Шкірка апельсину	Cu (II)	4,6
Шкарлупа арахісу		25,4
Шкірка банану		27,8
Кісточки винограду		3,4

Таблиця 11.5 – Порівняльна характеристика сорбційної здатності рослинних біосорбентів щодо метиленового синього

Біосорбент	Сорбційна ємність, мг/г
Вітчизняні відходи	
Шкаралупи кісточок абрикосу	45,3
Шкаралупи волоського горіху	40,1
Стебла цукрової тростини	27,8
Жом цукрової тростини	30,0
Літературні дані	
Шкаралупи насіння соняшнику	35,4
Кукурудза	33,6
Листя місвака	62,1
Мангустанова шкірка	56,5
Ананасова шкірка	50,5
Лушпиння дуріану	48,5
Апельсинова шкірка	48,3

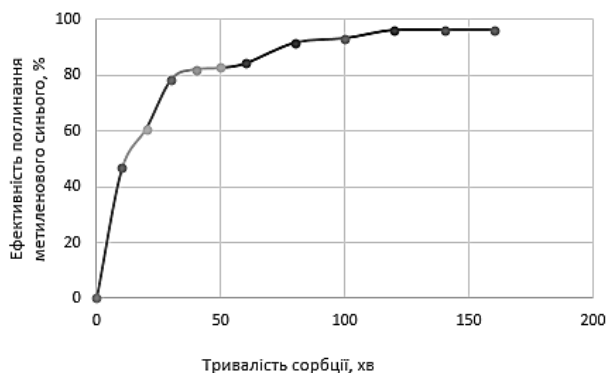


Рисунок 11.3 – Залежність сорбції метиленового синього від тривалості контакту

На рис. 11.4 представлені ізотерми сорбції різних органічних барвників на шкаралупах кісточок абрикосу [14].

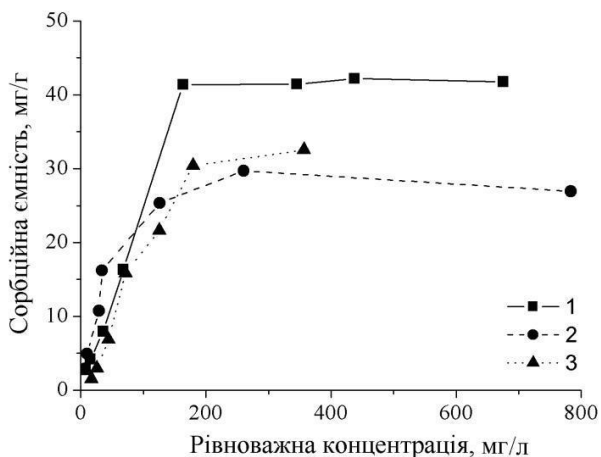


Рисунок 11.4 – Ізотерми адсорбції барвників: 1 – метиленовий синій (основний барвник); 2 – метиловий фіолетовий (основний барвник); 3 - мурексид (кислотний барвник)

Як видно з наведених на рис. 11.4 даних, досліджений лігноцелюлозний біосорбент проявляє найбільшу сорбційну здатність щодо метиленового синього, який відноситься до основних барвників, що у водних розчинах дисоціюють на «кольорові» катіони, які є складними органічними радикалами, і аніони мінеральної кислоти (рис. 11.5).

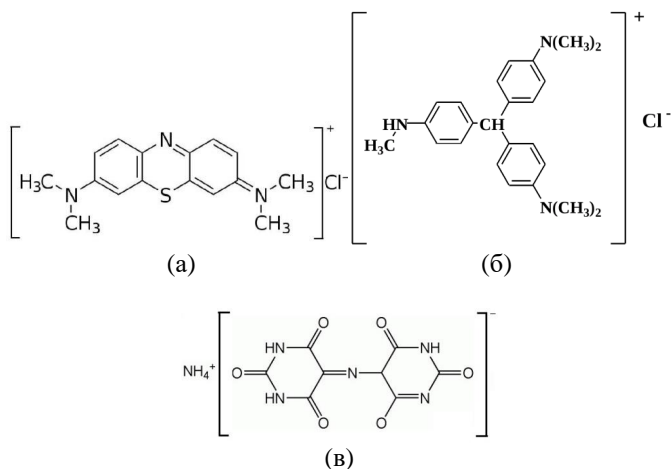


Рисунок 11.5 – Будова органічних барвників: а – метиленовий синій (основний барвник); б – метиловий фіолетовий (основний барвник); в - мурексид (кислотний барвник)

Висока спорідненість біосорбенту до основного барвника метиленового синього пов'язана з електрокінетичними властивостями поверхні матеріалу, а саме зі здатністю набувати у водному середовищі негативного заряду, що може бути пов'язано з дисоціацією електролітичних активних груп на поверхні матеріалу, а також орієнтацією диполів води.

Ефективність сорбції основних барвників на рослинних матеріалах, як видно з рис. 11.4, залежить і від їх молекулярної маси і просторової будови. Саме цим можна пояснити меншу сорбційну здатність біосорбенту щодо метилового фіолетового.

Поглиняльна здатність щодо мурексиду, який відноситься до кислотних барвників, є меншою на 25 %, якщо порівнювати з метиленовим синім. На відміну від основних барвників, кислотний барвник дисоціює на «кольоровий» аніон і катіон амонію. Виходячи з теорії фарбування полімерних матеріалів, фіксація барвників відбувається не лише за рахунок адсорбції в порах, але і за рахунок хімічної взаємодії катіонів або аніонів барвника з функціональними групами матеріалу. Кислотний барвник характеризується меншою хімічною спорідненістю з рослинною матрицею, оскільки у водному середовищі набуває негативний заряд, як і лігноцелюлозний матеріал, в результаті чого виникають сили електростатичного відштовхування [15].

Загалом наведені дані свідчать про значний потенціал вторинної рослинної сировини як біосорбентів органічних та неорганічних токсикантів.

### 11.3 Способи підвищення поглинальної здатності рослинних матеріалів (шкаралупи волоського горіху) щодо органічних та неорганічних токсикантів

Збільшити сорбційну здатність рослинних матеріалів можна шляхом механічного та хімічного оброблення. Механічне оброблення полягає у подрібненні сировини, що дозволяє збільшити питому поверхню матеріалу, об'єм адсорбційних пор і доступність активних функціональних груп.

На рис. 11.6 та 11.7 наведено результати дослідження сорбційних властивостей, а саме ефективності вилучення метиленового синього з водного розчину та статичної обмінної ємності за  $\text{Na}^+$ , шкаралупами волоського горіху різного фракційного складу. В досліджах використовували три фракції:

- 0,5 мм > фракція А > 1,0 мм;
- 1,0 мм > фракція Б > 1,5 мм;
- 1,5 мм > фракція В > 2,0 мм.

Результати дослідження показали, що фракційний склад сировини значно впливає на його поглинальні властивості. Зменшення розмірів вихідної шкаралупи волоських горіхів призводить до збільшення ефективності вилучення метиленового синього з 17,24 % для фракції В з розмірами 1,5–2,0 мм до 39,20% для фракції А з розмірами 0,5–1,0 мм. Статична обмінна ємність рослинного матеріалу при цьому збільшується в середньому на 30% для кожної наступної фракції, загалом вдвічі [16].

Отже, аналіз складу подрібненої шкаралупи волоського горіху свідчить про доцільність переробки біомаси для одержання ефективних лігноцелюлозних сорбентів без розділення на целюлозу та лігнін. Для надання вихідному матеріалу додаткових сорбційних властивостей наряду з механічним обробленням доцільно застосувати хімічне модифікування з використанням різних модифікаторів.

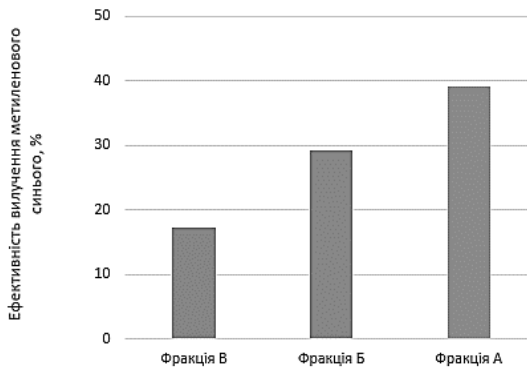


Рисунок 11.6 – Ефективність вилучення метиленового синього з водного розчину з концентрацією барвника  $100 \text{ мг/дм}^3$  подрібненими шкаралупами волоського горіху різного фракційного складу

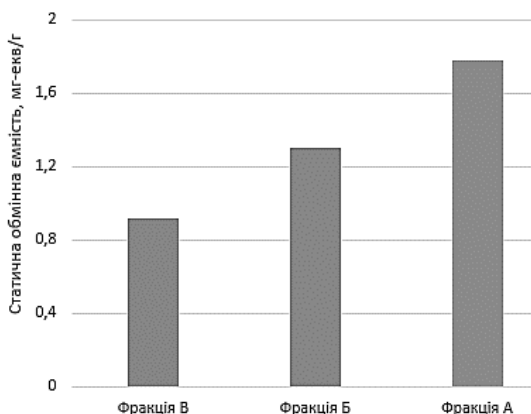


Рисунок 11.7 – Статична обмінна ємність за  $\text{Na}^+$  подрібнених шкаралуп волоського горіху різного фракційного складу

Рослинну сировину хімічно модифікують з метою одержання матеріалів з більшою кількістю функціональних груп та активних центрів, а також більш пористою структурою. Запропоновано різні хімічні речовини для модифікування, включаючи органічні та мінеральні кислоти, лужні розчини, комбіновані методи обробки та ін.

Вплив неорганічних модифікаторів на властивості біосорбентів вивчали на прикладі модифікування подрібнених шкаралуп волоського горіху (фракція А 0,5–1,0 мм). В якості модифікаторів використовували розчини  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з концентрацією 5%. В результаті оброблення були одержані порошкоподібні лігноцелюлозні біосорбенти, властивості яких наведено на рис. 11.8 – 11.9.

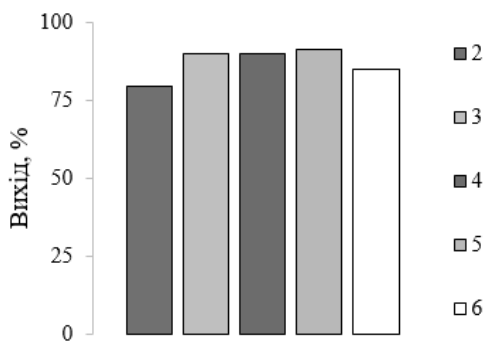
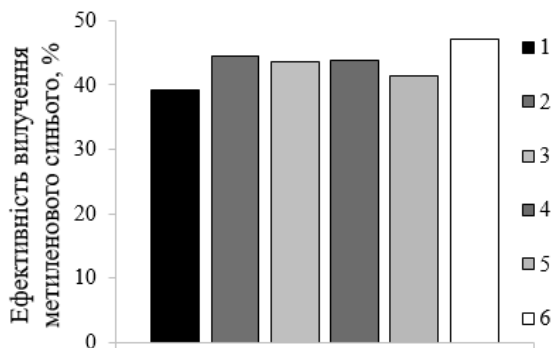
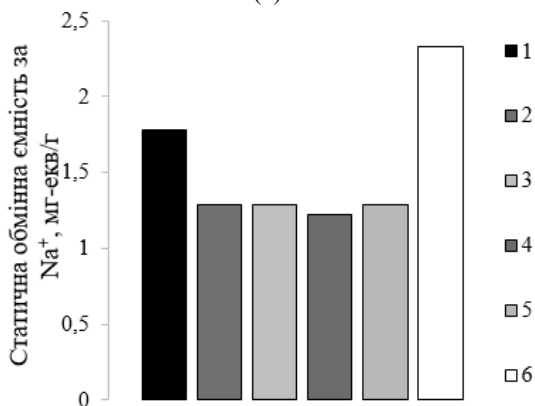


Рисунок 11.8 – Вихід лігноцелюлозних матеріалів при модифікуванні шкаралуп волоського горіху фракції А модифікаторами:  
 2 –  $\text{NaOH}$ ; 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 4 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 5 –  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ; 6 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Як видно з наведених на рис. 11.8 даних, в процесі модифікування шкаралуп волоських горіхів фракції А протягом 60 хв за температури 95° С відбувається зменшення виходу біосорбентів [17]. Вихід отриманих лігноцелюлозних матеріалів після оброблення вихідної сировини фракції А модифікатором  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  є максимальним і складає 91,3%; модифікаторами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – приблизно однаковий, який становить 90,3 та 90,0% відповідно; модифікатором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 85,2 % і найменший вихід отримано після оброблення сировини  $\text{NaOH}$  – 79,5% (рис. 11.9). Таке зменшення зазначеного показнику може відбуватися завдяки видаленню з рослинної сировини частини водорозчинних речовин таких, як крохмаль, пектини, неорганічні солі, барвники, таніди тощо.



(a)



(б)

Рисунок 11.9 – Сорбційні властивості вихідної сировини та модифікованих лігноцелюлозних матеріалів на основі шкаралупи волоського горіху фракції А: а – статична обмінна ємність за  $\text{Na}^+$ ; б – ефективність вилучення метиленового синього: 1 – вихідний матеріал; 2 –  $\text{NaOH}$ ; 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 4 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 5 –  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ; 6 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$

В результаті оброблення шкаралупи волоських горіхів фракції А модифікаторами неорганічного типу найбільша ефективність вилучення метиленового синього (47,1 %) спостерігається при використанні біосорбенту, отриманого в результаті оброблення вихідної сировини розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рис. 11.9), що на 7,9 % більше, ніж для вихідної необробленої сировини.

У випадку оброблення сировини іншими модифікаторами ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , та  $\text{NaOH}$ ) спостерігається підвищення ефективності вилучення метиленового синього у порівнянні з необробленою вихідною сировиною на 2,3, 4,3, 4,7 та 5,3 %, відповідно.

Найвища статична обмінна ємність за  $\text{Na}^+$  спостерігається також у випадку оброблення вихідної сировини розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і складає 2,33 мг-екв/г, що на 0,55 мг-екв/г (або в 1,33 рази) більша за статичну обмінну ємність у разі  $\text{Na}^+$  необробленої вихідної сировини.

Як видно з отриманих результатів, модифікування рослинних відходів розчином  $\text{NaOH}$  призводить до підвищення сорбційної здатності матеріалу щодо метиленового синього за рахунок часткової делігніфікації. Разом з тим, оброблення гідроксидом натрію сприяє видаленню мінеральних компонентів, які приймають участь в іонообмінних процесах. Саме тому таке оброблення призводить до погіршення статичної обмінної ємності.

Модифікування рослинних матеріалів розчинами  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  супроводжується частковим гідролізом полісахаридних компонентів, що призводить до збільшення питомої поверхні матеріалу і до збільшення сорбційної здатності. Крім того, в процесі модифікування відбувається приєднання додаткових функціональних груп, які надають лігноцелюлозному матеріалу катіонообмінних властивостей, що призводить до підвищення статичної обмінної ємності.

Кислі розчини є сильними окисниками, які сприяють гідролізу полісахаридів, головним їх недоліком є корозія обладнання. Лужне оброблення сприяє утворенню додаткових активних ділянок, але суттєво не збільшує площу поверхні. Основними недоліками комбінованого оброблення є багатоетапність процесу та велика витрата води на промивання матеріалу між етапами. Застосування органічних сполук часто пов'язане із застосуванням додаткових хімічних речовин. Порівнюючи між собою дані про сорбційні властивості отриманих лігноцелюлозних матеріалів, одержаних обробленням вихідної сировини модифікаторами неорганічного типу та за однакових умов, можна сказати, що, найвищі показники ефективності вилучення метиленового синього та статичної обмінної ємності за  $\text{Na}^+$  мають матеріали, отримані модифікуванням шкаралупи волоських горіхів фракції А модифікатором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [18].

Було також досліджено вплив концентрації розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та тривалості модифікування на властивості біосорбенту на основі волоського горіху [19]. На рис. додатку 11 показано вплив концентрації ортофосфорної кислоти за тривалості модікування 60 хв на властивості кінцевих продуктів. З отриманих даних видно, що зі збільшенням концентрації кислоти від 5 до 75% вихід

зменшується на 11,91% (Додаток 11, а). Це, в свою чергу, свідчить про розчинення низькомолекулярних фракцій полісахариду рослинної сировини під час оброблення. При цьому вивільняється більша кількість активних функціональних груп, збільшується пористість матеріалу, що призводить до зростання статичної обмінної ємності (Додаток 11, б) на 39,87%. В процесі оброблення також збільшується показник ефективності поглинання метиленового синього з водного розчину одержаним матеріалом на 5,89% (Додаток 11, в).

Збільшення концентрації ортофосфорної кислоти суттєво впливає на зміну виходу кінцевого продукту та його статичну обмінну ємність, тоді як значення ефективності поглинання метиленового синього змінюються повільно та незначно в межах однієї тривалості. Також видно, що показник обмінної ємності за однакової тривалості оброблення мало змінюється при зміні концентрації кислоти з 50 до 75%, що свідчить про недоцільність підвищення концентрації понад 50%. Така ж ситуація спостерігається із впливом концентрації на показник ефективності поглинання метиленового синього, коли відсутність у суттєвій зміні показників спостерігається вже за концентрації 40%.

У Додатку 12 наведено результати впливу концентрації ортофосфатної кислоти за тривалості оброблення 120 хв. Аналіз результатів показав, що зі зростанням тривалості оброблення вихід лігноцелюлозного сорбенту зменшується більш суттєво, ніж під час оброблення протягом 60 хв (11,91%) і змінюється на 15,22% (Додаток 12, а). В свою чергу це супроводжує зростання показника статичної обмінної ємності (Додаток 12, б). Також видно, що оброблення за концентрації 5 та 15% впливає майже однаково. Більш стрімке зростання значення показника спостерігається при концентрації понад 25% і майже не змінюється за концентрацій 50 та 75%. З цього випливає, що значення показника статичної обмінної ємності більш суттєво змінюється в межах концентрації 15–50%. В загальному значення показника збільшилося на 43%, тоді як за тривалості оброблення 60 хв – лише на 39,87%.

Аналізуючи результати впливу концентрації кислоти за тривалості оброблення 120 хв на показник ефективності поглинання метиленового синього (Додаток 12, в) можна сказати, що в межах концентрації 5–3% значення майже стабільне. Більш суттєвий вплив спостерігається при підвищенні концентрації від 30 до 75%. В загальному значення показника змінилося на 12,08%, тоді як за тривалості оброблення 60 хв даний показник змінився лише на 5,89%.

У Додатку 13 зображено результати впливу концентрації ортофосфорної кислоти за тривалості оброблення 180 хв. З наведеного рисунку видно, що вихід зменшується достатньо стрімко і різниця становить 16,27%. Зменшення виходу в свою чергу супроводжується збільшенням показників статичної обмінної ємності та ефективності поглинання метиленового синього. Значення показника статичної обмінної ємності (змінюється на 39,37% для вказаних умов експерименту, що є майже однаковим зі значенням, що було одержано під час оброблення протягом 120 хв.



Характер зміни показника ефективності поглинання метиленового синього є схожим з характером зміни цього самого показника під час оброблення рослинної сировини протягом 120 хв, але величина цього показника є вищою на 16%, що є більш суттєвим ніж за тривалості оброблення 120 хв, коли різниця становила 12,08% та за тривалості оброблення 60 хв, коли різниця становила лише 5,89%.

Таким чином, дослідивши вплив концентрації ортофосфорної кислоти на такі показники лігноцелюлозного сорбенту як вихід, статична обмінна ємність та ефективність поглинання метиленового синього можна сказати, що на вихід сорбенту найбільший вплив має концентрація 75% за тривалості оброблення 180 хв. За даних умов вихід найнижчий та становить лише 74,4%, тоді як вихід за тривалості оброблення 60 хв та концентрації кислоти 5% становить 92,84%.

На збільшення показника статичної обмінної ємності більш суттєво впливає концентрація 50 та 75%, тоді як за тривалості оброблення протягом 120 та 180 хв суттєві зміни не спостерігаються. На показник ефективності поглинання метиленового синього більший вплив має тривалість оброблення протягом 120 та 180 хв за концентрації 40–75%.

Вивчення кінетики сорбції метиленового синього проводили на вихідному матеріалі та біосорбенті, одержаному модифікувнням подрібнених шкаралуп волоських горіхів 50% розчином ортофосфорної кислоти протягом 120 хв (рис. 11.10).

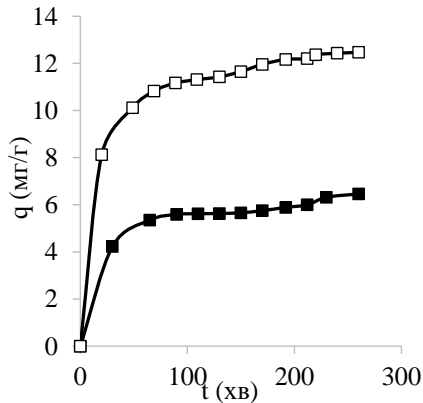


Рисунок 11.10 – Залежність сорбції метиленового синього на вихідних та модифікованих шкаралупах волоського горіху

Одержані результати показали, що максимальна швидкість сорбції барвника відповідає модифікованому матеріалу і спостерігається протягом перших 30 хвилин контакту. За цей період концентрація метиленового синього у розчині зменшується більше ніж на половину при використанні модифікованого лігноцелюлозного матеріалу. Подальше зменшення концентрації барвника у розчині відбувалося повільно, і повна сорбційна

рівновага досягається протягом 180 хвилин. Вихідний зразок шкаралупи волоського горіха характеризувалися майже постійною швидкістю сорбції барвника протягом 200 хвилин. Повна сорбційна рівновага для нього досягається протягом 230 хвилин контакту.

