

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ, БІОЛОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 620.3.1970

ОЛЬХОВ Г.Р., ст. преподаватель
КОЗЛОВСКАЯ Л.С., ассистент

Днепродзержинский государственный технический университет

О МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Введение. Нефтегазопромысловое оборудование работает в сложных условиях циклических механических нагрузок и коррозионно-агрессивной среды. При циклическом изгибе в поверхностных слоях металла возникают значительные циклические деформации и напряжения, превышающие его предел текучести и способствующие интенсивному развитию коррозионно-усталостных процессов. Согласно современным представлениям о механизме коррозионно-усталостного разрушения это явление обусловлено возникновением и развитием трещин, тесно связанных с плоскостями скольжения и сцепления в металле. На работоспособность нефтегазопромыслового оборудования, наряду с механическим, существенное влияние оказывает коррозионный фактор. В настоящее время установлено, что одной из главных причин коррозионного разрушения металлов является наводороживание, приводящее к охрупчиванию и коррозионному растрескиванию. Это явление называют статической водородной усталостью или – при наводороживании в сероводородной среде – сульфидным растрескиванием. Существует несколько теорий, по-разному объясняющих катализирующее влияние сероводорода на процесс наводороживания металла.

Постановка задачи. Основная проблема и сложность данных исследований состоит в том, что за время между коррозионными и механическими испытаниями происходит изменение свойств материала, неконтролируемое от образца к образцу. По этой причине данные методы характеризуются низкой стабильностью результатов. В последнее время для оценки эффективности ингибиторов коррозионного растрескивания применяют метод постоянной низкой скорости деформирования образцов непосредственно в коррозионной среде. Обоснованность данного метода подтверждается тем, что при эксплуатации и всех типах испытаний на растрескивание субкритический рост трещины происходит в условиях медленной динамической деформации в ее вершине. При этом скорость деформации зависит от уровня начальных напряжений и предела текучести материала.

Целью данной работы являлся анализ применимости изложенных ниже теорий к процессам коррозионного растрескивания конструкционных материалов технологического оборудования нефтедобывающих предприятий.

Результаты работы. Основным является предположение о том, что в присутствии сероводорода замедленной становится стадия рекомбинации атомов водорода. Считается также, что в случае разряда молекул сероводорода возрастает поверхностная концентрация атомов водорода. Водородное охрупчивание в условиях механических нагрузок приводит к снижению длительной прочности металла.

Доказано, что сталь теряет пластичность при содержании водорода 7-12 см³ на 100 г металла. Как известно, в процессе коррозии с водородной деполяризацией часть атомов восстановившегося водорода проникает вглубь металла, где накапливается преимущественно в дислокациях, стимулируя растягивающие напряжения. Кроме того,

возможно локальное, без образования фаз, формирование связей металл – водород гидридного типа, вызывающее согласованные групповые смещения атомов металла из узлов решетки и соответствующее ослабление сил сцепления. Таким образом, микромеханизм начального этапа разрушения металлов под воздействием поглощенного водорода состоит в следующем. Водород, накапливающийся в головных дислокациях, вызывает в них локальное уменьшение межплоскостного сцепления. Это ведет к увеличению силы взаимного притяжения дислокаций. В итоге равновесие нарушается и происходит подвижка – микропластическая деформация. Этот процесс завершается зарождением микротрещины, начальный рост которой обусловлен сваливанием в нее ближайших дислокаций.

Мелкая трещина для своего роста должна больше потреблять поверхностной энергии, чем производить свободной энергии вследствие релаксации напряжений. Эти условия невыгодны для роста трещины [1]. Однако, если исходная трещина достаточно велика, картина изменяется на противоположную: с ростом размеров величина освобожденной энергии увеличивается быстрее, т.к. она зависит от квадрата длины трещины. Получается, что, если длина трещины превышает некоторую “критическую длину Гриффитса”, трещина производит больше энергии, чем потребляет. Тогда она может с громадной скоростью рвануться вперед, и процесс этот будет подобен взрыву. Для каждой величины напряжения в данном материале существует своя критическая длина трещины Гриффитса [2]. Для теоретически максимальной величины напряжения (теоретической прочности) критическая длина бесконечно мала, для материала, свободного от напряжений, она бесконечно велика. Установлено, что в реальных условиях практическая длина трещины Гриффитса составляет 1 микрон.