Кінетичні моделі сорбції барвника на вихідних шкаралупах волоського горіху та на лігноцелюлозному сорбенті представлені на рис. 11.11 – 11.13. Розрахункові значення коефіцієнтів кінетичних моделей наведені в таблиці 11.6.

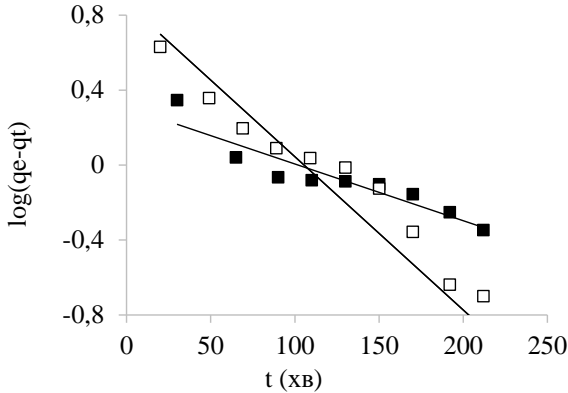


Рисунок 11.11 – Кінетичні моделі адсорбції метиленового синього на вихідних шкаралупах волоського горіху (■) та на лігноцелюлозному сорбенті (□) за моделлю псевдопершого порядку

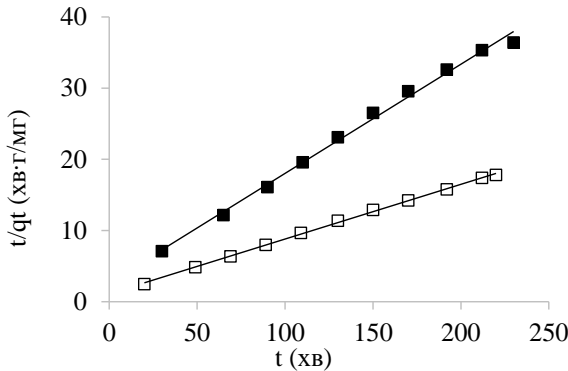


Рисунок 11.12 – Кінетичні моделі адсорбції метиленового синього на вихідних шкаралупах волоського горіху (■) та на лігноцелюлозному сорбенті (□) за моделлю псевдодругого порядку

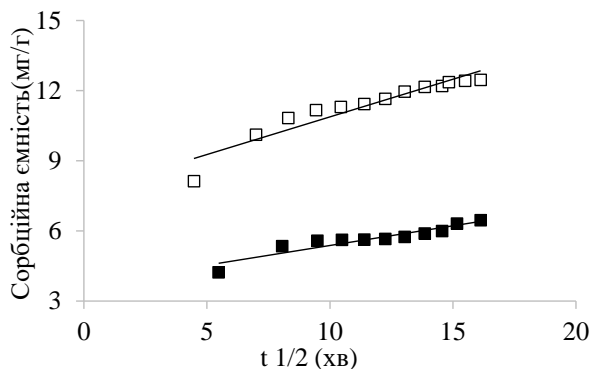


Рисунок 11.13 – Кінетичні моделі адсорбції метиленового синього на вихідних шкаралупах волоського горіху (■) та на лігноцелюлозному сорбенті (□) за моделлю внутрішньодифузійної адсорбції

Наведені результати свідчать про те, що модель псевдопершого порядку, яка описує процес монсорбції на однорідній поверхні, не підходить для опису адсорбційних процесів як на вихідному матеріалі, так і на лігноцелюлозному сорбенті і значення сорбційної ємності, розраховані за графіком (рис. 11.11), не відповідають одержаним експериментальним значенням.

Таблиця 11.6 – Параметри кінетики сорбції метиленового синього на вихідному та модифікованому природному матеріалі

Показники	Зразок	
	Вихідний	Модифікований
$q_{\text{exp}}$ , мг/г	6,5	12,4
Модель псевдопершого порядку		
$k_1$ , $307\text{г}^{-1}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$
$q_e$ , мг/г	2,0	7,3
$R^2$	0,8678	0,8502
Модель псевдодругого порядку		
$k_2$ , мг/г·хв	$8,72 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$
$q_e$ , мг/г	6,5	13
$R^2$	0,9948	0,9999
Модель внутрішньодифузійна		
$k_2$ , мг/г·хв <sup>1/2</sup>	0,1682	0,3221
C	3,7	7,8
$R^2$	0,8734	0,8982

Значення  $R^2$  для моделей псевдопершого порядку для вихідних шкаралуп горіху та для модифікованих становлять відповідно 0,8678 та 0,8502 і є значно меншими, ніж для псевдодругого порядку, що також свідчить про недоцільність використання моделі псевдопершого порядку для опису процесів

адсорбції метиленового синього на досліджених рослинних матеріалах. Менші значення  $R^2$  для моделі внутрішньої дифузії вказують на те, що адсорбція метиленового синього на досліджувані матеріали є багатоступеневим процесом та включає адсорбцію барвника на поверхні та дифузію всередину.

Відповідно до наведених в табл. 11.6 даних, процес сорбції метиленового синього на вихідному та модифікованому матеріалі добре описується моделлю псевдодругого порядку, про що свідчить коефіцієнт кореляції  $R^2$ , значення якого максимально наближені до 1.

Перспективним методом отримання ефективних біосорбентів є окислювальне модифікування рослинної сировини оцтовою кислотою, а також пероксидом водню в оцтовій кислоті [20]. Варіюючи концентрацію пероксиду водню, можна отримати сорбенти з різним вмістом целюлози та лігніну за рахунок утворення пероцтової кислоти, яка є сильним окисником. Таке оброблення призводить до окиснення, часткового розчинення та видалення лігніну та прискорює окиснювальну трансформацію низькомолекулярних полісахаридів у розчинні продукти, в результаті чого утворюється пориста структура [21].

Під час модифікування рослинних відходів за підвищеної температури льодяною оцтовою кислотою відбувається гідроліз низько- та високомолекулярних полісахаридних компонентів рослинних відходів, в результаті чого лігноцелюлозний сорбент (сорбент 1) збагачується на ароматичну складову – лігнін (табл. 11.7). Крім того, кислотний гідроліз сприяє видаленню мінеральних компонентів, що, вочевидь, має позитивний вплив на об'єм пор сорбенту, оскільки поглинальна здатність щодо основного барвника при цьому суттєво збільшується, більше ніж удвічі, у порівнянні з вихідною сировиною [22].

За результатами досліджень також встановлено, що використання пероксиду водню для модифікування в усіх випадках сприяє видаленню більшої частки речовин ароматичного характеру, тобто відбувається делігніфікація вихідного матеріалу і вміст лігніну в одержаному целюлозному сорбенті (сорбент 2) значно зменшується. Крім того, спостерігається зменшення виходу кінцевого продукту, вміст полісахариду в сорбенті при цьому збільшується. Це відбувається завдяки тому, що пероксид водню в процесі модифікування за підвищеної температури частково витрачається на утворення пероцтової кислоти, яка є делігніфікуючим реагентом, що окиснює лігнін і переводить його до розчину [23]. Вміст мінеральних компонентів зменшується вдвічі, у порівнянні з вихідною сировиною ефективність вилучення барвників при цьому збільшується [24].

Результати дослідження сорбції йонів  $Fe^{3+}$  і  $Cu^{2+}$  на рослинних біосорбентах з модельних розчинів (табл. 11.7) показують, що максимальною сорбційною ємністю щодо йонів важких металів характеризуються зразки вихідних матеріалів. Модифікування рослинних відходів в усіх випадках призводить до незначного зниження сорбційної здатності одержаних матеріалів щодо досліджених неорганічних токсикантів [25].

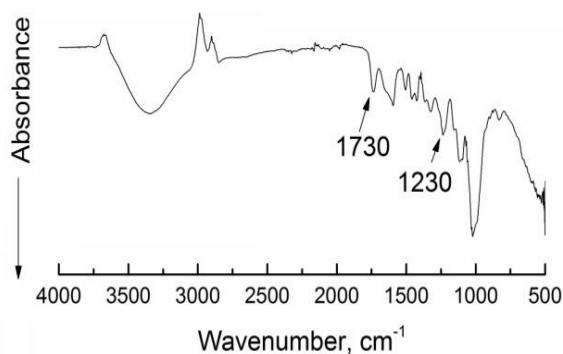
Таблиця 11.7 – Характеристика рослинних бісорбентів

Матеріал / сорбент	Вихід сорбенту, %	Вміст компонентів, %			Об'єм адсорбційних пор, см <sup>3</sup> /г	Ефективність поглинання метиленового синього, %	Сорбційна ємність, мг/г	
		целюлоза	лігнін	мінеральні речовини			Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
<b>Шкаралупа волоських горіхів</b>								
Сорбент 1	86,0	27,3	48,3	0,3	0,09	80	44	29
Сорбент 2	40,2	76,8	0,8	1,2	0,16	60	33	18
<b>Шкаралупа кісточок абрикосу</b>								
Сорбент 1	76,1	38,2	35,5	0,04	0,07	71,0	49	41
Сорбент 2	50,8	58,2	12,1	0,22	0,05	90,8	39	39

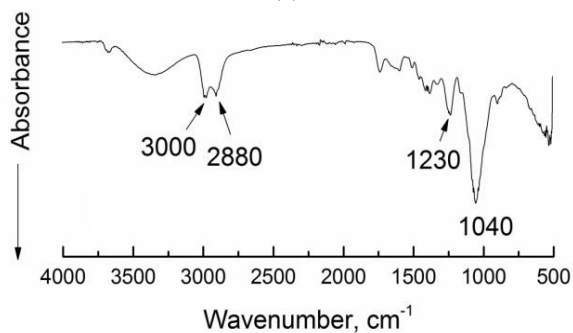
Завдяки наявності різних функціональних груп (метоксильних, гідроксильних, карбонільних), рослинні матеріали характеризуються певними сорбційними властивостями щодо катіонів металів. Окрім цього, йони важких металів можуть зв'язувати дубильні речовини, які містяться у не модифікованій сировині, з утворенням нерозчинних сполук. Важливу роль в йонообмінних властивостях відіграє також мінеральна складова, а саме наявність калію, натрію, кальцію, магнію та інших елементів, що можуть брати участь в реакціях йонного обміну. Оскільки вихідний зразок характеризується максимальним вмістом мінеральних речовин і високим вмістом лігніну, органічних речовин з різними функціональними групами йому відповідає максимальна сорбційна ємність щодо Fe<sup>3+</sup> та Cu<sup>2+</sup>. Модифікування рослинних відходів оцтовою кислотою призводить до значного зниження вмісту мінеральних компонентів, проте відносний вміст лігніну дещо збільшується. Можливо саме тому сорбційна здатність сорбенту 1 щодо катіонів важких металів незначно знижується. Найменша сорбційна здатність по відношенню до досліджуваних йонів відповідає зразку з максимальним вмістом полісахаридної складової.

ІЧ спектри вихідні та модифікованих шкаралуп волоського горіху наведено на рис. 11.14. Широку смугу в області 3000–3700 см<sup>-1</sup> можна віднести до валентних коливань водневих зв'язків спиртових та фенольних -ОН груп целюлози та лігніну. Область поглинання в діапазоні 2800–3000 см<sup>-1</sup> відповідає коливанням -СН в -СН<sub>3</sub> та -СН<sub>2</sub>- групах лігніну. Збільшення інтенсивності цих смуг спостерігається в спектрах сорбенту 1, який характеризується найбільшим вмістом лігніну. Збільшення інтенсивності цих смуг спостерігається в спектрах сорбенту 1, який характеризується найбільшим вмістом лігніну. Інтенсивна смуга адсорбції при 1730 см<sup>-1</sup>, що відповідає розкладу -С=О в бета-положенні

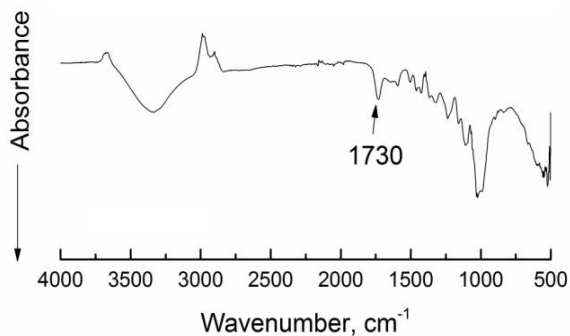
ацетильних або карбоксильних груп, спостерігається для вихідної сировини та для сорбенту 2 і обумовлена наявністю холоцелюлози в цих зразках. Зменшення інтенсивності згаданої смуги у спектрі сорбенту 1 може вказувати на деструкцію полісахаридів з низькою молекулярною масою під час кислотного оброблення. У всіх зразках спостерігаються смуги при  $1230\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають осьовим асиметричним коливанням групи  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , з вищою інтенсивністю у зразках вихідного матеріалу та сорбенту 1. Це може бути пов'язано з більш високим вмістом ефірів у цих двох зразках. Інтенсивна смуга поглинання при  $1040\text{ cm}^{-1}$  приписується асиметричним коливанням  $-\text{CH}$  зв'язків в ароматичних кільцях лігніну та деформаційним коливанням зв'язків  $-\text{CO}$  у первинних спиртах. Зменшення інтенсивності цього сигналу спостерігається для сорбенту 2 з найнижчим вмістом лігніну [26].



(a)



(б)



(в)

Рисунок 11.14 – ІЧ спектри: вихідні шкаралупи (а), сорбент 1 (б) та сорбент 2 (в).

СЕМ зображення вихідної та модифікованої сировини представлені на рис. 11.15. Початковий матеріал має грубу поверхню з різними структурними елементами (рис. 11.15 а, d). Після оброблення, морфологія поверхні значно змінилася, як показано на рис. 11.15 (b, c, e, f). Поверхня сорбенту 1 стала грубішою і більш гетерогенною (рис. 11.15 б, е). Після делігніфікації (сорбент 2) поверхня стала більш пористою (рис. 11.15 с, f). Ці результати добре співвідносяться зі значеннями вимірювань об'єму адсорбційних пор, який був нижчим для лігноцелюлозного сорбенту та вищим для целюлозного сорбенту, відповідно  $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$  та  $0,16 \text{ см}^3/\text{г}$  (табл. 11.8).

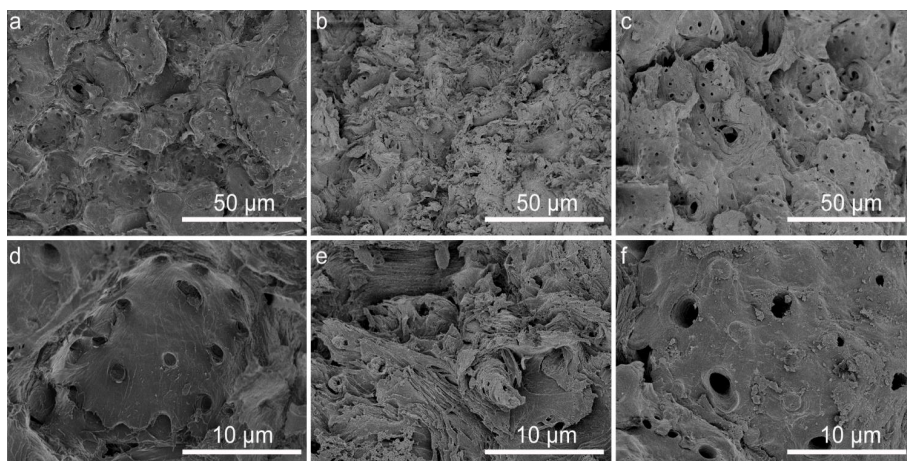


Рисунок 11.15 – СЕМ мікрофотографії вихідної сировини (а, d), сорбенту 1 (b, e) та сорбенту 2 (с, f)

Результати аналізу площі поверхні та структури пор вихідного та модифікованого матеріалів наведено у табл. 11.8. Згідно з результатами

адсорбції/десорбції нітрогену, площа питомої поверхні вихідних шкаралуп складає 1,2 м<sup>2</sup>/г. Встановлено, що після оброблення, питома поверхня знижується на 33% для сорбента 1 та на 25% для сорбента 2. Але середній діаметр пор збільшується після оброблення. Збільшення середнього діаметра пор може відігравати позитивну роль у адсорбції барвників.

Таблиця 11.8 – Питома поверхня шкаралуп волоських горіхів та сорбентів на їх основі

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{pores}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{pores}} \times 10^{-3}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{pores}}, \text{ нм}$
Сировина	1,2	0,29	0,57	11,84
Сорбент 1	0,8	0,12	0,57	19,85
Сорбент 2	0,9	0,12	0,59	19,62

Визначення кінетичних характеристик сорбції катіонного барвника показує, що максимальна швидкість сорбції на одержаних рослинних сорбентах відповідає першим 60 хв контакту (рис. 11.16), протягом яких концентрація метиленового синього у розчині зменшується більше ніж вдвічі. Повна сорбційна рівновага на досліджених зразках досягається протягом 180 хв.

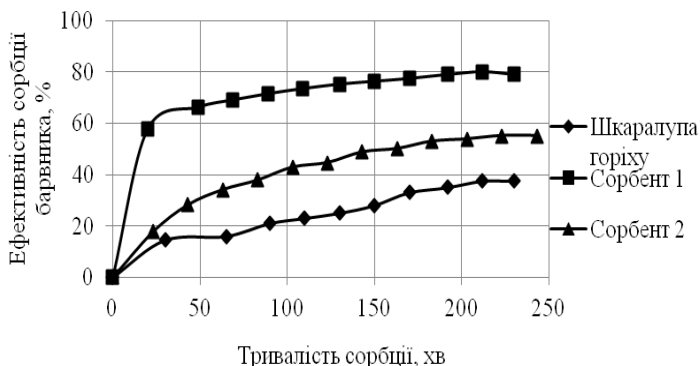


Рисунок 11.16 – Ефективність сорбції метиленового синього з водного розчину на вихідному матеріалі та рослинних сорбентах від тривалості контакту

Аналізуючи одержані результати у порівнянні з літературними даними, можна стверджувати що одержані рослинні біосорбенти характеризуються високою сорбційною здатністю щодо йонів важких металів і не поступаються, а навіть дещо перевищують, у своїй ефективності фосфоровмісні Карбонові сорбенти.

Отже, було одержано нові біосорбенти з рослинних відходів сільського господарства та показана їх ефективність у поглинанні екотоксикантів органічного та неорганічного походження з модельних водних розчинів. Показано, що сорбційна здатність рослинних сорбентів залежить від їх



структури, яка в свою чергу визначається умовами оброблення вихідних рослинних відходів.

Безвідходна переробка рослинних відходів вирішує наступні проблеми:

– запобігає забрудненню довкілля відходами переробки сільськогосподарської сировини;

– розробка дешевих сорбентів із побічних продуктів переробки сільськогосподарської сировини.

З огляду на низку переваг, а саме високу сорбційну ємність, дешевизну та доступність сировинної бази, простоту утилізації, біосумісність, нетоксичність, одержані сорбенти можуть мати широке практичне використання: як поліфункціональні сорбенти для вирішення екологічних проблем, пов'язаних з забрудненням навколишнього середовища.

Економічна ефективність розроблених методів утилізації рослинних відходів підтверджена відповідним розрахунком, наданим ТОВ «Дитятки». Відповідно до розрахунків період окупності інвестицій при впровадженні запропонованих способів утилізації рослинних відходів сільського господарства з наступною реалізацією одержаних біосорбентів складає менше двох років.

#### 11.4 Література

1. Оцінка придатності використання твердих рослинних відходів для хімічної переробки / А. Коваленко, А. Атаманчук, А. Гондовська, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (28-29 листопада, 2018, Київ). – С. 147–148.

2. Барбаш В.А. Хімія рослинних полімерів: навч. посібник / В.А. Барбаш, І.М. Дейкун; –К.: Едельвейс, 2014. – 40 с.

3. Kartel M. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption / M. Kartel, V. Galysh // Chemistry journal of Moldova. – 2017. – № 17 (1). – С. 37–44.

4. Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини та целюлози для студентів спеціальності «Хімічна технологія переробки деревини і рослинної сировини», / Укл. Барбаш В. А., Антоненко Л.П., Дейкун І.М., – К.: НТУУ "КПІ", 2003. – 71с.

5. Kartel, M., Galysh, V., New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption / M. Kartel, V. Galysh // Chemistry Journal of Moldova. – 2017. – Vol. 12(1). – P. 37-44.

6. Білявський С.О., Сарахман Р.Б., Галиш В.В. Біосорбенти з відходів харчової промисловості / С.О. Білявський, Р.Б. Сарахман, В.В. Галиш // Зб. тез доповідей X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з між народ. участю «Хімічні проблеми сьогодення», (27-29 березня 2017, Вінниця, Україна). – С. 249.

7. Surovka D., Pertile E. Sorption of iron, manganese, and copper from aqueous solution using orange peel: optimization, isothermic, kinetic, and thermodynamic

studies / D. Surovka, E. Pertile // Polish Journal of Environmental Studies. – 2017. – Vol. 26, №2. – P. 795-800.

8. Sheibani A., Shishehbor M.R., Alaei H. Removal of Fe(III) ions from aqueous solution by hazelnut hulls as an adsorbent / A. Sheibani, M.R. Shishehbor, H. Alaei // International Journal of Industrial Chemistry. – 2012. – №3. – P. 4.

9. Role of bioadsorbents in reducing toxic metals / B.B. Mathew, M. Jaishankar, V.G. Biju, K.N. Beeregowda // Journal of Toxicology. – 2016. – Vol.12. – P. 1–13.

10. Role of bioadsorbents in reducing toxic metals / B.B. Mathew, M. Jaishankar, V.G. Biju, K.N. Beeregowda // Journal of Toxicology. – 2016. – Vol.12. – P. 1–13.