Одновременное действие циклических растягивающих нагрузок и анодного растворения металла у основания трещины приводит к дальнейшему распространению транскристаллитной трещины в глубь металла с уменьшением полезной площади его поперечного сечения. После достижения трещиной длины трещины Гриффитса дальнейший ее рост под воздействием внешних нагрузок становится самопроизвольным. Конечным результатом этого процесса является локальная потеря прочности и хрупкое разрушение металла. Склонность металла к разрушению вследствие статической водородной усталости (СВУ) тем больше, чем выше его прочность. Длительная прочность стали при наводороживании характеризуется кривой статической усталости (рис.1).

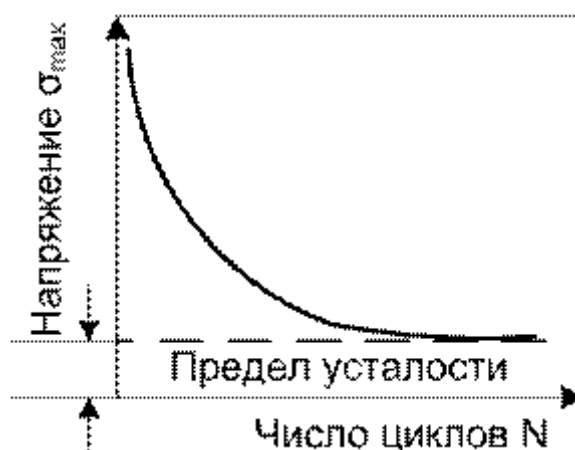


Рисунок 1 – Кривая статической усталости

На восходящем участке происходит разрушение вследствие СВУ, нисходящий участок соответствует пределу длительной прочности – максимальному напряжению,

ниже которого разрушение не наступает. Сталь по мере увеличения прочности становится более чувствительной к СВУ, т.е. разность между пределом прочности и пределом длительной прочности увеличивается. Вследствие этого высокопрочные стали иногда оказываются непригодными для использования в сероводородсодержащих средах. В настоящее время существуют две альтернативные точки зрения на механизм протекания электрохимических процессов в вершине трещины. Согласно первой – деформационно-пленочной – в вершине с аномально высокой скоростью протекают как анодные, так и катодные процессы, что связано с деформационным ослаблением или даже разрушением защитных пассивационных пленок и возникновением новых анодных участков. Согласно второй анодные и катодные процессы в трещине пространственно разделены, и у вершины ее функционирует гальванический элемент, анодом которого становится собственно вершина трещины. В вершине активно протекает процесс анодного растворения металла, а катодные процессы переносятся на близлежащие берега трещины. При этом под влиянием деформационных разрушений пленок, образования свежих поверхностей, наводороживания, упругих и пластических деформаций происходит существенный сдвиг потенциала металла в отрицательную сторону. Данная концепция предложена Эвансом. Считается, что она точнее отражает и объясняет процессы, протекающие в ходе роста коррозионно-усталостных трещин. И для такого вывода имеются определенные основания. Действительно, в трещинах коррозионного растрескивания реализуются важнейшие предпосылки формирования короткозамкнутых гальванических элементов: деформационная и водородная активация вершины трещины (анода) и ее прямой контакт через металл с неактивированными берегами, т.е. короткое замыкание. В сочетании с малой поляризуемостью катода это приводит к высокой скорости коррозии и, соответственно, роста трещины.

В результате, согласно предложенной теории коррозионная составляющая развития трещины является результатом работы множества микрогальванических элементов внутри нее. Тем не менее, отдельные положения деформационно-пленочной теории вполне согласуются с концепцией микрогальванических элементов. Поэтому она также имеет право на существование. Тем более, что совместное воздействие механических напряжений и среды могут как локализовывать и ускорять коррозию металла в трещине путем локального анодного растворения ее вершины, так и делокализовывать коррозию, затуплять трещину, снижать интенсивность напряжений и тормозить развитие трещины.