11. Suteu D., Zaharia C., Badeanu M. Agriculture wastes used as sorbents for dyes removal from aqueous environments / D. Suteu, C. Zaharia, M. Badeanu // Lucrări Științifice. – 2010. – Vol.53, No1. – P. 140-145.

12. Elmorsi T.M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of Methylene Blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent / T.M. Elmorsi // Journal of Environmental Protection. – 2011. – Vol.2. – P. 817-827.

13. Utilization of fruits peel as a sorbent for removal of Methylene Blue / S.T. Ong, P.S. Keng, S.T. Ooi et al. // Asian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol.24, No. 1. – P. 398-402.

14. Мукало Є.О., Галиш В.В. Одержання й властивості сорбентів із рослинних відходів / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – №1 (16). – С. 90-95.

15. Мукало Є.О., Галиш В.В. Сорбція барвників на лігноцелюлозних сорбентах / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // 36. тез доповідей X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (27-29 березня 2017, Вінниця, Україна). – С. 270.

16. Почечун Т.П., Галиш В.В. Модифіковані лігноцелюлозні сорбенти / Т.П. Почечун, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" (29-30 листопада 2017, Київ) - С. 76-77.

17. Почечун Т.П., Галиш В.В. Модифіковані лігноцелюлозні сорбенти / Т.П. Почечун, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" (29-30 листопада 2017, Київ) - С. 76-77.

18. Свіріда А.І., Галиш В.В. Фосфорилування рослинних відходів / А.І. Свіріда, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" (29-30 листопада 2017, Київ) - С. 80-81.

19. Фосфорилування шкаралуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів / А. Ковальчук, Т. Почечун, В. Галиш, І. Трус // Технічні науки та технології. – 2018. –2(12). – С. 236-244.

20. Одержання та властивості сорбційних матеріалів медичного призначення зі шкаралупи плодкових кісточок / В.В. Галиш, Є.О. Мукало, Р.Б. Козакевич, М.Т. Картель // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7,№3. – С. 361-369.

21. Оптимізація технології одержання сорбентів з відходів рослинного походження / С.А. Білявський, Р.Б. Сарахман, В.В. Галиш, І.М. Трус // Екологічні науки. – 2018. –2(21). – С. 212-217.

22. Галиш В., Пасальський Б., Севастьянова О. Високоєфективні сорбенти з продуктів переробки сільськогосподарської сировини / В. Галиш, Б. Пасальський, О. Севастьянова // Товари і ринки. –2017. – №1(23). – С. 80-89.

23. Halysh V., Deykun M., Trembus I. Influence of delignification conditions of solid agricultural wastes on the composition of spent solutions / V. Halysh, M. Deykun, I. Trembus // Book of abstract Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (23-24 May 2018, Kyiv, Ukraine). – P. 64.

24. Development of effective technique for the disposal of the prunus armeniaca seed shells / V. Halysh, I. Trembus, I. Deykun et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 1, № 10. – P. 4–9.

25. Efficient low cost sorbents from lignocellulosic agricultural waste / V. Galysh, B. Pasalskiy, T. Budnyak et al. // Proceeding of 19th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry “ISWFPC 2017” (30 August – 01 September, Porto Seguro 2017, Bahia-Brazil). – P. 547 – 551.

26. Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions / V. Halysh, O. Sevastyanova, A.V. Riazanova et al. // Cellulose. – 2018. – Vol. 25, № 8. – P. 4729–4742.

## РОЗДІЛ 12

### ВИЛУЧЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ ЗІ СТІЧНИХ ВОД ТА РІДКИХ ВІДХОДІВ АДСОРБЕНТАМИ ІЗ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

Сучасним методам глибокого очищення стічних вод і екологічно безпечної переробки відходів від багатьох небезпечних забруднювачів є адсорбція. Адсорбційна переробка рідких відходів ефективна в усьому діапазоні концентрацій розчинених домішок. Адсорбція відносить до простих технологічних процесів і, на відміну від хімічних і біохімічних методів, може бути реалізована при високих швидкостях потоку середовищ, що очищаються. До сорбентів з природних матеріалів відноситься бентоніт, глауконіт, соняшникове лушпиння, кукурудзяні відходи, цеоліт. Вони широко розповсюджені в Україні. Доступними і недорогими матеріалами є відходи харчової промисловості. Відпрацьовані природні адсорбенти можна утилізувати шляхом застосування в технологіях отримання інших продуктів, вони не потребують регенерації. Впровадження нових технологій адсорбційного очищення стічних та переробки відходів дозволить знизити техногенне навантаження на навколишнє середовище промислових міст та отримати додаткові цінні компоненти для виробництва добрив та бітумоїнеральних композицій.

#### 12.1 Теоретичні аспекти

##### **12.1.1 Адсорбційний метод вилучення забруднюючих речовин з рідких відходів. Природні сорбенти**

Значна кількість рідких відходів містить різноманітні шкідливі речовини, які разом із стоками потрапляють у водойми, погіршуючи їх санітарний стан. Існує досить багато методів очищення стічних вод, проте простими і ефективними вважають саме адсорбційні. Перевагами цих методів є висока ефективність, можливість одночасного очищення стічних вод, що містять кілька речовин. Ефективність адсорбційного очищення досягає 80–95% і залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної поверхні і її доступності, від хімічної будови речовини і форми його знаходження в середовищі [1].

Адсорбційні методи широко застосовують при переробці відходів, що містять розчинені органічні речовини після біохімічного очищення, а також на локальних установках, якщо концентрація цих речовин у воді невелика і вони біологічно не розкладаються або є не токсичними. Адсорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, смолистих речовин, ароматичних нітросполук, ПАР, фосфатів, барвників та ін. Затримання забруднень є результатом міцного зв'язку між активними ділянками на поверхні сорбенту і забруднювачами [2].

Ефективність процесу адсорбції [3] залежить від хімічної природи та концентрації адсорбованих речовин. Чим вище концентрація речовини, тим

більша його кількість буде адсорбована. Для очищення води адсорбцією все більшого застосування знаходять не Карбонові сорбенти природного і штучного походження. Використання цих сорбентів зумовлено достатньо високою їх адсорбційною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю. Найважливішими представниками мінеральних природних сорбентів є цеоліти та глинисті матеріали. Вони досить поширені і різняться розмаїттям властивостей та областей застосування. Природні сорбенти добувають безпосередньо поблизу місця використання, що постійно розширює межі їх застосування для очищення води.

Основними глинистими мінералами, які мають адсорбційні властивості, є палигорськіти та бентоніти. Сорбційна активність бентонітових глин пов'язана з величиною ємності їх обміну та типом катіонів обмінного комплексу, з наявністю в них кристалічної структури монтморилонітового типу, а також конституційної води, повне видалення якої за умови високих температур приводить до руйнування кристалічної решітки, спікання і втрати активності. Кислотна активація бентонітів покращує їх адсорбційні і каталітичні властивості, але, як правило, погіршує механічну міцність. Тому застосування активованих бентонітів обмежується тільки технологіями контактного очищення.

Як дешеві сорбенти використовуються різні продукти рослинного походження, наприклад, дерев'яна тріска, лігнін, кора [4, 5], целюлоза [6], плодові кісточка, соєві шроти [7], лушпиння, порожні стручки сільськогосподарських культур, хітинвімісні матеріали. Перелічені рослинні відходи відносяться до вторинних матеріальних ресурсів, які не підлягають регенерації. З іншого боку, у порівнянні з іншими видами відходів, позитивним є те, що їх запаси постійно оновлюються за рахунок росту та розвитку рослин. У праці [8] ставилося за мету отримання адсорбентів з кукурудзяних качанів та дослідження їх адсорбційних можливостей.

Перспектива застосування технології адсорбційної переробки рідких відходів полягає у тому що осад, наприклад, насичений смолистими речовинами, після відділення від очищеної води, можна застосовувати в якості сировини для отримання паливних пелетів, а продукт переробки міських стоків з підвищеним вмістом Фосфору природним цеолітом – у якості капсул для покриття добрив пролонгованої дії [9].

### **12.1.2 Кислотна активація глинистих порід**

Природа кременистих і алюмосилікатних сорбентів зумовлює їх широке використання в тих процесах, які протікають за кислотно-лужним механізмом. Тому використання в цих процесах природних сорбентів, які містять в обмінному комплексі тільки лужні або лужноземельні катіони, вимагає переведення їх в водневу форму шляхом хімічного модифікування. Воднева форма цеолітів і опок, як відомо, може бути отримана двома шляхами – шляхом заміщення лужних і лужноземельних катіонів іонами амонію і подальшого

прожарювання амонійних форм при 4000°C або шляхом кислотної обробки сорбентів [10].

Обробка природних сорбентів мінеральними кислотами – один з найважливіших способів отримання високоякісних активованих адсорбентів, що застосовуються в різних галузях народного господарства. Вирішення цього питання в разі природних сорбентів, представляє науковий і практичний інтерес не тільки для з'ясування механізму їх взаємодії з кислотами, але і для розробки теоретичних основ спрямованих для зміни комплексу їх корисних властивостей [10].

Природа поверхневих кислотних центрів цеолітів і кременистих з'єднань (опок) досі залишається предметом дискусій і досліджень. Згідно з існуючими уявленнями, при декатіонуванні цеолітів, яке починається з отримання водневої форми, відбувається розрив зв'язку Si-O-Al в суміжних тетраедрах, в результаті чого утворюються групи OH<sup>-</sup>, пов'язані з атомом Силіцію, і трикоординані атоми Алюмінію, а також бренстедовський центр: в результаті подальшої термічної обробки водневої форми відбувається декатіонування поверхні з утворенням нових активних центрів. У цьому випадку поряд з трикоординаними атомами AlO<sub>3/2</sub>, утворюються також електронноакцепторний центр Si + O<sub>3/2</sub> і стабілізуючий центр AlO<sub>4/2</sub> [10].

Основним компонентом кременистих з'єднань, які беруть участь у катіонному обміні, є ОКТ-фаза. Вона являє собою поєднання мінералів групи квазікристалічного кремнезему, які в структурному відношенні можна розглядати як безладно чергуючі α-крістобалітові і α-тридімітові блоки, складені SiO<sub>4</sub>-тетраедрами. На поверхні ультрамікрочастинок ОКТ-фази знаходяться гідрофільні силанольні групи у вигляді частково катіонних і протонуваних формах.

Механізм кислотної активації опок можна представити у наступному вигляді (рис. 12.1) [10].

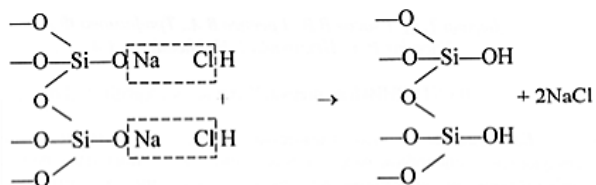


Рисунок 12.1 – Механізм кислотної активації опок

З урахуванням вищеповисаних механізмів може бути кислотна активація природних мінеральних сорбентів двома способами: в режимі кипіння і методом просочування [10].

*Активация в режимі кипіння.* Кислотна активація в режимі кипіння проведена за такою методикою. У термостійку круглодонну колбу зі зворотним холодильником завантажують вихідний природний сорбент і розчин

кислоти. При цьому співвідношення природний сорбент: розчин кислоти варіюють від 1: 1 до 1:10.

Для вибору найбільш оптимального реагенту апробовані соляна і сульфатна кислоти. Час активації задається від 1 до 5 годин. Кипіння (при 95–100°C) забезпечує добре перемішування всіх компонентів суміші. Відразу ж після активації розчином кислоти сорбент промивається водою до нейтральної реакції. Далі сорбент сушиться спочатку на водяній бані до повітряно-сухого стану, а потім в сушильній шафі при температурі 100–110°C протягом 2 годин.

Основну інформацію про процеси, що відбуваються в природних сорбентах при кислотній активації, дає хімічний аналіз, головним чином співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вид і кількісний показник обмінних катіонів, вміст води. Кислотна активація характеризується переходом катіонів металів в розчин. Зі збільшенням концентрації кислоти вміст натрій оксиду ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) знижується майже в п'ять разів, а кальцій оксид ( $\text{CaO}$ ) (для природного цеоліту) – більш ніж у два рази після активації 10% розчином соляної кислоти. При цьому вміст кремній діоксиду зростає до 81%, причому найбільш помітне збільшення досягається при активації 7% розчином  $\text{HCl}$ . При цій же концентрації спостерігається і різке підвищення співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (від 9,45 до 16,6) [10].

Зі збільшенням мольного співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катіонообмінна здатність активованого кислотою цеоліту в порівнянні з вихідним цеолітом знижується, це пов'язано зі зменшенням загальної кількості катіонних обмінних центрів і заміною частини катіонів обмінного комплексу на водневі іони. З ростом концентрації соляної кислоти продовжує зменшуватися вміст оксидів одно- і двовалентних металів. Втрати при прожарюванні практично не залежать від концентрації активатора. Збільшення часу впливу розчинів кислоти від 1 до 3 годин призводить до незначних змін в хімічному складі.

З наведених даних випливає, що область вибору концентрацій соляної кислоти залежить в основному від співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  і відповідає структурі цеоліту.

*Активация методом просочування.* Активация методом просочування полягає в наступному. У термостійку колбу завантажують природний сорбент і розчин кислоти в співвідношеннях Т: Р від 1: 1 до 1:10. Отриману суміш настоюють при кімнатній температурі (20–22°C) заданий час від (24 до 120 годин) при періодичному перемішуванні сорбенту. Потім сорбент промивають проточною водою до нейтральної реакції промивних вод і сушать в сушильній шафі при температурі 100–110°C до повітряно-сухого стану. Оптимальні умови активації: концентрація соляної кислоти – 7%, час активації – 96 годин.

Отримані результати показують, що оптимальним співвідношенням фаз Т: Р слід вважати 1:2, при цьому масова концентрація  $\text{SiO}_2$  в цеолітах підвищується до 77,08%, мольне співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  – до 12,99%, а вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  знижується до 10,07%. Зменшення і підвищення часу активації і концентрації розчинів соляної кислоти до 10% не призводить до подальшого поліпшення хімічного складу цеоліту, активованого методом просочування.

При порівнянні хімічних складів алюмосилікатних (цеолітових) природних

сорбентів, активованих кислотою, отриманих в режимі кипіння (обміну) і методом просочування, відзначається, що зниження вмісту оксидів Al, Ca, Na і K призводить до зменшення катіонообмінної здатності. У той же час кислотна активація сприяє підвищенню кремнезему в цеолітах і мольного співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . За активністю впливу на цеоліт найбільш ефективним виявився спосіб активації розчинами кислот в режимі кипіння, оптимальними умовами активації обрано 7% HCl, час активації 2 години [10].

У зв'язку з різноманітністю речових і хімічних складів, текстурних і структурних показників, фізико-механічних та адсорбційних властивостей природні адсорбенти можна віднести до сировини багатоцільового призначення. Для успішного впровадження мінеральних сорбентів в різних галузях промисловості необхідне детальне вивчення їх текстурно-структурних характеристик, а також пошук нових шляхів підвищення корисних властивостей сучасними технологічними методами і прийомами, зокрема кислотною активацією.

### 12.1.3 Загальні відомості про торф

Перспективним природним сорбентом є торф, покладами якого є значними в Україні [11]. Торф – горюча корисна копалина, що утворюється в процесі природного відмирання і неповного розпаду болотяних рослин в умовах надлишкового зволоження і утрудненого доступу повітря. Від ґрунтових утворень його прийнято відрізняти за змістом в ньому органічних сполук (не менше 50% по відношенню до абсолютно сухої маси) [12].

В Україні виявлено і розвідано 1562 торф'яних родовища із загальними запасами 1853 млн. тон, а загальна їх площа становить 639,5 тис. га. Близько 96% торф'яних ресурсів України належить до низького типу, 1,8% – верхового, 1,6% – перехідному і 0,6% – змішаному.

Торф відноситься до поновлюваних природних ресурсів. Щорічний приріст запасів торфу на родовищах, незачеплених розробкою, перевищує 60 млн. т. За роки промислової розробки торф'яних покладів використано не більше 10% всіх торф'яних ресурсів [13]. Забарвлення торфу залежить від вмісту в ньому гумусу і змінюється від світло-жовтого у мало розкладеному стані до темно-коричневого чи майже чорного у сильно розкладеному стані [14].

Торф підрозділяється два типи [13]. Верховий торф утворюється оліготрофною рослинністю (сосна, пухівка, сфагнум, вереск) при перезволоженні, викликаному переважно атмосферними опадами. Містить зольні елементи 1–5%, органічні речовини – 99–95%. Забарвлення змінюється з підвищенням ступеня розкладання від світло-жовтого до темно-коричневою [13]. Низинний торф утворюється еутрофною рослинністю (вільха, осока, мох) при перезволоженні ґрунтовими водами (зольність 6–18%). Переважають сірі відтінки, що переходять в землісто-сірий колір [13].

Разом з тим, такі властивості торфу, як багатокомпонентний поліфункціональний склад, що забезпечують можливість реалізації різних

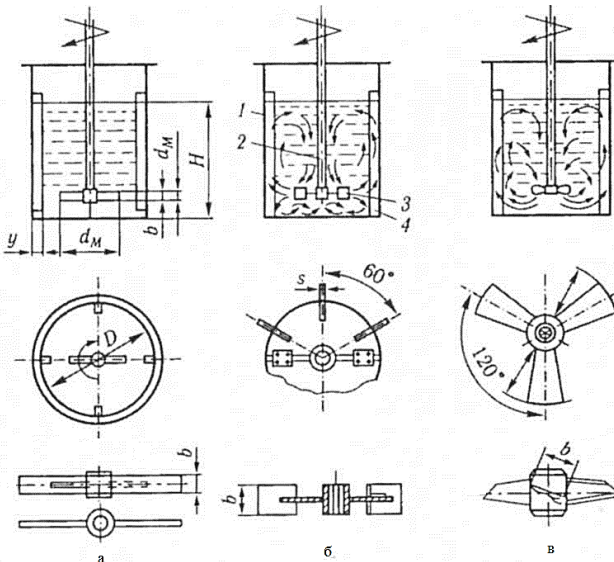


механізмів зв'язування неорганічних поліюантів, ускладнюють теоретичне прогнозування сорбційних властивостей торфу по відношенню до фосфатів, хлоридів, сульфатів і роблять необхідним експериментальне вивчення сорбції пріоритетних неорганічних поліюантів з міських стічних вод.

#### 12.1.4 Установки адсорбційної переробки рідких відходів

Оптимізація та інтенсифікація адсорбційних процесів, підвищення їх економічної ефективності та екологічності, модернізація конструкції адсорберів - питання, які постійно викликають інтерес дослідників сорбції. Однак більшість робіт присвячено різним аспектам теорії адсорбції, синтезу і властивостей адсорбентів. Адсорбція ж, як технологічний процес, в сучасній літературі освячена набагато слабкіше. Для здійснення технологічного процесу сорбції використовують апарати з примусовим перемішуванням.

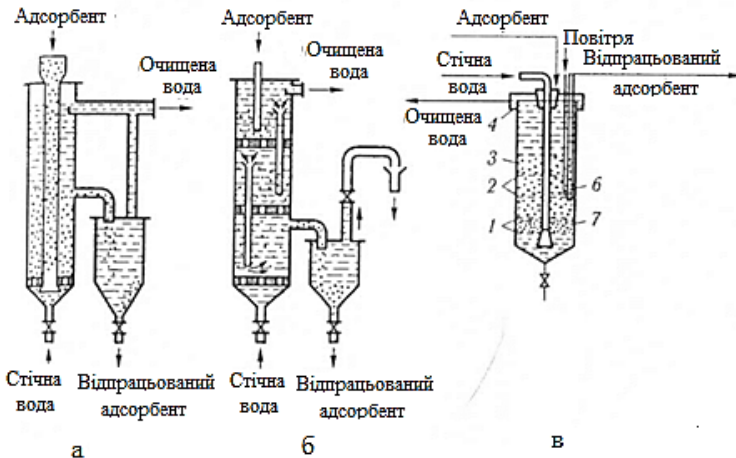
Апарати з примусовим перемішуванням здебільшого використовують для очищення води порошкоподібними сорбентами, вартість яких значно менша, ніж гранульованих, крім того, значно збільшується швидкість сорбції, що зумовлюється зменшенням внутрішньо дифузійного опору. Перемішування може здійснюватися за допомогою механічних, пневматичних або гідравлічних пристроїв для перемішування. Для механічного перемішування застосовують пропелерні, лопатеві або турбінні мішалки (рис. 12.2) [15].



1 – корпус апарата; 2 – вал; 5 – мішалка; 4 – відбивні перегородки  
 Рисунок 12.2 – Схеми апаратів з лопатєвою (а), турбінною (б) та пропелерною мішалками (в)

Для розрахунку адсорбційних установок використовують ізотерму адсорбції, константу адсорбції і певний ступінь очищення, тобто величину адсорбату в очищеній воді. Якщо в очищеній воді високий вміст дрібнодисперсних завислих часточок, які можуть замулювати сорбенти, а також у разі, коли рівновага встановлюється повільно, слід застосовувати процес із псевдозрідженим («киплячим») шаром сорбенту.

Псевдозріджування шару настає після підвищення швидкості потоку очищеної води, що проходить знизу вгору, до такої величини, за якої зерна шару починають інтенсивно та хаотично рухатися в його об'ємі, зберігаючи сталу для цієї швидкості висоту. Ці апарати дають змогу використовувати адсорбенти малих розмірів (0,2–1,0 мм), що сприяє проведенню безперервного процесу адсорбції та створенню надійної конструкції апаратів великої потужності. Принципові схеми адсорберів безперервної дії з «киплячим» шаром наведено на рис. 12.3 [29].