Одним из наиболее эффективных способов повышения надежности нефтегазового промышленного оборудования является применение ингибиторов коррозии, в т.ч. ингибиторов наводороживания [3]. Механизм действия ингибиторов коррозионного растрескивания не отличается от механизма действия обычных ингибиторов коррозии: он может быть как пленочным, так и блокировочным. Они оказывают положительное влияние на механические свойства металла косвенным путем, в основном препятствуя наводороживанию. Катодные ингибиторы могут препятствовать протеканию катодного процесса микрогальванического элемента, результатом которого является выделение водорода. Ингибиторы пленочного типа, например азотсодержащие органические соединения (ингибитор КОР-1), создают хемосорбированную пленку на поверхности металла. При этом неподеленные электронные пары атомов азота взаимодействуют с вакантными орбиталями поверхностных атомов железа по донорно-акцепторному механизму. Защитную способность ингибиторов коррозионного растрескивания определяют различными способами. Например, путем сравнения времени до растрескивания при постоянной деформации изгиба или растяжения образцов в коррозионной среде в присутствии и в отсутствие ингибитора. В качестве критерия оценки коррозионно-

механической стойкости материала принимают относительное удлинение (δ , %) и относительное сужение (φ , %). Степень охрупчивания определяют по формуле

$$C = [(C_{исх} - C_{кон.}) / C_{исх}] \cdot 100\%,$$

где C – относительное изменение изучаемой характеристики, %;

$C_{исх}$ и $C_{кон.}$ – значение характеристики до и после коррозионных испытаний.

Выводы.

1. В трещинах коррозионного растрескивания реализуются важнейшие предпосылки формирования короткозамкнутых гальванических элементов: деформационная и водородная активация вершины трещины (анода) и ее прямой контакт через металл с неактивированными берегами, т.е. короткое замыкание, что приводит к высокой скорости коррозии и, соответственно, роста трещины.

2. Одним из наиболее эффективных способов повышения надежности нефтегазового промышленного оборудования является применение ингибиторов коррозии, в т.ч. ингибиторов наводороживания, водородной усталости и сульфидного растрескивания (для H_2S – содержащих сред) [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1974.
2. Партон В.З., Морозов Е.М. Механика упруго-пластического разрушения. – М.: Наука, 1974.
3. Карвацкий Л.М., Коваль В.П. Влияние марганца на сульфидное растрескивание сталей. – Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1978, № 5. – С.25-26.
4. Tolstykh V.F., Olkhov G.R., Kozlovskaya L.S. The inhibitors of corrosion as a factor of ecological safety in industry// 15th International Congress of Chemical and Process Engineering "CHISA'2002". – Praha (Czech Republic). – 2002. – P.53-64.

УДК 541.138

ТКАЛЕНКО Д.О., *д.х.н., професор
ПРОЦЕНКО О.В, к.х.н., доцент
РУПП В.В., * аспірант
ВИШНЕВСЬКА Ю.П. *, аспірант

Дніпродзержинський державний технічний університет
*Національний технічний університет України „КПІ»

ПОЛЯРОГРАФІЧНІ РІВНЯННЯ ДЛЯ АНАЛІЗУ ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОГРАМ ОБОРІТНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ

Вступ. Електродні процеси у іонних розплавах мають свої особливості, які обумовлені, в першу чергу, тим, що вони проходять при високих температурах. З ростом температури, як відомо, у більшій мірі збільшується швидкість хімічних та електрохімічних процесів у порівнянні зі швидкостями транспортних стадій (дифузії, електроміграції). Результатом цього є те, що необоротні при кімнатних температурах процеси при підвищенні температури можуть ставати оборотними. Дійсно, вже давно показано, що більшість електрохімічних процесів у іонних розплавах є оборотними, тобто їх швидкість визначається транспортними стадіями [1]. Це дає змогу дещо спростити дослідження механізму і кінетики електродних процесів у іонних розплавах, зокрема,

спростити аналіз хроновольтамперограм (потенціодинамічних поляризаційних кривих) високотемпературних процесів. Це планується продемонструвати у даній роботі.