- 1 – опорні решітки; 2 – розподільні решітки; 3 – адсорбент; 4 – жолоб для очищеної води; 5 – підживлювальна лійка сухого дозування сорбенту;  
6 – ерліфт; 7 – шар гравію

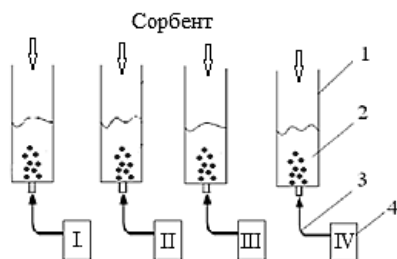
Рисунок 12.3 – Схеми адсорберів безперервної дії з псевдозрідженим шаром сорбенту: а – одноярусний; б – багатоярусний з перетічними трубами; в – із секціонуванням шару адсорбенту

Завдяки оновленню відпрацьованого адсорбенту в шарі через спеціальний патрубок здійснюється безперервна робота адсорбера за сталої висоти шару адсорбенту. Для забезпечення стійкої рушійної сили процесу та рівномірного перебування часточок адсорбенту в шарі застосовують секціонування «киплячого» шару.

## 12.2 Вилучення смолистих речовин та фосфатів зі стічних вод

Об'єктами дослідження процесів сорбції обрано промислові рідкі відходи коксохімічного підприємства ПАТ «Дніпровський КХЗ» та міські побутові стоки правого берега м. Кам'яньського.

Для проведення досліджень переробки рідких промислових відходів та вилучення із них смолистих речовин створено лабораторну флотаційну установку, на якій здійснювали випробування бентоніту, цеоліту, природних подрібнених адсорбентів на основі соняшникового лушпиння та кукурудзяних качанів. Схема лабораторної установки переробки рідких промислових відходів методом адсорбції представлена на рисунку 12.4 [16]. Експеримент полягав в наступному. Промислові рідкі відходи з вихідним вмістом смолистих речовин (смол та масел)  $775 \text{ мг/дм}^3$ , поділили на 12 проб об'ємом  $1 \text{ дм}^3$ . Для досліджень відбирали по 4 проби і у кожен реактор додавали адсорбенти у такій послідовності: I – бентоніт; II – цеоліт; III – природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння; IV – природний адсорбент на основі подрібнених кукурудзяних качанів. Для кожної серії з 4-х проб використано різну дозу адсорбентів: 1 –  $2 \text{ г/дм}^3$ ; 2 –  $1,5 \text{ г/дм}^3$ ; 3 –  $1 \text{ г/дм}^3$ .



- 1 – реактори (I, II, III, IV); 2 – рідкі промислові відходи;  
3 – фільтросна трубка; 4 – компресори

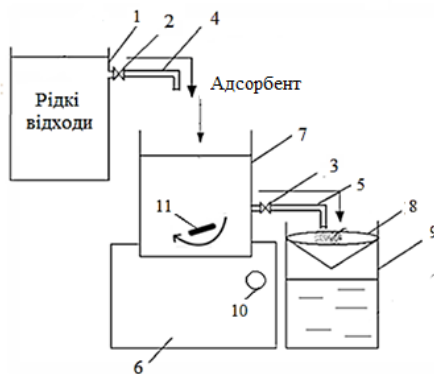
Рисунок 12.4 – Схема лабораторної установки переробки рідких промислових відходів методом адсорбції

Потім, за допомогою компресору, проводили перемішування води повітрям протягом 20 та 40 хвилин при інтенсивності аерації  $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$ . Після цього відбирали з верхніх шарів реакторів по 50 мл стічної води для визначення залишкової концентрації смолистих речовин.

Для проведення досліджень із вилучення фосфатів з міських побутових відходів складено лабораторну установку, схема якої наведена на рис. 12.5 [16].

Для проведення експерименту у чотири паралельно працюючі реактори відбирали чотири проби стічної води по  $1 \text{ дм}^3$ . До кожної проби послідовно додавали по  $2 \text{ г/дм}^3$  наступних адсорбентів: бентоніт, цеоліт, природні подрібнені адсорбенти на основі соняшникового лушпиння та кукурудзи. Отримані розчини перемішували за допомогою магнітних мішалок протягом 30

хв, потім відбирали проби по 10 см<sup>3</sup> з кожного реактору для визначення вмісту фосфатів та перемішували ще протягом 30 хв, після чого знову відбирали проби. Експеримент повторювали зменшуючи дозу адсорбентів до 1 г/дм<sup>3</sup>. Для проведення дослідження відбирали стічну воду з приймальної камери та після вторинного відстійника правобережних очисних споруд м. Кам'янського з концентрацією фосфатів 11,5 мг/дм<sup>3</sup> та 6,75 мг/дм<sup>3</sup>, відповідно. Для визначення концентрації фосфатів та смолистих речовин використовували фотометричний метод [17, 18].



- 1 – ємність з рідкими відходами; 2,3 – запірні вентилі;  
 4,5 – трубопровід; 6 – магнітна мішалка; 7 – реактор для змішування реагентів з відходами; 8 – фільтр; 9 – ємність для відділення осаду;  
 10 – регулятор інтенсивності перемішування; 11 – магніт

Рисунок 12.5 – Схема лабораторної установки реакгентно-адсорбційної переробки рідких відходів

Хімічний склад зразків природного бентоніту, що використовувався для дослідження надано у табл. 12.1 [19]

Таблиця 12.1 – Хімічний склад природного бентоніту, %

Сорбент	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
Натрієвий бентоніт	23,76	69,87	2,91	1,006	1,072	1,24	0,08	0,02	0,001

Якісний склад мінеральної частини природного адсорбенту на основі подрібненого соняшникового лушпиння показано у табл. 12.2.

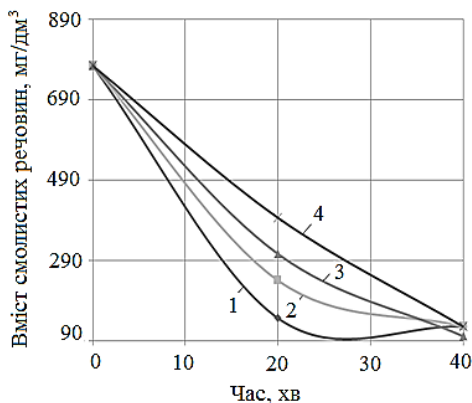
Сорбент на основі соняшникового лушпиння готували згідно з наступною методикою [20]. Вихідний матеріал промивали гарячою дистильованою водою (90<sup>0</sup>С) з метою видалення водорозчинних компонентів, після – сумішшю бензолу і етилового спирту (1:1), видаляючи тим самим жиророзчинні сполуки, фарбувальні пігменти. Отриманий матеріал в подальшому замочували в

концентрованої хлороводневої кислоти протягом 2-х годин при кімнатній температурі, після чого обробляли перегрітою парою при температурі +130<sup>0</sup>С. Отриманий сорбент промивали дистильованою водою та висушували у сушильній шафі при 105<sup>0</sup>С до постійної маси, потім подрібнювали за допомогою лабораторного млина до фракцій розміром 0,3–0,5 мм.

Таблиця 12.2 – Якісний склад мінеральної частини природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння, %

Сорбент	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO	MnO <sub>2</sub>	CuO	SrO
Соняшникове лушпиння (зольність 8,2 %)	26,105	34,442	32,982	1,676	0,679	0,476	0,238

На рис. 12.6 представлено залежність концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів 1 г/дм<sup>3</sup> [16].



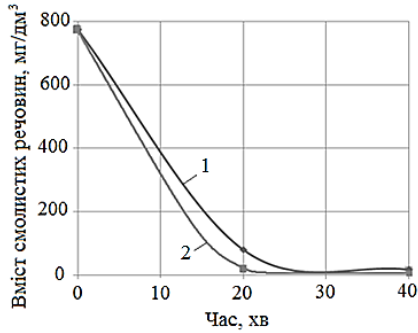
1 – бентоніт; 2 – цеоліт; 3 – природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння; 4 – природний адсорбент на основі кукурудзи

Рисунок 12.6 – Залежність концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів 1 г/дм<sup>3</sup>

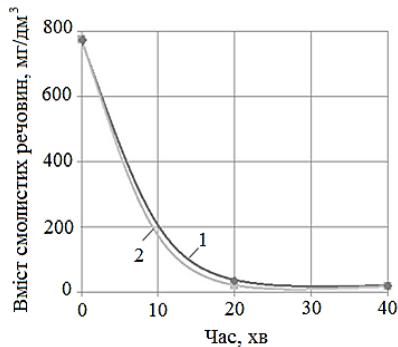
З рис. 12.6 видно, що при дозі сорбентів 1 г/дм<sup>3</sup> після 20 хвилин контактування при використанні бентоніту вміст смолистих речовин знижується до 146 мг/дм<sup>3</sup>; цеоліту – до 240 мг/дм<sup>3</sup>; природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння та кукурудзи – 306 мг/дм<sup>3</sup> та 396 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. При збільшенні часу контактування на 20 хвилин концентрація смолистих речовин наступна: бентоніт – 125 мг/дм<sup>3</sup>; цеоліт – 125 мг/дм<sup>3</sup>; природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння – 101 мг/дм<sup>3</sup>; природний адсорбент на основі кукурудзи – 125 мг/дм<sup>3</sup>. Найбільш ефективним у даному випадку виявився адсорбент на основі соняшникового лушпиння.

Проте, дана доза адсорбентів в усіх чотирьох випадках не є достатньою для обробки рідких відходів з підвищеним вмістом смолистих речовин [16].

На рис. 12.7 та 12.8 представлено експериментальні залежності концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів  $1,5 \text{ г/дм}^3$  [16].



1 – бентоніт; 2 – природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння  
Рисунок 12.7 – Залежність концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів  $1,5 \text{ г/дм}^3$

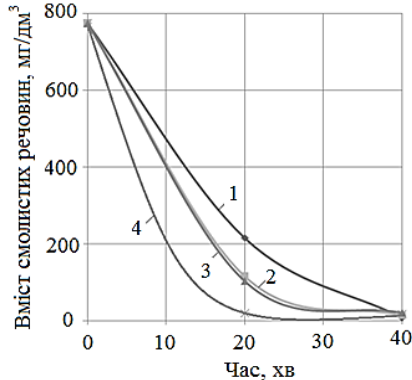


1 – цеоліт; 2 – природний адсорбент на основі кукурудзи  
Рисунок 12.8 – Залежність концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів  $1,5 \text{ г/дм}^3$

У ході проведення експерименту встановлено, що через 20 хвилин взаємодії рідких відходів з адсорбентами вміст смолистих речовин при використанні бентоніту зменшився до  $80 \text{ мг/дм}^3$ ; цеоліту –  $35 \text{ мг/дм}^3$ ; природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння –  $21 \text{ мг/дм}^3$  та при застосуванні природного адсорбенту на основі кукурудзи –  $19 \text{ мг/дм}^3$  [16].

Після 40 хвилин процесу адсорбції вміст смолистих речовин значно знизився при використанні бентонітової глини до  $17 \text{ мг/дм}^3$ . У випадку застосування цеоліту концентрація смолистих речовин становила  $18 \text{ мг/дм}^3$ ; природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння та природного

адсорбенту на основі кукурудзи –  $15 \text{ мг/дм}^3$  та  $18 \text{ мг/дм}^3$  відповідно. Результати експерименту свідчать про те, що дана доза є прийнятною, адже забезпечується доведення вмісту смолистих речовин до нормативних вимог (менше  $25 \text{ мг/дм}^3$ ) [16]. Залежність концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$  показана на рис. 12.9.



1 – бентоніт; 2 – цеоліт; 3 – природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння; 4 – природний адсорбент на основі кукурудзи

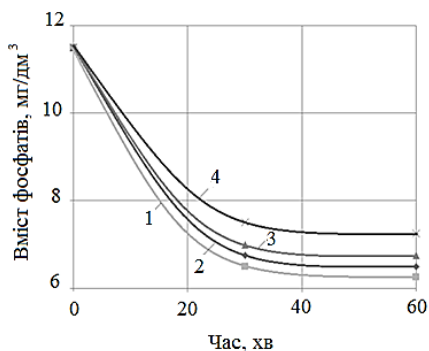
Рисунок 12.9 – Залежність концентрації смолистих речовин від часу при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$

Встановлено, що вміст смолистих речовин при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$  через 20 хвилин контактування зі стічною водою знижується до  $215 \text{ мг/дм}^3$  при використанні бентоніту; цеоліту – до  $115 \text{ мг/дм}^3$ ; природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння – до  $102,5 \text{ мг/дм}^3$  та до  $18 \text{ мг/дм}^3$  при застосуванні природного адсорбенту на основі кукурудзи [16].

Збільшивши час контактування вдвічі отримали такі результати: вміст смолистих речовин при використанні бентоніту зменшується до  $7,5 \text{ мг/дм}^3$ ; цеоліту –  $12,5 \text{ мг/дм}^3$ ; природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння –  $20 \text{ мг/дм}^3$ ; природного адсорбенту на основі кукурудзи –  $16 \text{ мг/дм}^3$ . Вказана доза є зовеликою та непринятною для даного типу стоків [16].

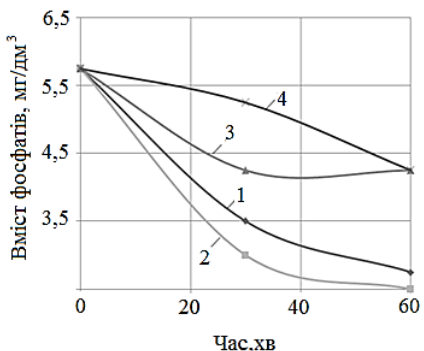
На рис. 12.10 представлено залежність вмісту фосфатів від часу при дозі адсорбентів  $1 \text{ г/дм}^3$  для вихідних стоків очисних споруд правого берега м. Кам'яньського.

Виявлено, що вміст фосфатів у випадку обробки вихідних стоків після 30 хвилин контактування стічної води з адсорбентами знижується до  $6,5 \text{ мг/дм}^3$  при використанні бентоніту; цеоліту –  $6,75 \text{ мг/дм}^3$ ; природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння та кукурудзи –  $7 \text{ мг/дм}^3$  та  $7,5 \text{ мг/дм}^3$  відповідно. Після збільшення часу до 60 хвилин вміст фосфатів становив  $6,25 \text{ мг/дм}^3$  при використанні бентоніту;  $6,75 \text{ мг/дм}^3$  – цеоліту;  $7 \text{ мг/дм}^3$  – природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння;  $7,5 \text{ мг/дм}^3$  – природного адсорбенту на основі кукурудзи.



1 – цеоліт; 2 – бентоніт; 3 – природний адсорбент на основі сояшникового лушпиння; 4 – природний адсорбент на основі кукурудзи  
 Рисунок 12.10 – Залежність вмісту фосфатів від часу при дозі адсорбентів 1 г/дм<sup>3</sup>

На рис. 12.11 показано залежність вмісту фосфатів від часу у біологічно очищеній стічній воді при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup>. Під час проведення експерименту виявлено, що через 30 хвилин взаємодії вміст фосфатів знижено до 4,5 мг/дм<sup>3</sup> при застосуванні бентоніту; цеоліту – 4 мг/дм<sup>3</sup>; природного адсорбенту на основі сояшникового лушпиння – 5,25 мг/дм<sup>3</sup>; природного адсорбенту на основі кукурудзи – 6,25 мг/дм<sup>3</sup>. При збільшенні часу контактування стічної води з адсорбентами до 60 хвилин концентрація фосфатів із застосуванням бентоніту знижується до 3,75 мг/дм<sup>3</sup>; цеоліту – 3,5 мг/дм<sup>3</sup>; природного адсорбенту на основі сояшникового лушпиння та кукурудзи – 5,25 мг/дм<sup>3</sup> та 5,25 мг/дм<sup>3</sup> відповідно [16].



1 – бентоніт; 2 – цеоліт; 3 – природний адсорбент на основі сояшникового лушпиння; 4 – природний адсорбент на основі кукурудзи  
 Рисунок 12.11 – Залежність вмісту фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup>

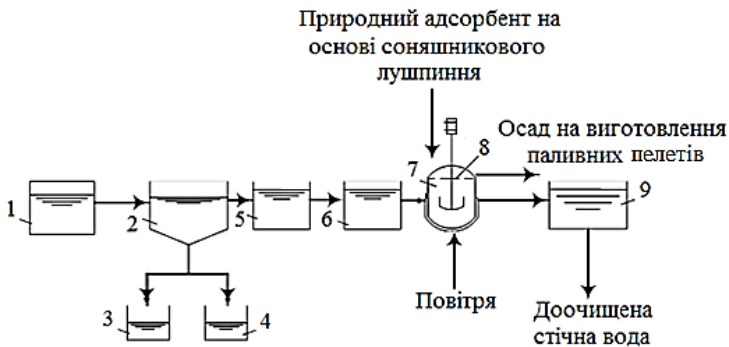


Тобто, використання цеоліту для переробки рідких побутових відходів у кількості  $1 \text{ г/дм}^3$  призводить до доведення вмісту фосфатів до граничнодопустимих норм України –  $3,5 \text{ мг/дм}^3$  і може бути рекомендовано до промислової реалізації.

В результаті експериментальних досліджень виявлено найбільш ефективні сорбенти для вилучення смолистих речовин та фосфатів, відповідно, з промислових та побутових рідких відходів. Для глибокого видалення смолистих речовин з рідких відходів коксохімічних виробництв рекомендовано застосовувати природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння дозою  $1,5 \text{ г/дм}^3$  при часі контактування 40 хвилин; за цих технологічних параметрів вміст смолистих речовин знижується з  $775 \text{ мг/дм}^3$  до  $15 \text{ мг/дм}^3$ . Обробку міських побутових відходів з підвищеним вмістом фосфатів рекомендовано проводити з використанням природного цеоліту у кількості  $2 \text{ г/дм}^3$  і часі контактування 60 хвилин. Застосування добрив, капсульованих водорозчинною плівкою на основі цеоліту, у сільському господарстві дасть змогу подовжити їх дію на значний час, а отже, зменшити кількість та періодичність внесення, а також втрати елементів живлення у навколишнє середовище [16].

Удосконалена технологічна схема адсорбційної очистки промислових стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин представлена на рис. 12.12.

Схема функціонує наступним чином. Фенольна стічна вода надходить у преаератор 1. З преаератора 1 вода самопливом поступає в чотири паралельно працюючі смоловідстійника 2, де видаляються завислі смоляні речовини та олії, які залежно від їх щільності осідають або спливають. Процес цей займає не менше 6 годин. Смола, що випала на дно відстійника, збирається скребками в зумпф, і насосом, в міру накопичення подається в збірники смоли 3 та 4.

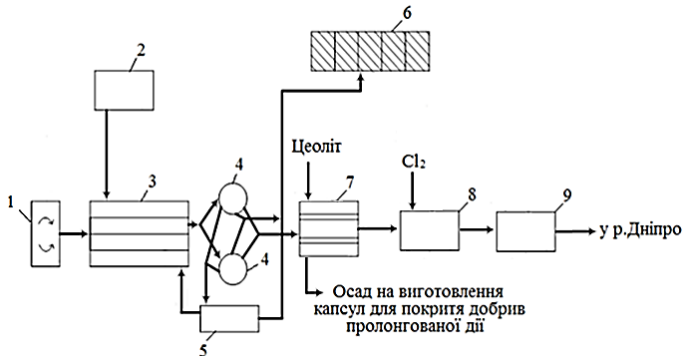


- 1 – преаератор; 2 – смоловідстійник; 3,4 – збірники смоли; 5 – збірник після первинних відстійників; 6 – напірний бак; 7 – флотатор; 8 – поверхня сфлотованої рідини; 9 – збірник після флотаторів

Рисунок 12.12 – Удосконалена технологічна схема адсорбційної очистки промислових стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин

Освітлена в смоловідстійниках фенольна стічна вода самопливом зливається в збірник води після первинних відстійників 5, з яких насосом через напірний бак 6 подається у флотатор 7. У ньому методом флотації вода очищається від легких масел, що залишились у ній. Зверху у флотатор подається природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння у кількості  $1,5 \text{ г/дм}^3$  при часі контактування 40 хвилин. Після флотатора 7 фенольна стічна вода самопливом надходить до збірника фенольної стічної води 9, а осад, що залишився після адсорбції рекомендовано використовувати як сировину для виготовлення паливних пелетів [16].

Удосконалена технологічна схема адсорбційної очистки міських стічних вод від фосфатів правого берега м. Кам'янського представлена на рис. 12.13.



- 1 – змішувач побутових і промислових стоків; 2 – компресорна;  
 3 – аеротенки; 4 – вторинні радіальні відстійники; 5 – мулова насосна станція;  
 6 – мулові майданчики; 7 – контактні відстійники; 8 – хлораторна;  
 9 – ставки накопичувачі

Рисунок 12.13 – Удосконалена технологічна схема адсорбційної очистки міських стічних вод від фосфатів правого берега м. Кам'янського

Процес очищення відбувається наступним чином. Освітлені стічні води після первинних відстійників прямують у змішувач промислових і побутових вод 1, куди також подаються промстоки. Час змішування складає 10 хв. У змішувачі 1 хозфекальні і промислові стічні води, що пройшли механічне очищення, усереднюються за складом і концентрацією забруднень.

Після змішування стічні води поступають на біологічне очищення в аеротенки 3, куди подається повітря з компресорної 2 для підтримання життєдіяльності мікроорганізмів активного мулу. Аеротенки повинні забезпечувати необхідний ефект окислювання і мінералізації органічних речовин, що містяться в стічних водах. Робота аеротенків заснована на використанні процесу біологічного окислювання органічних речовин стічних вод. Основну роль грають аеробні мікроорганізми, колонії яких утворюють активний мул.

Суміш стічних вод з активним мулом по трубопроводу з аеротенків відводиться у вторинні радіальні відстійники 4. Вторинні відстійники повинні забезпечувати необхідну ступінь видалення з води пластівців активного мулу (до концентрації 10-20 мг/дм<sup>3</sup>). Вторинні відстійники - це радіальні відстійники периферійною подачею стічних вод. Потік стічних вод прямує в нижню зону відстійника, а потім в центральну частину і вгору до водовідвідного кільцевого жолоба. Такий рух потоку створює сприятливі умови для випадіння мулу на дно відстійників.

Мул, що осів з вторинних відстійників 4, віддаляється в мулову насосну станцію 5, з якої повертається в аеротенки. Зі станції 5 за допомогою насоса надлишковий перекачується на мулові майданчики 6.

Далі освітлені стічні води поступають на доочищення в контактні відстійники 7 у які зверху подається цеоліт в якості адсорбенту у кількості 2г/дм<sup>3</sup> при тривалості контактування 60 хвилин. Осад після адсорбційної очистки рекомендовано використовувати у якості сировини, що йде на виготовлення капсул для покриття добрив пролонгованої дії [16]. Після цього доочищені стоки перекачуються до хлораторної 8, де знезаражуються. Тривалість контакту стічних вод з хлорною водою прийнята 30 хвилин. При дезінфекції стічних вод хлором відбувається часткова коагуляція дрібних завислих частинок і осадження їх в контактному відстійнику, що тим самим підвищує загальний ступінь очищення води.

Освітлені стічні води після контактного відстійника через ставки-накопичувачі 9 поступають у річку Дніпро.

### **12.3 Утилізація осадів після адсорбційної переробки відходів коксохімічного виробництва та фосфогіпсу у дорожні покриття**

Залучення у виробництво дорожніх покриттів відходів хімічної промисловості є перспективним як з точки зору захисту навколишнього середовища, так і з точки зору розширення сировинної бази. Розглянуто можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва коксохімічного виробництва де виробляють амоній сульфат бентонітом та природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння у якості добавки до бітумомінеральних композицій, що застосовуються для виготовлення дорожніх покриттів. Осади, що використовувалися для досліджень мали наступні показники: густина 0,96 г/см<sup>3</sup>, масова частка смолистих речовин 20%; масова доля води – 50%. Поряд з осадами після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату бентонітом та природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння, також використовували фосфогіпс, хімічний склад якого наведено у табл. 12.3.

Теоретичними передумовами застосування фосфогіпсу в якості мінерального наповнювача бітумомінеральних композицій можна віднести такі міркування. Фосфогіпс являє собою високодисперсний інертний (при температурах до 120–150<sup>0</sup>С) порошковий матеріал з високою питомою

поверхнею, що становить в середньому 2500–3500 см<sup>2</sup>/г, і що володіє порівняно малою пористістю. Фосфогіпс по ряду основних характеристик задовольняє вимогам до мінеральних порошоків для асфальтобетонів. Крім того, як відомо, інертний фосфогіпсдигідрат при нагріванні після досягнення температур 120–150°C і вище переходить в активну форму фосфогіпсу – напівгидрату, тобто набуває в'язучих властивостей. Можливо зробити припущення, що цей фактор може сприятливо вплинути на фізико-механічні та експлуатаційні показники бітумомінеральних композицій [21].

Таблиця 12.3 – Хімічний склад фосфогіпсу

Найменування показників	Значення
Вміст основної речовини CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, %	90
Вміст гігроскопічної вологи, %	23
Вміст загального Фосфору, %	1,1
Вміст водорозчинних фосфатів в сухому продукті, %	0,2
Вміст P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	1,05
Вміст іонів F <sup>-</sup>	0,2
Вміст іонів Cl <sup>-</sup>	0,2
Вміст магній оксиду MgO, %	1,4
Вміст суми оксидів (K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O), %	1,2

Вміст бітуму у суміші становив 8 %, час витримки композицій складав 14 діб. У табл. 12.4 представлено фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу.

Таблиця 12.4 – Фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу

Ком- по- зиція	Вміст, % об.				Воло- гого наси- чення, %	Набу- хання, %	Межа міцності при стисненні, МПа		
	Щеб- ню	Піс- ку	Фос- фо- гіпсу	Оса- дів			0 °C	20 °C	50 °C
1	49	30	10	3	2,47	0,91	8,42	5,06	2,15
2	40	30	15	7	3,02	0,85	8,55	5,24	2,12
3	50	10	20	12	3,29	0,80	8,62	5,29	2,18
4	45	6	25	16	3,45	0,78	7,28	3,96	1,84
5	15	27	30	20	3,59	0,74	6,49	3,82	1,72

В результаті проведених досліджень виявлено, що бітумомінеральні композиції з вмістом фосфогіпсу 10–20%, осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату 3–12% мають найвищі показники меж

міцності при стисненні, при цьому коефіцієнт вологонасичення коливається в межах 2,27–3,29%. Експериментально підтверджено можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату в поєднанні із фосфогіпсом у якості наповнювачів для бітумомінеральних композицій. Одним з основних факторів, що знижують експлуатаційні характеристики дорожніх покриттів є їх передчасний зношування. Внаслідок зношення покриття відбувається його стирання, лущення, а в подальшому можливе утворення вибоїн зі значною втратою рівності. Зносостійкість покриттів які належать до бітумомінеральних композицій оцінювали по коефіцієнту, який визначали приладом ЛКИ-3М вимірюванням втрати маси дослідних зразків при терті об диск, що обертається в горизонтальній площині. Результати випробувань представлені на рис. 12.14.

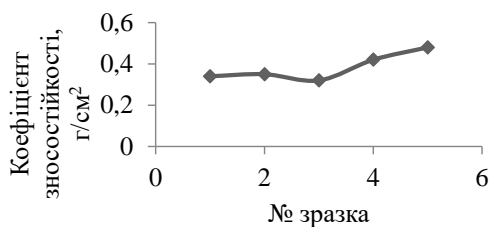


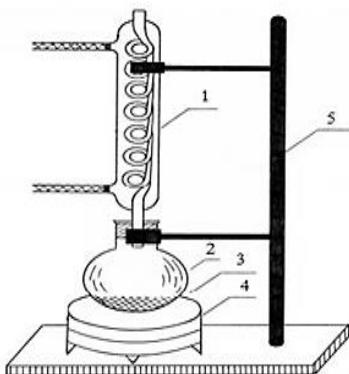
Рисунок 12.14 – Залежність коефіцієнта зносостійкості від № зразка

В результаті експериментальних досліджень виявлено високу зносостійкість модифікованих бітумомінеральних композицій. Мінімальному показнику зносостійкості (0,32 г/см<sup>2</sup>) відповідає композиція № 3, де вміст щебню становить 50%, піску – 10%, фосфогіпсу 20% і осадів 12%. Даний склад запропоновано до промислового застосування. При подальшому збільшенні кількості фосфогіпсу та осадів в композиціях показники міцності знижуються.

#### 12.4 Використання кислотно-активованого цеоліту для вилучення нітратів, роданідів та фенолів з рідких середовищ

У даному підрозділ мітяться результати досліджень з використанням звичайного та кислотно активованого цеоліту для вилучення нітратів, роданідів та фенолів з рідких середовищ Для проведення досліджень спочатку проводилась кислотна активація цеоліту. У якості активатора використано 7% HCl. Кислотна активація проводилася за наступною методикою. У термостійку колбу зі зворотнім скляним холодильником завантажували цеоліт та розчин 7 % HCl (рис. 12.15) [21]. При цьому співвідношення «мінеральний сорбент : розчин кислоти» використано як 1:6. Час активації становив 5 годин. Кипіння (при 95–100°C) забезпечує добре перемішування всіх компонентів суміші. Відразу ж після активації розчином кислоти, сорбент промивали водою до нейтральної реакції. Далі сорбент сушили спочатку на водяній бані до повітряно-сухого

стану, а потім в сушильній шафі при температурі 100–110°C протягом 2 годин. В табл. 12.3 представлено хімічний склад звичайного та кислотно активованого цеоліту.



1 – скляний зворотний холодильник; 2 – круглодонна термостійка колба;  
3 – сорбент; 4 – електроплитка; 5 – штатив

Рисунок 12.15 – Установа для активації природних мінеральних сорбентів

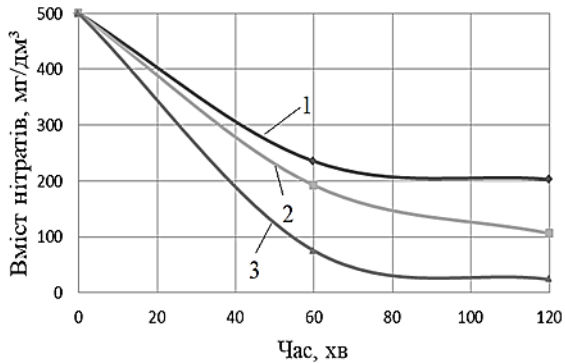
Таблиця 12.3 – Хімічний склад звичайного та кислотно-активованого цеоліту Сокернянського родовища, %

Тип	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Звичайний цеоліт	13,1	69,7	4,38	1,73	2,1	0,9	1,07	0,2
Цеоліт активований 7% HCl (1:6)	8,18	78,52	0,35	0,75	1,41	1,50	0,34	0,11

Для проведення досліджень із вилучення нітратів, фенолів, роданідів з промислових та побутових відходів проведено випробування звичайного цеоліту та цеоліту активованого 7%-ою хлоридною кислотою. Сорбентами оброблялась стічна вода з приймальної камери ПАТ «Дніпровський КХЗ» з концентрацією нітратів 500 мг/дм<sup>3</sup>, роданідів – 61 мг/дм<sup>3</sup>, фенолів – 117 мг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 12.16 представлено залежність концентрації нітратів від часу при дозі адсорбентів 1,5–2 г/дм<sup>3</sup> [21].

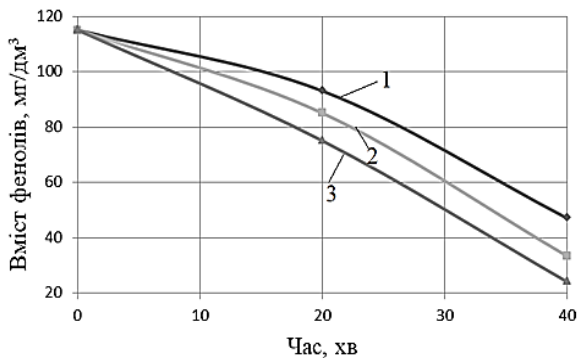
З рис. 12.16 видно, що через 60 хв взаємодії рідких відходів з адсорбентами вміст нітратів при використанні звичайного цеоліту знизився до 235 мг/дм<sup>3</sup>; активованого цеоліту – 192 мг/дм<sup>3</sup>; активованого цеоліту дозою 2 г/дм<sup>3</sup> – 192 мг/дм<sup>3</sup>. Після 120 хв процесу адсорбції вміст нітратів значно не зменшився при використанні звичайного цеоліту та становить 203 мг/дм<sup>3</sup>. У випадку застосування активованого цеоліту концентрація нітратів знизилася до 106 мг/дм<sup>3</sup>, а використання активованого цеоліту дозою 2 г/дм<sup>3</sup> призвело до зменшення вмісту нітратів до 96 мг/дм<sup>3</sup>, що підтверджує його ефективність порівняно з іншими зразками адсорбентів.



1 – цеоліт (1,5 г/дм<sup>3</sup>); 2 – активований цеоліт (1,5 г/дм<sup>3</sup>);  
3 – активований цеоліт (2 г/дм<sup>3</sup>)

Рисунок 12.16 – Залежність концентрації нітратів від часу при дозі адсорбентів 1,5 – 2 г/дм<sup>3</sup>

На рис. 12.17 надано залежність концентрації фенолів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup> [22].



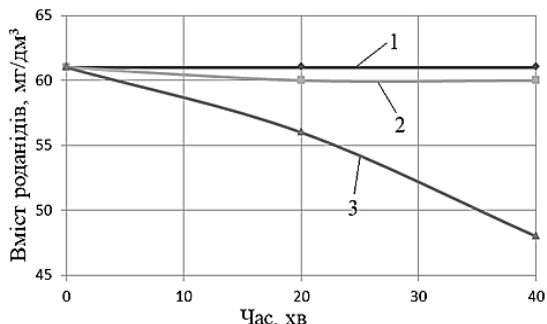
1 – активоване вугілля; 2 – глауконіт з флокулянт;  
3 – активований цеоліт з флокулянт

Рисунок 12.17 – Залежність концентрації фенолів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup>

З рис. 12.17 видно, що при дозі сорбентів 2 г/дм<sup>3</sup> після 20 хвилин контактування при використанні активованого вугілля вміст фенолів знижується до 93 мг/дм<sup>3</sup>; глауконіту з флокулянт – до 85 мг/дм<sup>3</sup>; активованого цеоліту з флокулянт – 75 мг/дм<sup>3</sup>. При збільшенні часу контактування до 40 хв концентрація фенолів наступна: активоване вугілля – 47 мг/дм<sup>3</sup>; глауконіт з флокулянт – 33 мг/дм<sup>3</sup>; активований цеоліт з флокулянт – 24 мг/дм<sup>3</sup>. Найбільш ефективним у даному випадку виявився

активованій цеоліт з флокулянт. Можна зробити висновок, що додавання флокулянту покращує процес очистки, проте, дана доза адсорбентів в усіх трьох випадках не є достатньою для обробки рідких відходів з підвищеним вмістом фенолів. Тому очищена кислотно-активованим адсорбентом стічна вода потребує подальшої біологічної очистки.

На рис. 12.18 показана залежність концентрації роданідів від часу при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$ .



1 – активоване вугілля; 2 – глауконіт з флокулянт;  
3 – активованій цеоліт з флокулянт

Рисунок 12.18 – Залежність концентрації роданідів від часу при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$

З рис. 12.18 видно, що при дозі сорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$  після 20 хв контактування при використанні активованого вугілля концентрація роданідів не знижується, при використанні глауконіту з флокулянт вміст роданідів також майже не змінюється, активованій цеоліт з флокулянт зменшує концентрацію забруднюючих речовин до  $56 \text{ мг/дм}^3$ . При збільшенні часу контактування на 20 хв концентрація роданідів при використанні активованого вугілля та глауконіту з флокулянт не змінна, активованій цеоліт з флокулянт зменшив концентрацію до  $48 \text{ мг/дм}^3$ . З отриманих даних видно, що активоване вугілля та глауконіт не ефективні сорбенти для вилучення роданідів з промислових рідких відходів. Найбільш ефективним у даному випадку виявився активованій цеоліт з флокулянт, але очистка при цьому не досягає рівня ГДК. Активованій цеоліт з флокулянт можна використовувати для доочищення промислових стічних вод від роданідів після біологічної очистки.

На рис. 12.19 показана гістограма з динамікою зміни концентрації нітратів у очищених рідких міських відходах міста Кам'янського за третій квартал 2018 року.

З рис. 12.19 видно, що за липень 2018 року концентрація нітратів у очищеному стоці становить  $43,7 \text{ мг/дм}^3$ , вміст  $\text{NO}_3^-$  у очищеному стоці в серпні склав  $44 \text{ мг/дм}^3$ , у вересні –  $43,9 \text{ мг/дм}^3$ . З гістограми видно, що концентрація



нітратів в очищеній стічній воді перевищує ГДК (40 мг/дм<sup>3</sup>), тому така вода потребує додаткової доочистки.

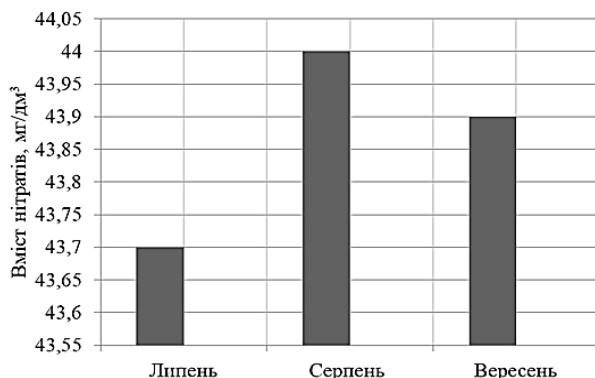
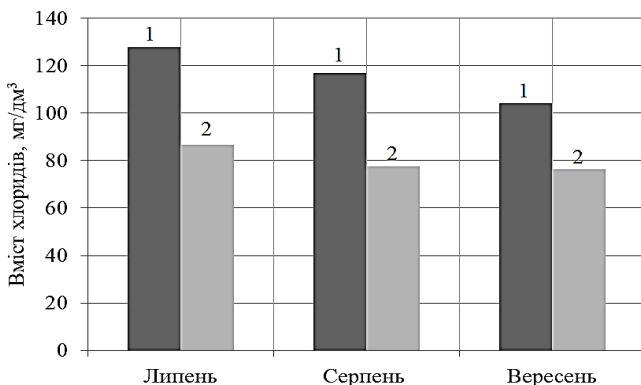


Рисунок 12.19 – Динаміка зміни концентрації нітратів у очищених міських рідких відходах правого берега міста Кам'янського за 3 квартал 2018 р.

На рис. 12.20 показана гістограма з динамікою зміни концентрації хлоридів у вихідних та очищених рідких відходах правого берега міста Кам'янського за третій квартал 2018 року. Показано, що за липень 2018 року концентрація вихідних хлоридів у стічній воді становить 127,9 мг/дм<sup>3</sup>, а у очищеній – 86,7 мг/дм<sup>3</sup>. За серпень: вихідна – 117 мг/дм<sup>3</sup>, очищений стік – 77,4 мг/дм<sup>3</sup>, а за вересень: вихідні води – 104,3 мг/дм<sup>3</sup>, очищена вода – 76,2 мг/дм<sup>3</sup>.

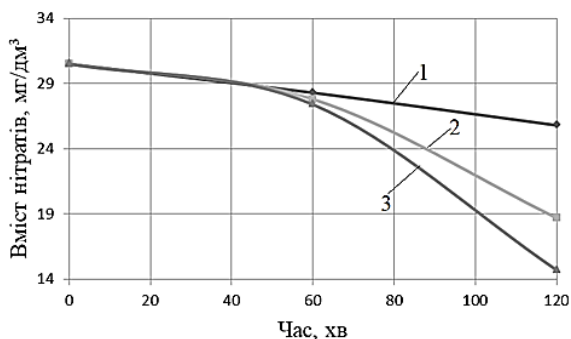


1 – на вході; 2 – очищений стік

Рисунок 12.20 – Динаміка зміни концентрації хлоридів у вихідних та очищених рідких відходах правого берега міста Кам'янського за 3 квартал 2018 р.

Вміст хлоридів у очищеній стічній воді не перевищує ГДК (150 мг/дм<sup>3</sup>).

Виповнена експериментальна оцінка виявлення технологічних параметрів щодо процесів вилучення нітратів та хлоридів з міських рідких відходів. Для досліджень використовувалась стічна вода з вихідним вмістом нітратів – 30,5 мг/дм<sup>3</sup>, хлоридів – 225 мг/дм<sup>3</sup>. Для проведення експерименту у реактор-адсорбер відбирали три проби міської стічної води по 1 дм<sup>3</sup>. У першу пробу додавали 1,5 г/дм<sup>3</sup> звичайного цеоліту; у другу пробу – 1,5 г/дм<sup>3</sup> кислотного-активованого цеоліту; у третю пробу – 2 г/дм<sup>3</sup> кислотного-активованого цеоліту. Отримані розчини перемішували за допомогою магнітних мішалок протягом однієї години, потім відбирали проби по 10 см<sup>3</sup> з кожного реактору для визначення вмісту нітратів та перемішували ще протягом однієї години, після чого знову відбирали проби. На рис. 12.21 представлено залежність концентрації нітратів від часу при дозі адсорбентів 1,5–2 г/дм<sup>3</sup> [21].

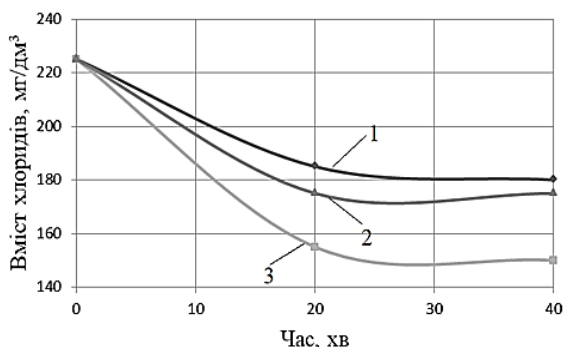


1 – цеоліт (1,5 г/дм<sup>3</sup>); 2 – активований цеоліт (1,5 г/дм<sup>3</sup>);  
3 – активований цеоліт (2 г/дм<sup>3</sup>)

Рисунок 12.21 – Залежність концентрації нітратів від часу при дозі адсорбентів 1,5 – 2 г/дм<sup>3</sup>

Встановлено, що при дозі сорбентів 1,5 г/дм<sup>3</sup> після 60 хв контактування при використанні звичайного цеоліту вміст нітратів знижується до 28,3 мг/дм<sup>3</sup>; активованого цеоліту – до 27,8 мг/дм<sup>3</sup>. При збільшенні дози активованого цеоліту до 2 г/дм<sup>3</sup>, після однієї години контактування, нітратів становить 27,4 г/дм<sup>3</sup>. При збільшенні часу контактування до 60 хв концентрація нітратів наступна: цеоліт – 25,8 мг/дм<sup>3</sup>; активований цеоліт – 18,7 мг/дм<sup>3</sup>; активований цеоліт (2 г/дм<sup>3</sup>) – 14,7 мг/дм<sup>3</sup>. Найбільш ефективним у даному випадку виявився активований цеоліт дозою 2 г/дм<sup>3</sup>. Використання даного адсорбенту для переробки рідких відходів призводить до доведення вмісту нітратів до граничнодопустимих норм України (50 мг/дм<sup>3</sup>) та може бути рекомендовано до промислової реалізації.