Постановка задачі. Хроновольтамперометричний метод дослідження електродних процесів на цей час є найбільш розповсюдженим методом. Теоретичні основи хроновольтамперометрії були розроблені в основному Нікольсоном і Шейном [2]. Так, з використанням рівняння другого закону лінійної дифузії Фіка для оборотного процесу



де Ox і Red – відповідно окислена та відновлена форми учасників електродного процесу, ними було отримано інтегральне рівняння для визначення залежності функції струму $\chi(z)$ від at у вигляді

$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\alpha t - z}} = \frac{1}{1 + \gamma \theta e^{-\alpha t}}, \quad (2)$$

в якому z – змінна величина, $\alpha = nFV / RT$ – приведена швидкість зміни потенціалу, t – час і, відповідно, at – безрозмірне значення потенціалу у момент часу t ,

$\theta = \exp\left(\frac{nF(E_i - E^0)}{RT}\right)$, V – швидкість зміни потенціалу, F – число Фарадея, n – кількість

електронів, що приймають участь у електродному процесі, R – газова стала, T – абсолютна температура, E_i – початковий потенціал, E^0 – стандартний потенціал, $\gamma = \sqrt{D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}}}$, D_{Ox} і D_{Red} – коефіцієнти дифузії відповідно окисленої та відновленої форм речовини. Розв'язок рівняння (2) дає потік катодного деполяризатора (речовини Ox) до поверхні електрода, а, отже, і величину катодного струму. При аналізі рівняння (2) Нікольсон і Шейн застосували чисельний метод і таким чином отримали основні співвідношення між параметрами електродного процесу і характерними точками хроновольтамперограми для процесу (1). Так, зокрема, ними було виведено співвідношення

$$E_p = E_{1/2} - 1,09 \frac{RT}{nF}, \quad (3)$$

що відображає зв'язок між потенціалом піку на хроновольтамперограмі E_p і потенціалом полярографічної напівхвилі $E_{1/2}$, а також співвідношення

$$i_p = 0,446 \cdot \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A D_{\text{Ox}}^{1/2} V^{1/2} c_{\text{Ox}}^0, \quad (4)$$

що відображає залежність струму піку i_p від умов проведення експерименту і властивостей реагуючих частинок (A – площа поверхні електрода, c_{Ox}^0 – концентрація деполяризатора у загальному об'ємі електроліту). Наведені вище співвідношення широко використовуються при аналізі хроновольтамперограм, отриманих при дослідженні водних розчинів і сольових розплавів як при рівності, так і при значній відмінності коефіцієнтів дифузії реагуючих частинок та продуктів реакції. Проте, Нікольсону і Шейну не вдалося одержати простий аналітичний вираз, який би дав змогу кількісно описати хроновольтамперограму у всьому діапазоні потенціалів від початкового значення до потенціалу піку. Крім того, всі розрахунки проводилися ними для температури 25°C. Повертаючись до рівняння (2), можна відзначити, що до нього входять величини

$\theta = \exp\left(\frac{nF(E_i - E^0)}{RT}\right)$ та $\alpha = \frac{nFV}{RT}$, що залежать від температури, і величина

$\gamma = \sqrt{D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}}}$, що визначається співвідношенням коефіцієнтів дифузії частинок Ox і Red. У зв'язку з цим було цікаво з'ясувати, яким чином залежать від температури і значення γ максимум функції струму а, отже, й числові коефіцієнти в рівняннях (3) і (4).

Доцільним також вважалося виведення аналітичного виразу для опису хроновольтамперограм (або потенціодинамічних поляризаційних кривих).