На рис. 12.22 представлена залежність концентрації хлоридів від часу при дозі адсорбентів 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

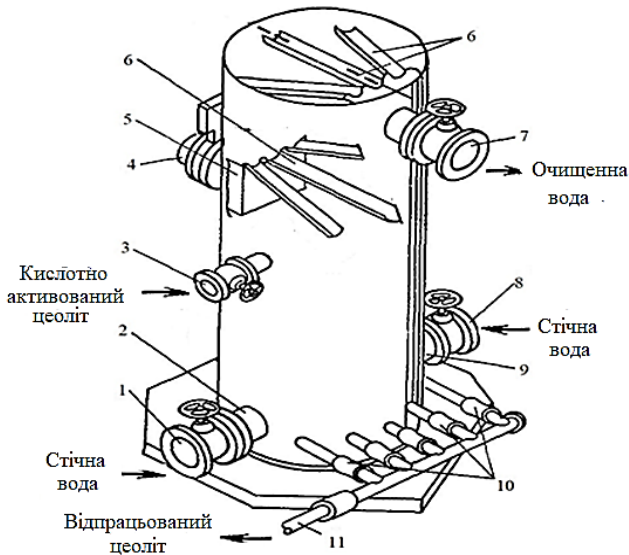


1 – цеоліт; 2 – активовані цеоліт 1:12; 3 – активовані цеоліт 1:6  
 Рисунок 12.22 – Залежність концентрації хлоридів від часу при дозі адсорбентів 1,5 г/дм³

У даному досліді використано три види цеоліту: цеоліт звичайний, цеоліт активований 1:12 (Т:Р), цеоліт активований 1:6. З рис. 9.22 видно, що при дозі сорбентів 1,5 г/дм³ після 20 хвилин контактування при використанні цеоліту звичайного вміст хлоридів знижується до 185 мг/дм³; активованого цеоліту 1:12 – 175 мг/дм³; активованого цеоліту 1:6 – 155 мг/дм³. При збільшенні часу контактування на 20 хв концентрація хлоридів наступна: цеоліт звичайний – 180 мг/дм³; активованого цеоліту 1:12 – 175 мг/дм³; активованого цеоліту 1:6 – до 150 мг/дм³. Найбільш ефективним у даному випадку виявився активовані цеоліт 1:6 дозою 1,5 г/дм³. Використання даного адсорбенту для переробки рідких відходів призводить до доведення вмісту хлоридів до граничнодопустимих норм України (150 мг/дм³).

На рис. 12.23 представлена адсорбційна установка з нерухомим шаром адсорбенту, яку запропоновано до використання для переробки міських та промислових відходів із застосуванням кислотно-активованого цеоліту.

Апарат має циліндричний корпус, завантажений шаром активованого цеоліту. Цеоліт активований хлоридною кислотою у співвідношенні 1:6 (Т:Р) засипається на перфоровану плиту, через яку рідина проходить рівномірним потоком вгору. Для подачі води, що очищається в апарат служать два патрубкі 2 і 9, обладнані запірними клапанами 1 та 8. Під час роботи колони патрубкі відкриваються поперемінно і відповідно змінюється точка введення рідини в колону. Через патрубок 3 в апарат надходить свіжий і регенований активовані адсорбент, а відпрацьований цеоліт вивантажується через систему труб 10. Системи відводу очищеної води, розташовані над шаром цеоліту, розміщені в двох рівнях 4 і 7. У конструктивному відношенні вони ідентичні і складаються з жолобів 6 і збірника 5, змонтованого на бічній стінці корпусу. Очищена вода виходить з апарату або через вихідний патрубок 7 верхньої дренажної системи, або через патрубок 4 нижньої відвідної системи.



1, 8 – запірні клапани; 2, 9 – патрубки подачі стічної води; 3 – патрубок для введення свіжого активованого цеоліту; 4, 7 – відповідно нижня і верхня системи відводу очищеної води; 5 – збірник очищеної води; 6 – жолоби для збору очищеної води; 10 – система труб для відводу відпрацьованого адсорбенту; 11 – колектор відведення відпрацьованого активованого цеоліту

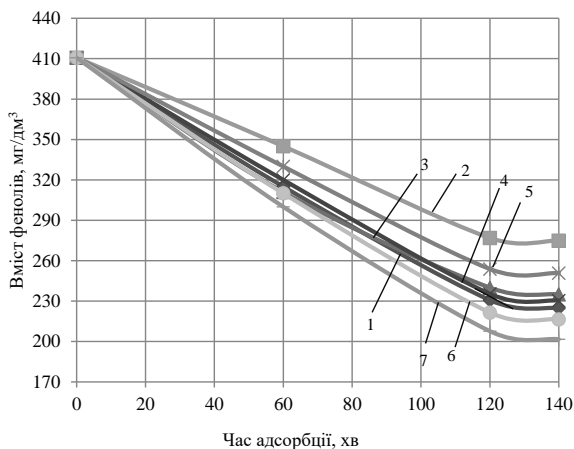
Рисунок 12.23 – Адсорбційна установка з нерухомим шаром адсорбенту

## 12.5 Комплексна переробка рідких відходів коксохімічного виробництва адсорбентами із природної сировини

У даному розділі представлені дослідження ефективності комплексного адсорбційного вилучення фенолів, роданідів та амоніаку зі стічних вод коксохімічного виробництва та фенольних сполук із модельних розчинів. Об'єктом дослідження обрано промислові рідкі відходи коксохімічного підприємства ПРАТ «ДКХЗ» та модельні фенольні розчини [24].

Експеримент полягав у дослідженні процесу вилучення фенолів із вихідним вмістом  $410,74 \text{ мг/дм}^3$ , амоніаку загального –  $1192,10 \text{ мг/дм}^3$ , роданідів –  $224,87 \text{ мг/дм}^3$  з рідких відходів коксохімічного підприємства. Для цього відібрали 7 проб в ємності об'ємом  $1 \text{ дм}^3$ . Далі у реактор-адсорбер додавали по  $2 \text{ г/дм}^3$  адсорбентів (глауконіту, цеоліту, бентоніту, соняшникового лушпиння, кислотно-активованого цеоліту) та по  $2 \text{ г/дм}^3$  адсорбентів глауконіту і бентоніту з додаванням катіонного флокулянту CW 3279 дозою  $5 \text{ мл/дм}^3$ . Потім, за допомогою мішалки, проводили перемішування стоків з адсорбентами магнітом протягом 120 хв. Після цього відбирали з верхніх шарів реакторів по 50 мл рідких відходів для визначення вмісту фенолів, загального амоніаку та роданідів. При виборі сорбенту, який рекомендовано до

промислового впровадження, орієнтувалися перш за все на його ефективність по відношенню до фенолів. Для проведення дослідження з вилученням фенолів застосовували фотометричний метод з 4-аміноантипірином. Метод заснований на утворенні забарвлених сполук фенолів, його похідних і гомологів з 4-аміноантипірином в присутності калій гексацианоферату при рН  $10,3 \pm 0,2$ . Кількісне визначення проводили методом стандартних серій за градуїованим графіком [25]. На рис. 12.24 представлено експериментальні криві залежності концентрації фенолів в промисловій стічній воді при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$  за тривалості обробки стоків 120 хв. Для порівняння використовували глауконіт та бентоніт з додаванням катіонного флокулянту CW 3279 у кількості  $5 \text{ мл/дм}^3$  [24].



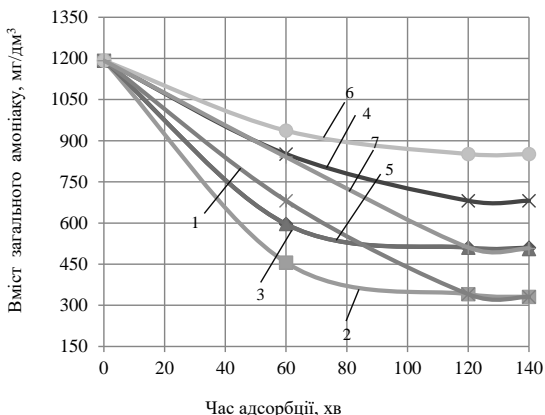
- 1 – кислотно-активовані цеоліт; 2 – бентоніт з катіонним флокулянтом;  
 3 – бентоніт; 4 – глауконіт; 5 – цеоліт; 6 – соняшникове лушпиння;  
 7 – глауконіт з катіонним флокулянтом

Рисунок 12.24 – Залежність залишкової концентрації фенолів від тривалості контактування природних адсорбентів із фенольною стічною водою

З рис. 12.24 видно, що при використанні кислотно-активованого цеоліту вміст фенолів з вихідної концентрації  $410,74 \text{ мг/дм}^3$  знижується до  $230,75 \text{ мг/дм}^3$ , природного цеоліту – до  $253,83 \text{ мг/дм}^3$ , тоді як глауконіту з катіонним флокулянтом CW 3279 значно менше – до  $207,68 \text{ мг/дм}^3$ . Тобто поєднання глауконіту з катіонним флокулянтом CW 3279 виявилось найефективнішим для вилучення фенолів.

Загальний амоніак у пробах води після очищення визначали за допомогою реакції амонійних солей з формальдегідом. У конічну колбу ємністю  $250 \text{ см}^3$  наливали 10 мл стічної води, в яку вводили 15 мл 1Н розчину сульфатної кислоти та 25 мл дистильованої води. Пробу кип'ятили 5 – 10 хв для видалення сірководню, охолоджували та титрували надлишок кислоти 1Н розчином ідкого натру в присутності однієї краплі метилоранжу [26].

Потім до нейтралізованого розчину додавали 5–7 крапель фенолфталеїну та 5 мл 40% формаліну (формалін попередньо нейтралізували 0,1N розчином лугу в присутності фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення). Через 3–5 хв виділену кислоту титрували 1N розчином їдкого натру до появи першого рожевого забарвлення. Об'єм лугу, що був використаний на вторинне титрування, помножене на 1,703, дає вміст загального амоніаку ( $\text{г/дм}^3$ ) в досліджуваній воді [26]. На рис. 12.25 представлено залежність концентрації загального амоніаку в промисловій стічній воді при дозі адсорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$  в інтервалі часу 60–120 хв.



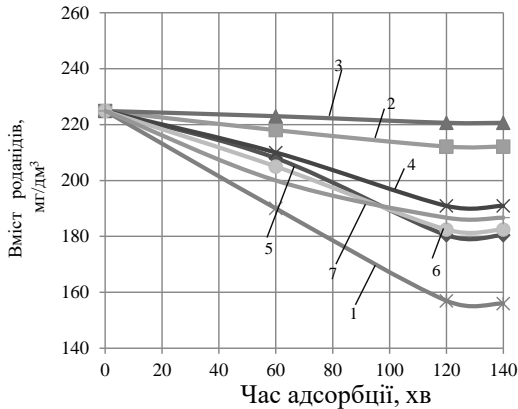
- 1 – кислотно-активованій цеоліт; 2 – бентоніт з катіонним флокулянтном;  
 3 – бентоніт; 4 – глауконіт; 5 – цеоліт; 6 – соняшникове лушпиння;  
 7 – глауконіт з катіонним флокулянтном

Рисунок 12.25 – Залежність залишкової концентрації загального амоніаку від тривалості контактування природних адсорбентів із фенольною стічною водою

У ході проведення експерименту встановлено, що через 120 хв вміст загального амоніаку знизився з  $1192,10 \text{ мг/дм}^3$  до  $340,60 \text{ мг/дм}^3$  при використанні кислотно-активованого цеоліту та бентоніту з катіонним флокулянтном CW 3279. Вміст загального амоніаку при використанні глауконіту з катіонним флокулянтном CW 3279 становив –  $510,90 \text{ мг/дм}^3$ , що підтверджує його ефективність в комплексному очищенні рідких відходів порівняно з іншими зразками адсорбентів.

Наступний експеримент полягав у дослідженні процесу вилучення роданідів з промислових стоків при вихідному вмісті  $224,87 \text{ мг/дм}^3$ . Для визначення концентрації роданідів у стічній воді використовували фотометричний метод, який заснований на взаємодії роданід-іону в кислому середовищі з іонами ферум(III) хлориду. Кількісне визначення проводили методом калібрувального графіку [25]. На рис. 12.26 представлено експериментальні криві залежності концентрації роданідів в промисловій

стічній воді при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup> за тривалості обробки стоків – 120 хв; із додаванням катіонного флокулянту CW 3279 в об'ємі 5 мл/дм<sup>3</sup> до глауконіту та бентоніту в якості порівняння [24].



- 1 – кислотно-активованій цеоліт; 2 – бентоніт з катіонним флокулянтом;  
 3 – бентоніт; 4 – глауконіт; 5 – цеоліт; 6 – соняшникове лущиння;  
 7 – глауконіт з катіонним флокулянтом

Рисунок 12.26 – Залежність залишкової концентрації роданідів від тривалості контактування природних адсорбентів із фенольною стічною водою

Встановлено, що при використанні кислотно-активованого цеоліту вміст роданідів з вихідної концентрації 224,87 мг/дм<sup>3</sup> знижується до 156,99 мг/дм<sup>3</sup>, глауконіту з катіонним флокулянтом CW 3279 – до 186,69 мг/дм<sup>3</sup>. Застосування даних адсорбентів для переробки рідких відходів призводить до доведення вмісту роданідів до регламентних норм перед біологічним очищенням стоків (ГДК не більше 400 мг/дм<sup>3</sup>) та може бути рекомендовано до промислової реалізації.

Проведено серію досліджень з вилученням фенолів з модельного розчину при вихідній концентрації 1151,57 мг/дм<sup>3</sup>. В модельні розчини фенольної води додавали природні мінерали глауконіту та цеоліту, кислотно-активованого глауконіту та цеоліту дозами 10 г/дм<sup>3</sup>, з додаванням аніонного А 3330 та катіонного CW 3279 флокулянтів в об'ємі 50 мл/дм<sup>3</sup> в інтервалі часу 40 – 120 хв. Результати дослідження представлені в табл. 12.4 [24].

Встановлено, що ефективність вилучення фенолів з модельного розчину глауконітом з додаванням катіонного флокулянту CW 3279 становить – 69,1%, тоді як кислотно-активованого цеоліту – 68,7%. Тобто поєднання глауконіту з катіонним флокулянтом і в цього випадку проявило найкращі показники очищення.

Таблиця 12.4 – Залежність залишкової концентрації фенолів від тривалості контактування з модельним розчином фенольної води природних та активованих адсорбентів

Адсорбенти	Щільність за калібр. графіком	Концентрація фенолів, мг/дм <sup>3</sup>	Щільність за калібр. графіком	Концентрація фенолів, мг/дм <sup>3</sup>	Щільність за калібр. графіком	Концентрація фенолів, мг/дм <sup>3</sup>
Глауконіт	0,490	452,27	0,470	433,81	0,415	383,05
Глауконіт з катіонним флокулянтom CW3279	0,470	433,81	0,410	378,43	0,385	355,36
Глауконіт з аніонним флокулянтom A3330	0,492	454,12	0,470	433,81	0,455	419,97
Кислотно-активованний глауконіт	0,455	419,97	0,445	410,74	0,440	406,12
Кислотно-активованний цеоліт	0,460	424,58	0,450	415,35	0,390	359,97
Цеоліт	0,450	415,35	0,420	387,66	0,405	373,82
Кислотно-активованний глауконіт з катіонним флокулянтom CW3279	0,445	410,74	0,440	406,12	0,420	387,66
Кислотно-активованний цеоліт з катіонним флокулянтom CW3279	0,440	406,12	0,420	387,66	0,400	369,20
Кислотно-активованний цеоліт з аніонним флокулянтom A3330	0,460	424,58	0,447	412,58	0,410	378,43
Тривалість процесу адсорбції, хв	40		90		120	



У результаті проведення експериментальних досліджень встановлено залежності процесу вилучення фенолів, амоніаку та роданідів з рідких промислових відходів із застосуванням природного та кислотно-активованого цеоліту, природних мінералів бентоніту і глауконіту в поєднанні з катіонним флокулянтom CW 3279, соняшичкового лушпиння. Зокрема, для видалення фенолів зі стічної води коксохімічних підприємств рекомендовано застосовувати глауконіт дозою 2 г/дм<sup>3</sup> в поєднанні катіонним флокулянтom CW 3279 витратою 5 мл/дм<sup>3</sup> при часі контактування 120 хв. За цих технологічних параметрів вміст фенолів знижується з 410,74 мг/дм<sup>3</sup> до 207,68 мг/дм<sup>3</sup>, що значно покращує показники фенольної води, яка подається на біологічне очищення. Ефективність вилучення роданідів досягнуто в 1,2 рази, загального амоніаку в 2,3 рази. Досліди на модельних розчинах підтверджують ступінь очищення від фенолів – до 69,1%. ГДК токсичних речовин в стічній воді перед біологічною обробкою доведено до регламентних значень. Промислове впровадження кислотно-активованого цеоліту – недоцільно, тому що активування сорбенту є матеріально затратним. На закупівлю обладнання для активації природного мінералу потрібні додаткові витрати, тоді як застосування флокулянту (поліакриламід) закладено в регламентних нормах коксохімічних підприємств. Наявність токсичних речовин у промислових рідких відходах у підвищених концентраціях на стадії механічної обробки порушує процес біохімічного очищення в аеротенках, тому необхідно розробити заходи для швидкого відновлення мікробної маси. Осад після глибокого вилучення фенолів, амоніаку та роданідів глауконітом в поєднанні з катіонним флокулянтom CW 3279 можна застосувати у якості адсорбційного носія для сапрофітних бактерій. Застосування природного мінералу, на основі глауконіту, у коксохімічному виробництві дасть змогу швидше поновлювати біоценоз активного мулу на значний час, а отже, зменшити кількість та періодичність внесення мікроорганізмів з розплідників (апаратів для накопичення фенол- та роданруйнуючих мікроорганізмів), що знизить значні витрати на подачу повітря і розбавлення стоків технічною водою. Також цей осад можна відправляти на переробку в якості в'язучого матеріалу у виробництві силікобетону та керамзиту [24].

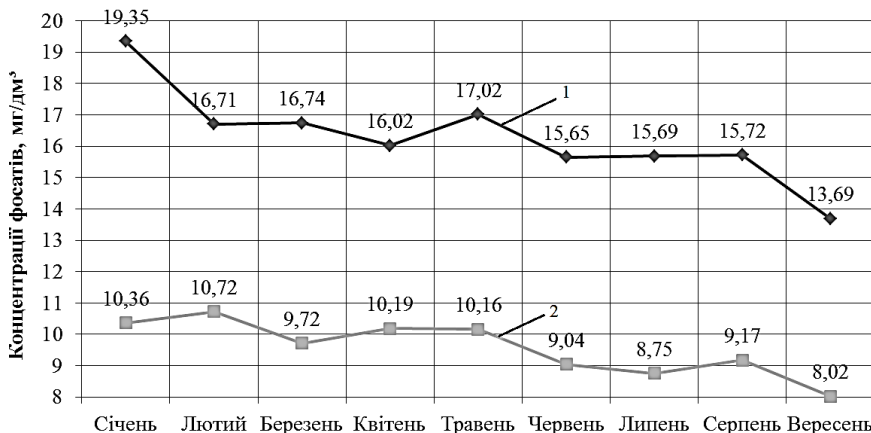
## **12.6 Комплексна адсорбційна переробка міських рідких фосфоровмісних відходів**

Рідкі відходи з підприємств та житлового комплексу лівого берега міста Кам'янського потрапляють на очисні споруди згідно «Правил приймання стічних вод підприємств у комунальну систему каналізації міста Кам'янського».

На рис. 12.27 надано динаміку зміни концентрації фосфатів у вихідних та очищених рідких відходах у 2018 році.

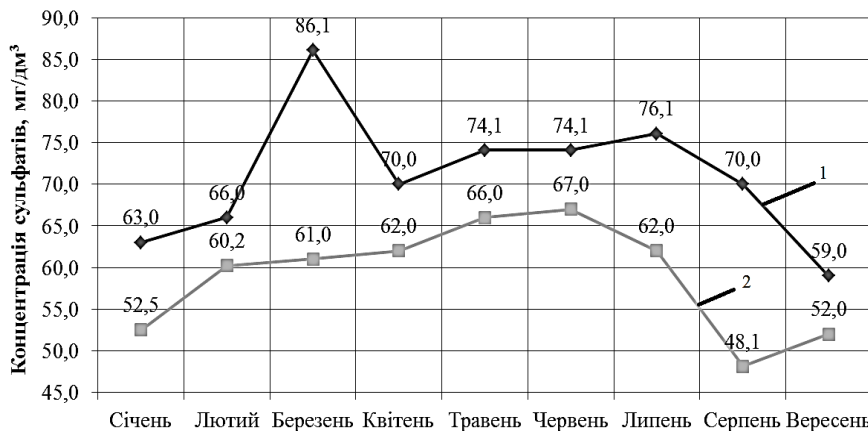
Проаналізувавши рис. 12.27 бачимо, що прийом стічних вод на очисні споруди проходить з перевищенням норми ГДК фосфатів, що повинна

складати 10 мг/дм<sup>3</sup>, однак коливається на рівні 19,35 до 13,69 мг/дм<sup>3</sup>. Також скид в річку Дніпро протікає з перевищенням ГДК України, що складає 3,5 мг/дм<sup>3</sup>.



Січень Лютий Березень Квітень Травень Червень Липень Серпень Вересень  
 1 – прийом стічних вод на очисні споруди; 2 – скидання в річку Дніпро  
 Рисунок 12.27 – Динаміка зміни концентрації фосфатів у вихідних та очищених рідких відходах у 2018 році

Відповідно до загальних вимог прийому стічних вод на очисні споруди міста Кам'янського гранично допустима концентрація сульфатів дорівнює 70 мг/дм<sup>3</sup>. На рис. 12.28 зображена динаміка зміни концентрації сульфатів у вихідних та очищених рідких відходах у 2018 році.

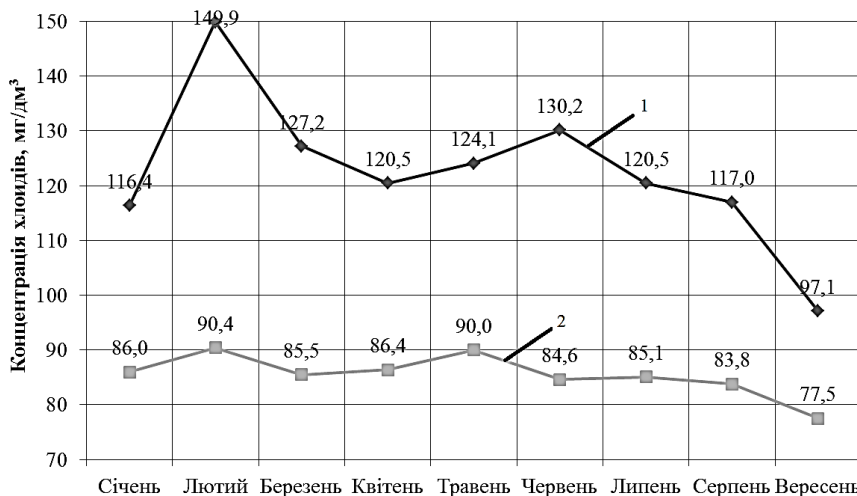


Січень Лютий Березень Квітень Травень Червень Липень Серпень Вересень  
 1 – прийом стічних вод на очисні споруди; 2 – скид в річку Дніпро  
 Рисунок 12.28 – Динаміка зміни концентрації сульфатів у вихідних та очищених рідких відходах у 2018 році

Показано, що прийом рідких відходів на очисні споруди здійснюється з коливанням концентрації сульфатів від 86,1 до 59,0 мг/дм<sup>3</sup>, а скид у р. Дніпро – від 67,0 до 48,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Відповідно загальним вимогам допустима концентрація хлоридів у вихідних рідких відходах складає 100 мг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 12.29 зображена динаміка зміни концентрації хлоридів у вихідних та очищених рідких відходах у 2018 році.



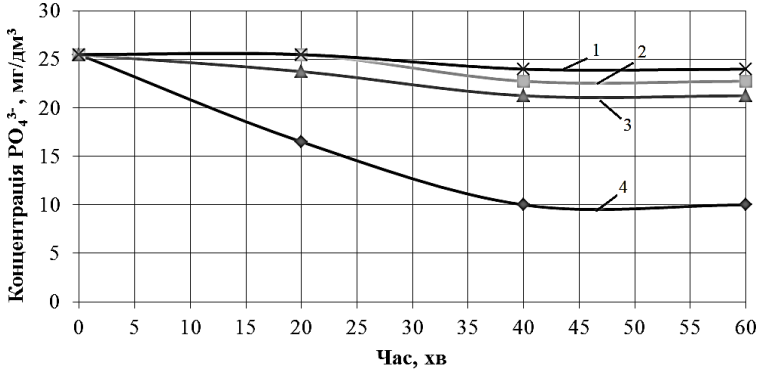
1 – прийом стічних вод на очисні споруди; 2 – скид в річку Дніпро  
 Рисунок 12.29 – Динаміка зміни концентрації хлоридів у вихідних та очищених рідких відходах у 2018 році

Аналіз даних рисунку 12.29 свідчить про те, що концентрація хлоридів у вихідних рідких відходах знаходиться в межах від 149,9 до 97,1 мг/дм<sup>3</sup>, а в очищених – від 90,4 до 77,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Дослідження комплексної переробки рідких фосфоровмісних відходів проводили наступним чином. Реактори-адсорбери об'ємом 1 дм<sup>3</sup> заповнювали стічною водою, відібраної з приймальної камери лівобережних очисних споруд міста Кам'янського, концентрація фосфатів у якій становила 25,5 мг/дм<sup>3</sup>, сульфатів 72,5 мг/дм<sup>3</sup>, хлоридів 250 мг/дм<sup>3</sup>. Також відібрали по 2 г сорбенту: торфу, активованого вугілля, деревинної стружки, адсорбенту на основі кукурудзяних качанів. Стічну воду з сорбентами витримували протягом 40 хвилин. Доза адсорбентів становила 2 г/дм<sup>3</sup>. Потім фотометричним методом визначили концентрацію фосфатів та сульфатів у кожній пробі після контактування сорбенту зі стічною водою через 20 та 40 хвилин. Титриметричним методом контролювали вміст хлоридів у очищеній воді після обробки торфом, активованим вугіллям, деревинною стружкою, адсорбентом на основі кукурудзяних качанів [27].

Після виявлення найбільш ефективного адсорбенту з наведених вище, наступні експериментальні дослідження проводили при збільшенні його дози до 4 та 6 г/дм<sup>3</sup>.

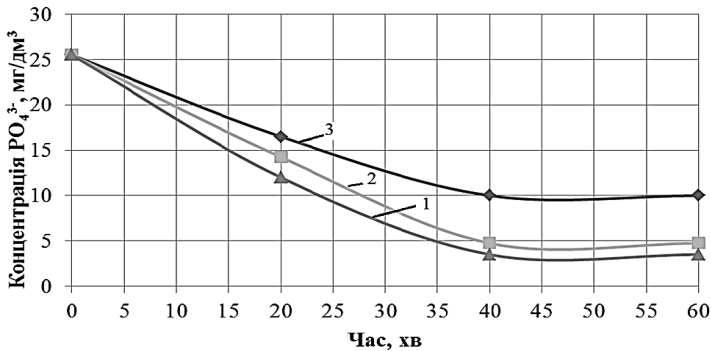
Одержано залежність концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup>, зображений на рис. 12.30 [27].



1 – торф; 2 – активоване вугілля; 3 – природний адсорбент на основі кукурудзяних качанів; 4 – деревинна стружка

Рисунок 12.30 – Залежність концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм<sup>3</sup>

Найефективнішим адсорбентом виявився торф, при використанні якого концентрація фосфатів знизилася з 25,5 мг/дм<sup>3</sup> до 10 мг/дм<sup>3</sup> після 40 хвилин адсорбційної очистки. Проте, досягнення ГДК фосфатів (3,5 мг/дм<sup>3</sup>) не відбулося. Тому наступні експериментальні дослідження проводилися зі збільшенням дози торфу до 4 г/дм<sup>3</sup> та 6 г/дм<sup>3</sup> [27]. Результати експерименту зображені на рис. 12.31 [27].



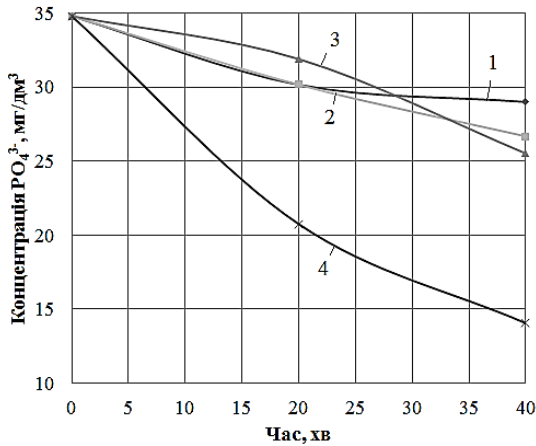
1 – 6 г/дм<sup>3</sup>; 2 – 4 г/дм<sup>3</sup>; 3 – 2 г/дм<sup>3</sup>

Рисунок 12.31 – Графік залежності концентрації фосфатів від часу та дози торфу

Після підвищення дози торфу до  $4 \text{ г/дм}^3$  концентрація фосфатів знизилася до  $4,75 \text{ мг/дм}^3$  після 40 хв очистки. При дозі  $6 \text{ г/дм}^3$  концентрація фосфатів зменшилась до показника  $3,5 \text{ мг/дм}^3$ , що відповідає ГДК України [27].

На наступному етапі досліджували ефективність адсорбційної переробки міських рідких відходів з підвищеним вмістом фосфатів  $34,8 \text{ мг/дм}^3$ . У якості сорбентів використовували торф, соняшникове лушпиння, природну та активовану горіхову шкарлупу. Доза адсорбентів становила  $6 \text{ мг/дм}^3$ , час контактування 40 хвилин. У воді після очищення визначали вмістом фосфатів.

Подальші дослідження проводили з рідкими відходами з підвищеними вмістом фосфатів  $34,8 \text{ мг/дм}^3$ . За мету ставилось порівняння торфу з іншими природними сорбентами дозою  $6 \text{ г/дм}^3$ . На рис. 12.32 зображено залежність концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів  $6 \text{ г/дм}^3$  [23].

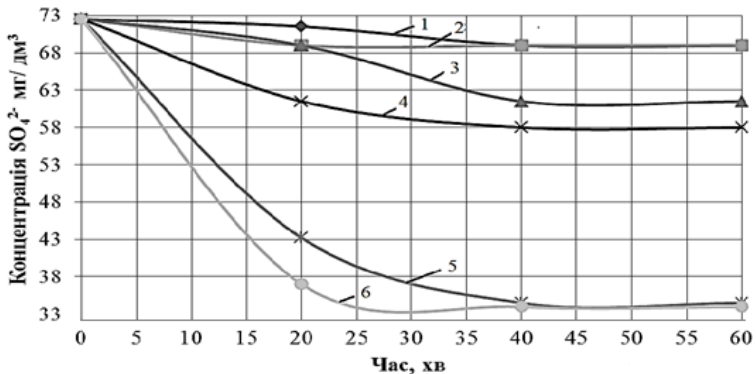


1 – природна подрібнена горіхова шкарлупа; 2 – лушпиння соняшника;  
3 – активований сорбент на основі горіхової шкарлупи; 4 – торф  
Рисунок 12.32 – Залежність концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів  $6 \text{ г/дм}^3$

Встановлено, що ступінь вилучення фосфатів за 40 хвилин адсорбції при використанні природної подрібненої горіхової шкарлупи становить  $29 \text{ мг/дм}^3$ , лушпиння соняшника –  $26,7 \text{ мг/дм}^3$ , активованого сорбенту на основі горіхової шкарлупи –  $25,5 \text{ мг/дм}^3$ , торфу –  $14,05 \text{ мг/дм}^3$  [23].

Результати досліджень показали, що торф залишається найнефективнішим сорбентом порівняно з іншими для очистки стічних вод від фосфатів.

Вміст сульфатів знаходили за допомогою побудованого калібрувального графіку визначили концентрації сульфатів для кожного з адсорбентів. Одержані результати дослідження зображені на рис. 12.33 [27].

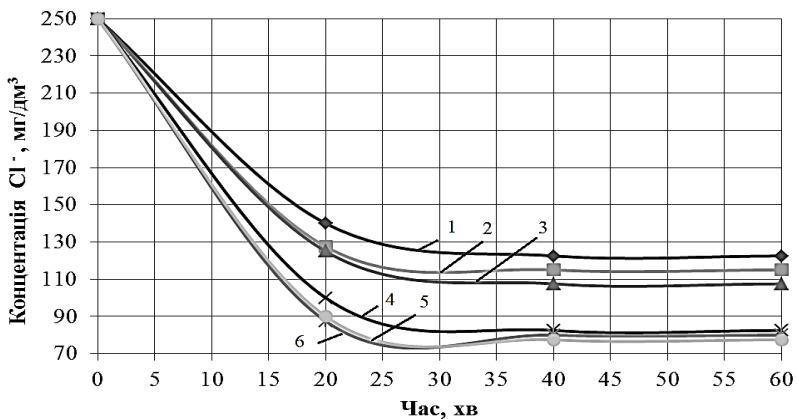


1 – торф 4 г/дм<sup>3</sup>; 2 – торф 6 г/дм<sup>3</sup>; 3 – торф 2 г/дм<sup>3</sup>; 4 – природний адсорбент на основі кукурудзяних качанів 2 г/дм<sup>3</sup>; 5 – активоване вугілля 2 г/дм<sup>3</sup>; 6 – деревинна стружка 2 г/дм<sup>3</sup>

Рисунок 12.33 – Залежність концентрації сульфатів від часу та дози адсорбентів

За графіком бачимо, що при використанні активованого вугілля та деревинної стружки у кількості 2 г/дм<sup>3</sup> за 40 хв процесу відбувається вилучення сульфатів зі стічної води з 72,5 до 34,5 мг/дм<sup>3</sup> [27].

За методикою визначали концентрації хлор-іонів від часу та дози адсорбентів. Результати експерименту зображені на рис. 12.34 [27].

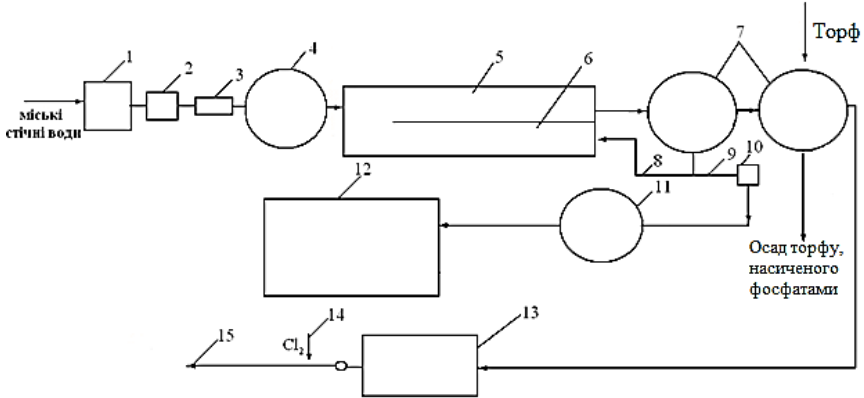


1 – природний адсорбент на основі кукурудзяних качанів 2 г/дм<sup>3</sup>; 2 – деревинна стружка 2 г/дм<sup>3</sup>; 3 – торф 2 г/дм<sup>3</sup>; 4 – торф 4 г/дм<sup>3</sup>; 5 – торф 6 г/дм<sup>3</sup>; 6 – активоване вугілля 2 г/дм<sup>3</sup>

Рисунок 12.34 – Залежність концентрації іонів хлору від часу та дози адсорбенту

Видно, що при добавці торфу наважкою 6 г/дм<sup>3</sup> відбувається найефективніше очищення стічної води від хлоридів з 250 мг/дм<sup>3</sup> до показника 77,5 мг/дм<sup>3</sup> за 40 хвилин адсорбції.

На підставі експериментальних досліджень для промислового впровадження рекомендовано використовувати торф у якості адсорбенту для переробки рідких фосфоровмісних відходів. Удосконалено технологічну схему адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів, що представлена на рис. 12.35.



- 1 – приймальна камера; 2 – ґрати; 3 – горизонтальні пісколовки;  
 4 – первинний радіальний відстійник; 5 – аеротенк; 6 – регенератор;  
 7 – вторинні відстійники; 8 – зворотний активний мул; 9 – надлишковий активний мул; 10 – мулова камера; 11 – мулоущільнювач; 12 – мулові майданчики; 13 – біологічні ставки; 14 – хлорна вода; 15 – очищені стічні води в ріку Дніпро

Рисунок 12.35 – Технологічна схема переробки рідких фосфоровмісних відходів лівого берега міста Кам’янського

Господарсько-побутові стічні води житлового масиву лівого берега міста Кам’янського та промислові стічні води (птахофабрики) по трубопроводам подаються до приймальної камери 1. У приймальній камері стічні води змішуються і гасяться швидкості потоків. З приймальної камери 1 стоки по прямокутним каналам підводяться до ґрат 2. Будинок ґрат призначений для здійснення механічного очищення стічних вод, тобто для видалення зі стоків забруднень мінерального та органічного походження, що знаходяться в них, і частково зважених речовин, шляхом затримки їх на ґратах.

З будинку ґрат стічна вода по залізобетонним каналам надходить у розподільчу камеру горизонтальних пісколовок 3, що забезпечують видалення зі стічної рідини піску й інших мінеральних домішок зі фракцією більш 0,25 мм. Після пісколовок стічна вода через водовимірювальний лоток надходить на розподільну чашу первинного відстійника 4, в якому грубодисперсні суміші і органічні речовини відстоюються 1–2 години, а леткі речовини затримуються у

жирозбірнику. Суміш сирого осаду з первинного відстійника потрапляє на мулові майданчики 12.

Стічні води, що пройшли механічне очищення, надходять у аеротенк 5, де піддаються повному біологічному очищенню в результаті життєдіяльності комплексу мікроорганізмів, що називають активним мулом. У аеротенку 5 відбувається окислення і мінералізація органічних речовин, що містяться у стічних водах. Для забезпечення нормальної життєдіяльності мікроорганізмів та перемішування, а саме утримання активного мулу і стічної води у завислому стані, в аеротенк подають повітря з компресорної. Після біологічного очищення у аеротенку 5 мулова суміш направляється по трубопроводу для відстоювання у вторинні радіальні відстійники 7. На лівобережних очисних спорудах міста Кам'янського працює тільки один вторинний відстійник. Активний мул, що осів на дно першого вторинного відстійника, відділяється самопливом під гідравлічним тиском при допомозі мулососа в мулову камеру 10, з якої по трубопроводу направляється в резервуар активного мулу, з якого насосом перекачується до регенератора 6, де відбувається відновлення активності зворотного активного мулу (8) після його знаходження у вторинному відстійнику 7. А надлишковий активний мул з мулового резервуару 9 направляють до мулоуцільнювача 11, а потім до мулового майданчика 12. Після першого вторинного відстійника стічні води надходять до другого відстійника, де води очищаються при додаванні природного адсорбенту – торфу у кількості 6 г/дм<sup>3</sup> та часі контактування 40 хвилин. Осад торфу, що насичений фосфатами можна використовувати у якості сировини для одержання нових видів органо- та біомінеральних добрив [27]. Після вторинного відстійника 7 стічні води надходять на біологічні ставки 13 з природною аерацією для доочищення. Стічні води, що пройшли каскад біологічних ставків, потрапляють у скидний колектор, де вони обробляються хлорною водою 14. Очищені стічні води 15 скидаються у річку Дніпро.

## 12.7 Література

1. Мухлєнов И.П. Общая химическая технология / И.П. Мухлєнов, Д.А. Кузнецов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина. – М.: Высшая школа, 1964. – 930 с.
2. Столяров Б.В. Практическая газовая и жидкостная хроматография: учеб. пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.
3. Дрожалина Н.Д. Углеродные молекулярные сита на основе торфа // Н.Д. Дрожалина. – М.: Наука и техника, 1984. – 150 с.
4. Далимова Г.Н. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными // Г.Н. Далимова, П.Ю. Штырлов, М.Р. Якубова / Химия природных соединений. – 1998. – № 3. – С. 362–363.
5. Беляев Е.Ю. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Е.Ю. Беляев, Л.Е. Беляева / Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С. 755–761.



6. Беляев Е.Ю. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды // Е.Ю. Беляев, Л.Е. Беляева / Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – №8. – С. 763–772.

7. Никифорова Т.Е. Сорбция ионов  $\text{Cu}$  (II) соевым шротом, модифицированным монохлоридом натрия // Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов / Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 2. – С. 428–433.

8. Безденежных Л.А. Новые адсорбенты из растительных отходов для адсорбционной очистки растительных масел // Л.А. Безденежных, Т.Н. Алексева, В.С. Шалугин / Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. – Вип. № 5. (46). – 2007. – С. 122–125.

9. Петрус Р. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях / Р. Петрус, М. Мальований, Г. Сакалова, В. Бунько // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2012. – Вип. 171(1). – С. 139–144.

10. Лыгина Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Коннохова. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – 2009. – 120 с.

11. Корисні копалини України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://uaminerals.wordpress.com>.

12. Все слова имеют смысл [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://vseslova.com.ua/word/u>.

13. Біопаливо та котли України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://bio.ukrbio.com/ua/articles/1594/>.

14. Відомості про торф [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://ukrtorf.com.ua/?page\\_id=82](http://ukrtorf.com.ua/?page_id=82).

15. Запольский А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник / А.К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.

16. Иванченко А. В. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів / А.В. Иванченко, Д.В. Пінчук, Д.О. Єлатонцев // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2017. – № 6. – С. 15–20.

17. МВВ № 081/12-0005-01. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом. Київ, 2001. – 11 с.

18. Иванченко А.В. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотажі / А.В. Иванченко, Д.О. Єлатонцев, М.Д. Волошин, О.О. Дупенко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – №1(45). – С.158–163.

19. Єлатонцев Д.О. Шляхи утилізації шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод / Д.О. Єлатонцев, А.В. Иванченко // Тези Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – С. 200.

20. Громыко Н.В. Применение подсолнечной лузги в качестве сорбента для очистки природных вод от ионов тяжелых металлов // Н.В. Громыко /Иновационная наука. – 2016. – № 1. – С. 41–42.

21. Яшин С.О. Технология и свойства модифицированных фосфогипсом битумоминеральных композиций: автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук: 05. 23. 05. Иваново. – 2017. – 20 с.

22. Іванченко А.В. Застосування кислотно-активованого цеоліту в технології очищення стічних вод від нітратів// А.В. Іванченко, В.І. Карлаш, Д.О. Єлатонцев, А.С. Данельська // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 5. – С. 13–17.