Результати роботи. Для вирішення цього питання нами одержано рішення рівняння (2) у формі

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi\sqrt{at(1+\gamma\theta)}} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{at} \frac{dz}{\sqrt{at-z} \sqrt{ch^2(\ln \gamma\theta - z)}} \quad (5)$$

(подібне рівняння у [3]). І для різних значень температури та γ чисельним методом знайдена залежність функції струму $\pi^{0,5}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$, тобто у кінцевому рахунку від довільного потенціалу E і потенціалу полярографічної напівхвилі досліджуваного процесу $E_{1/2}$. Результати розрахунку $\pi^{0,5}\chi(at)$ для деяких з розглянутих випадків наведено на рис. 1.

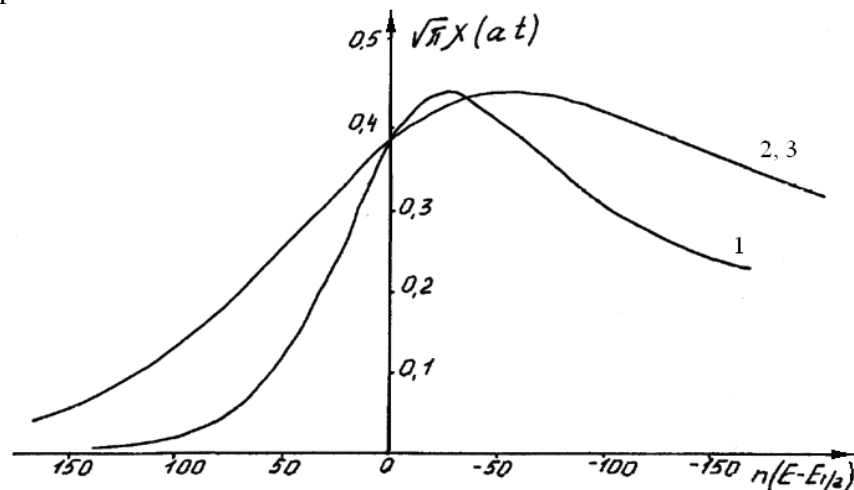


Рисунок 1 – Залежність функції $\pi^{1/2}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$ для випадків:

1 – $t = 25^\circ\text{C}$, $\gamma = 1$; 2 – $t = 360^\circ\text{C}$; $\gamma = 1$; 3 – $t = 360^\circ\text{C}$, $\gamma = 0,2$

Як видно з рис.1, при підвищенні температури графік залежності $\pi^{0,5}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$ «розтягується» вздовж осі абсцис. При зміні γ вид кривої практично не змінюється (криві 2 і 3 на рис.1 накладаються одна на одну). У всіх розглянутих випадках максимальне значення $\pi^{0,5}\chi_{\text{макс}}(at)$ залишається сталим. Для зазначених умов при $n(E - E_{1/2}) = 0$ відношення $\pi^{0,5}\chi(at)$ до максимального значення цієї функції складає 0,852. Це означає, що для оборотного процесу (1) при $\pi^{0,5}\chi(at) = 0,852$ потенціал електрода дорівнює $E_{1/2} \approx E^0$. Вказане відношення не залежить від значення γ і температури. Максимальне значення функції $\pi^{0,5}\chi(at)$ у всіх випадках досягається при потенціалі $-1,109 RT/nF$ відносно $E_{1/2}$ і становить 0,446. Таким чином, можна зробити висновок, що співвідношення (3) і (4) залишаються справедливими при будь-яких температурах та значеннях γ і їх цілком обгрунтовано можна застосовувати при дослідженні високотемпературних електродних процесів, які мають місце, наприклад, у розплавах солей.