23. Іванченко А.В. Дослідження процесу вилучення фенолів, фосфатів та нітратів зі стічних вод / А.В. Іванченко, О.В. Назаренко, Д.О. Єлатонцев, К.Є. Хавікова, К.О. Шутовська / Збірник тез Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні» (21–22 грудня 2018 р., м. Влоцлавек, Республіка Польща). – С. 121–125.

24. Іванченко А.В. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини // А.В. Іванченко, К.Є. Хавікова//Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2019. – № 2. – С. 27–34.

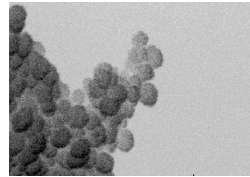
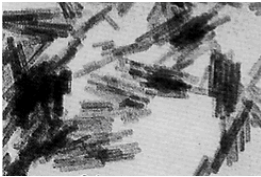
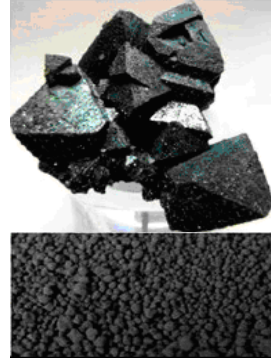
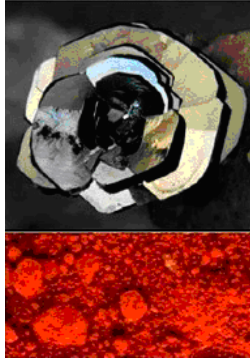
25. Кагасов В.М. Очистка сточных вод коксохимических предприятий / В.М. Кагасов, Е.К. Дербышева. – Екатеринбург: Полиграфист, 2003. – 189 с.

26. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства // Л.Д Глузман, И.И. Эдельман. – М.: Металлургия, 1968. – 212 с.

27. Іванченко А.В. Дослідження технології адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів // А.В. Іванченко, О.В. Назаренко, Д.О. Єлатонцев, Є.В. Гарнага // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. (технічні науки). – 2018. – Том 29 (68) № 5. – С. 150–154.

## ДОДАТКИ

### Додаток 1 Колірна гама ферумоксидних пігментів

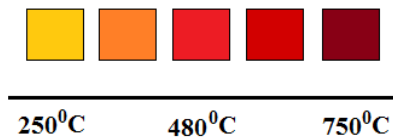


Гетит  
Формула –  $\text{FeO}(\text{OH})$   
Колір – жовтий,  
відтінки коричневого  
Твердість – 5,0–5,5  
Густина – 3,3–4,3 г/см<sup>3</sup>  
Сигнолія – ромбічна

Гематит  
Формула –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Колір – коричнево-  
червоний  
Твердість – 5,5–6,5  
Густина – 4,9–5,3 г/см<sup>3</sup>  
Сигнолія – тригональна

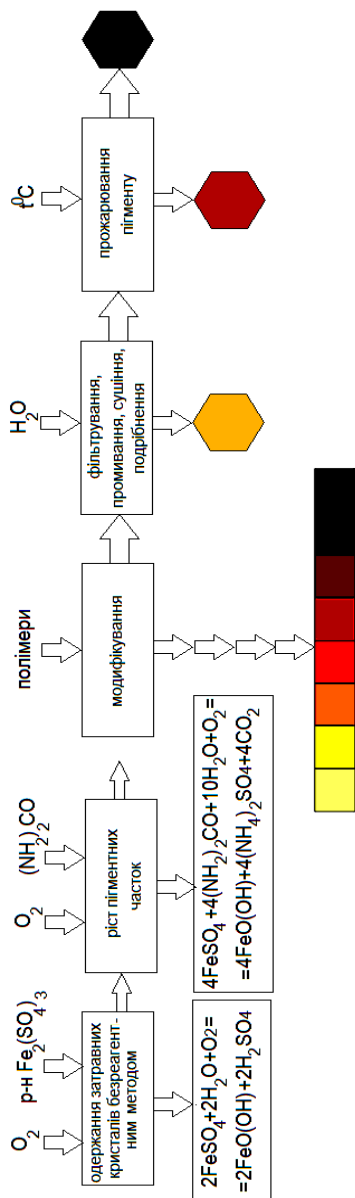
Магнетит  
Формула –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
Колір – залізно-чорний  
Твердість – 5,5–6,0  
Густина – 4,9–5,2 г/см<sup>3</sup>  
Сигнолія – кубічна

### Додаток 2 Колірна лінія червоних ферумоксидних пігментів у залежності від температури прожарювання



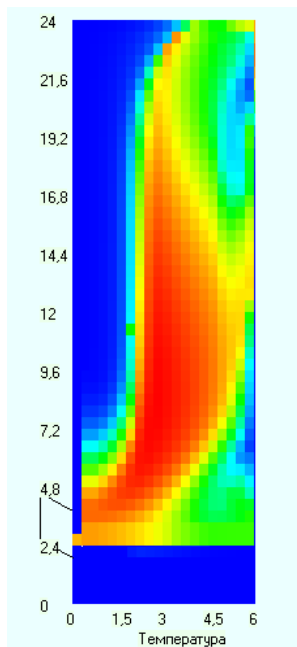
### Додаток 3

Схема синтезу жовтих ферумоксидних пігментів з подальшим одержанням червоних і чорних пігментів



### Додаток 4

Розраховане поле інтенсивності реакції окиснення палива



# Додаток 5

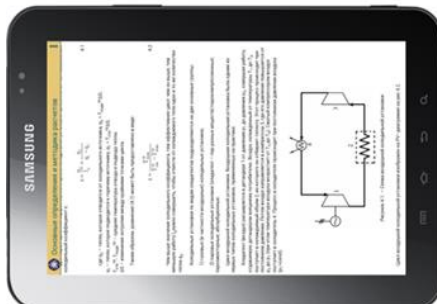
## Основні модулі електронного підручника



**теоретичні питання**



**прикладні задачі**



**текст**



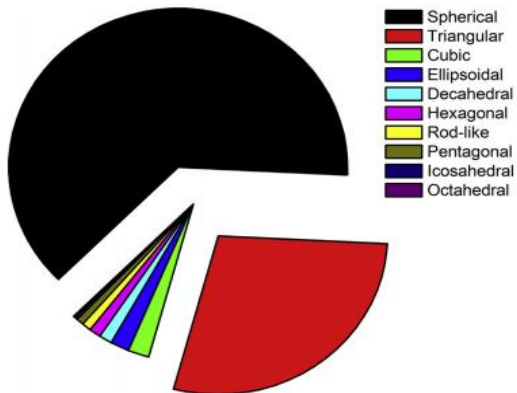
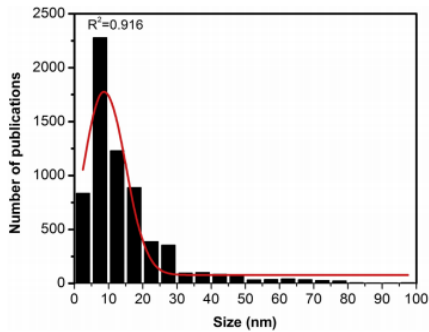
**зміст**



Додаток 6  
Офлюсовані локальні спеки із залишковим Карбоном

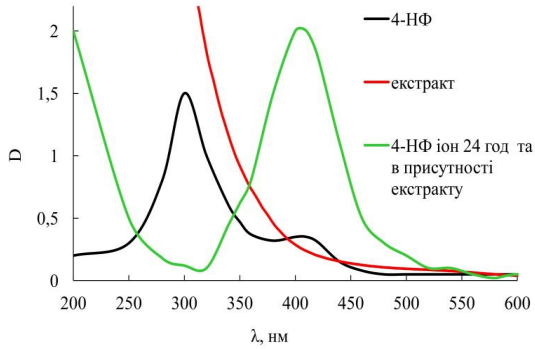


Додаток 7  
Кількість опублікованих документів, що описують розмір НЧ Ag

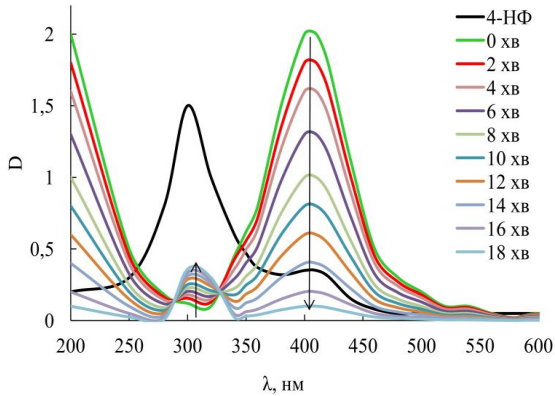


## Додаток 8

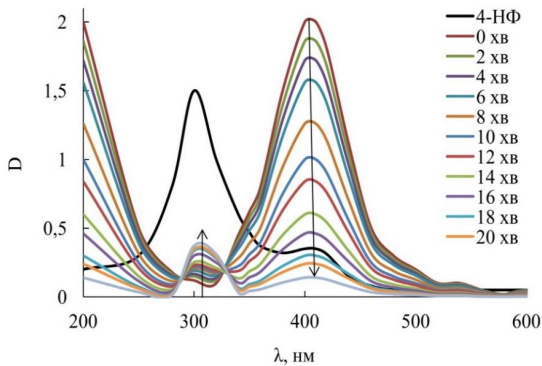
### Спектри поглинання відновлення 4-нітрофенолу в присутності одержаних наноматеріалів



а – без введення НЧ/екстракту та в присутності екстракту

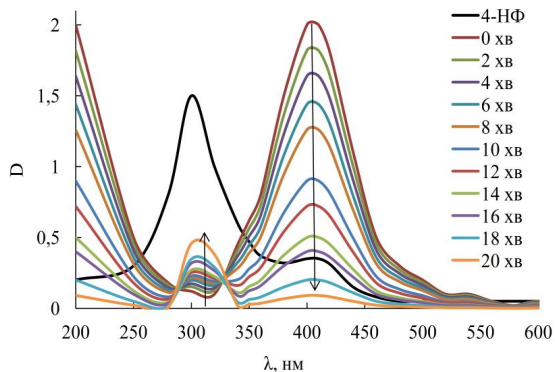


б – монометалічні НЧ  $\text{Ag}^0$



в – монометалічні НЧ  $\text{Au}^0$



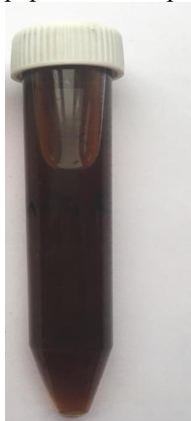


г – біметалічний сплав НЧ Ag/Au

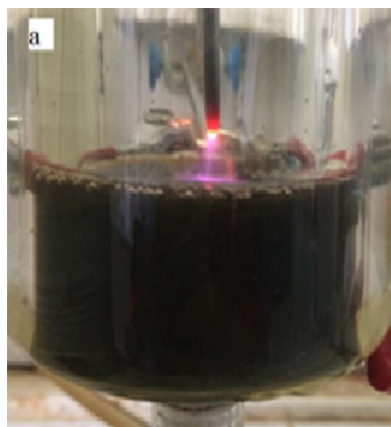
### Додаток 9

#### Дисперсний розчин наночастинок срібла

Дисперсний розчин наночастинок срібла, одержаний хімічним синтезом при використанні плазмохімічно одержаного екстракту відходів переробки винограду

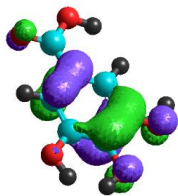


Формування наночастинок срібл в реакторі під дією розряду контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (стабілізатор альгінат натрію)

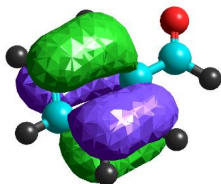


Додаток 10

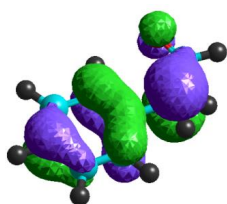
Орбітальний розподіл ВЗМО досліджених молекул у газовій фазі



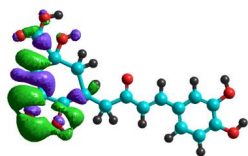
3,4,5-  
триоксibenзойна  
кислота (галова  
кислота) (1)



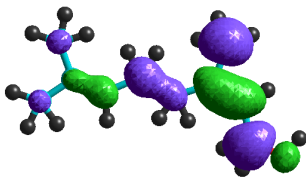
Бензальдегід (2)



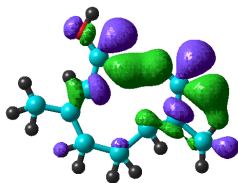
2-фенілацетаальдегід (3)



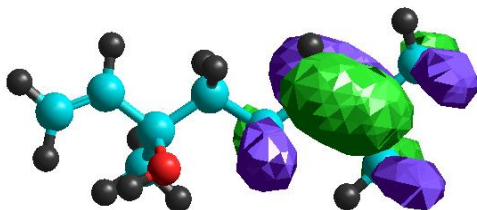
Хлорогенова кислота  
(4)



(Z)-3,7-диметил-2,6-  
октадієн-1-ол (нерол) (5)



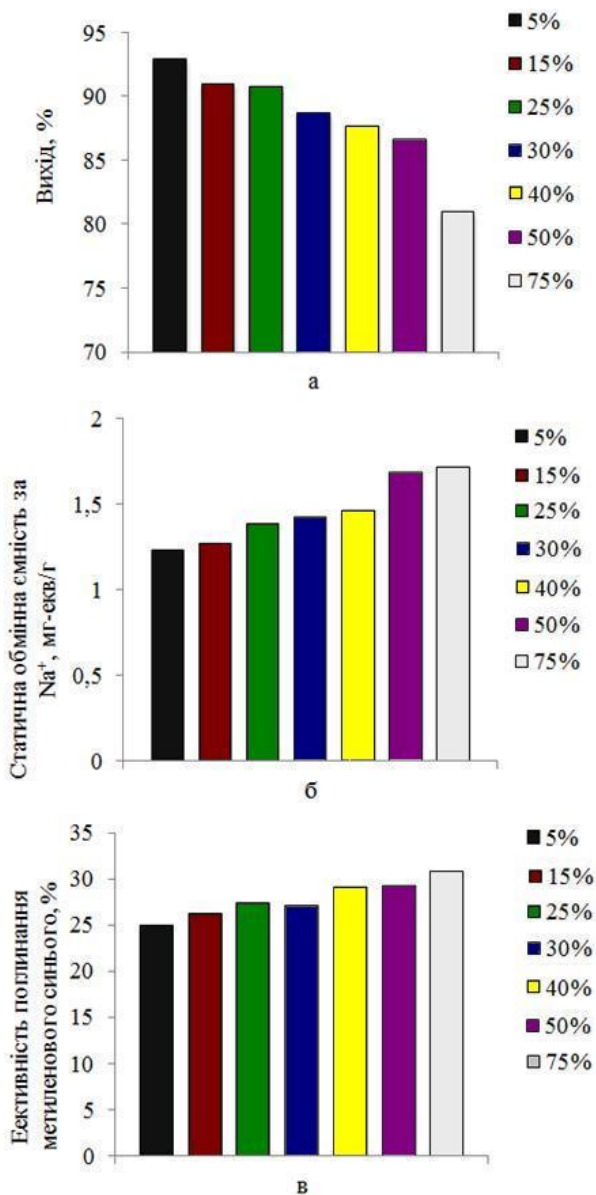
(2E)-3,7-диметил-2,6-  
октадієн-1-ол (гераніол)  
(6)



3,7-диметилокта-1,6-дієн-3-ол (ліналоол) (7)

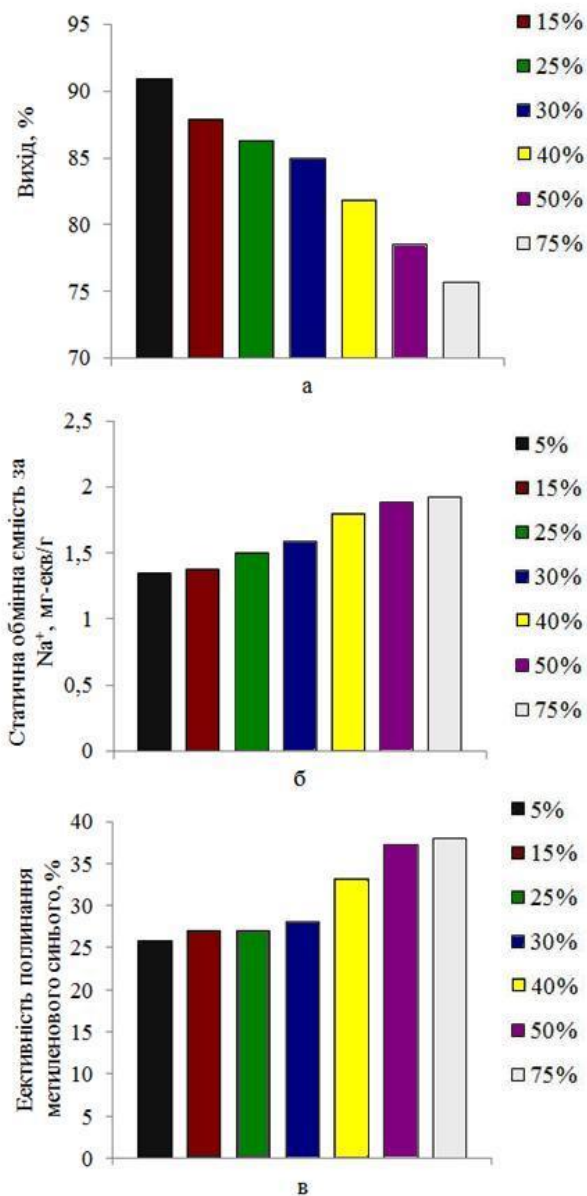
Додаток 11

Вплив концентрації  $H_3PO_4$  (за тривалості модифікуванн 60 хв) на властивість біосорбентів: а – вихід, %; б – статична обмінна ємність за  $Na^+$ , мг-екв/г; в – ефективність поглинання метиленового синього, %



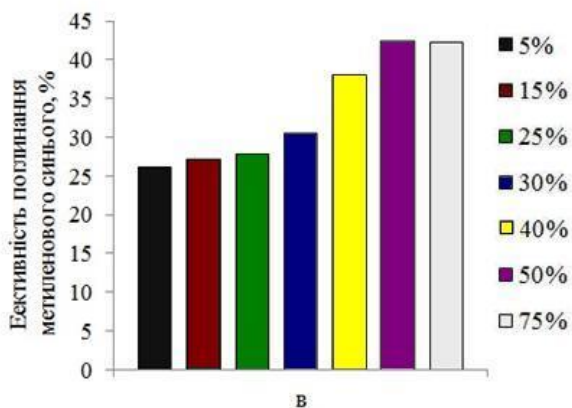
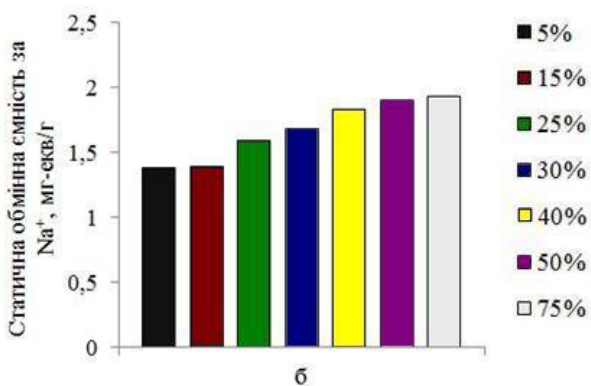
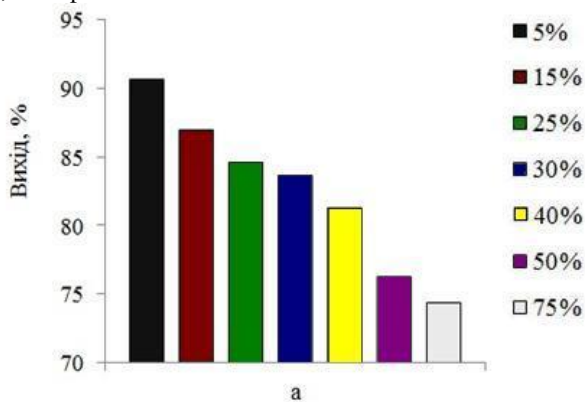
Додаток 12

Вплив концентрації  $H_3PO_4$  (за тривалості оброблення 120 хв) на властивість лігноцелюлозних сорбентів: а – вихід, %; б – статична обмінна ємність за  $Na^+$ , мг-екв/г; в – ефективність поглинання метиленового синього, %



Додаток 13

Вплив концентрації  $H_3PO_4$  (за тривалості оброблення 180 хв) на властивість лігноцелюлозних сорбентів: а – вихід, %; б – статична обмінна ємність за  $Na^+$ , мг-екв/г; в – ефективність поглинання метиленового синього, %



*Наукове видання*

**ВАСИЛЕНКО** Інна Анатоліївна  
**ЧУПРИНОВ** Євген Валерійович  
**ІВАНЧЕНКО** Анна Володимирівна  
**СКИБА** Маргарита Іванівна  
**ВОРОБІЙОВА** Вікторія Іванівна  
**ГАЛИШ** Віта Василівна

## **ЗЕЛЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ У ПРОМИСЛОВОСТІ**

*Монографія*

Формат 60x84/16. Умовн. друк. арк. 21,27  
Тираж 300 пр. Зам № 2062.

Видано та віддруковано в ТОВ «Акцент ПП»  
вул. Ларіонова, 145, м. Дніпропетровськ, 49052  
тел. (056) 794-61-04(05)

*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 4766 від 04.09.2014.*