Кількісний опис експериментальних хроновольтамперограм з використанням рівнянь (2) і (5) є досить складним. Тому здається доцільним розглянути можливість використання для їх аналізу звичайних, більш простих рівнянь, одержаних, наприклад, для полярографічного методу. Для вирішення цього питання теоретична залежність $\pi^{0,5}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$, що адекватно відображає залежність густини струму від потенціалу, була представлена у напівлогарифмічних координатах відповідно до рівняння Тафеля [4] (рис.2, крива 1). Як видно з рис.2, рівняння Тафеля для розглянутого випадку виправдовується лише в області низької густини струму. У ряді робіт (наприклад, у [5]) робилися спроби хроновольтамперограми представляти згідно з відомими рівняннями

полярографії у напівлогарифмічних координатах, просто замінюючи граничний струм струмом піку. Проте ці спроби були справедливо піддані критиці Рейнмутом [6,7]. Дійсно, розрахункова крива для процесу (1) в координатах Гейровського-Ільковича [4]

$E - \lg \frac{i}{i_p - i}$ в області відносно великих струмів i значно відхиляється від прямої лінії

(рис. 2, крива 3). На відміну від кривої в координатах Тафеля це відхилення спостерігається у напрямі більш позитивних потенціалів. Рейнмут [6, 7] у свою чергу прийшов до висновку, що у більшій частині хроновольтамперометричної кривої повинна дотримуватися лінійна залежність струму від потенціалу в координатах $E - \lg \frac{(i_p - i)^2}{i}$, і нахил цієї залежності повинен дорівнювати $2,3RT/nF$. Проте, як видно з рис. 2 (крива 4), залежність струму від потенціалу в координатах $E - \lg \frac{(i_p - i)^2}{i}$, як і в координатах

$E - \lg \frac{i}{i_p - i}$, також має вигляд досить зігнутої кривої лінії.

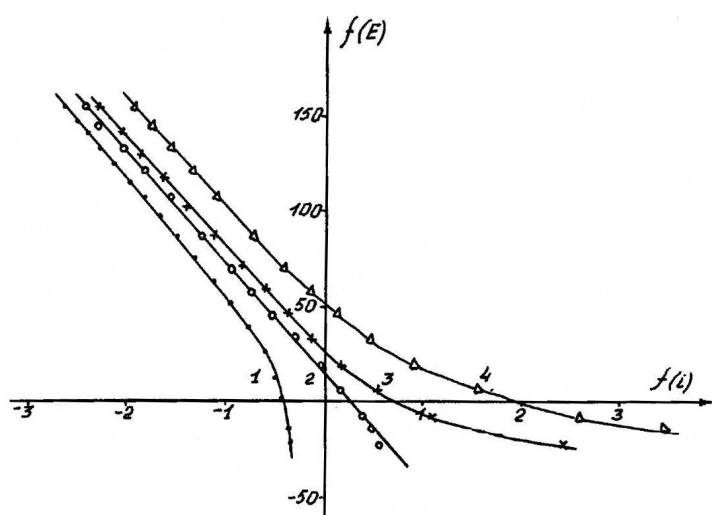


Рисунок 2 – Залежність функції густини струму від потенціалу в координатах:

$$1 - E - \lg(i); \quad 2 - E - \lg \left(\frac{i}{1,3i_p - i} \right);$$

$$3 - E - \lg \left(\frac{i}{i_p - i} \right); \quad 4 - E -$$

$$\lg \left(\frac{i}{(i_p - i)^2} \right).$$

Потенціали наведено в масштабі $n(E - E_{1/2})$

В даній роботі зроблена спроба знайти і теоретично обґрунтувати вигляд логарифмічної функції, подібної до тих, які застосовуються в полярографії для опису хроновольтамперометричних кривих від найнижчої густини струму до точки максимуму. При цьому використано результати розрахунків функції $\pi^{0,5}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$ і, зокрема, той факт, що при різних температурах незалежно від значення $\gamma = D_{Ox}/D_{Red}$ максимальне значення функції $\pi^{0,5}\chi(at)$ досягається при потенціалі на $1,09RT/nF$ більш негативному, ніж потенціал напівхвилі (рівняння (3)). Використана також одержана нова інформація про те, що при стандартному потенціалі системи, значення якого є близьким до потенціалу напівхвилі, досягається 0,85% максимального струму.

З рівняння Нернста [4] для оборотного процесу (1), в якому C_{Ox} і C_{Red} – концентрація в електроліті окисленої та відновленої форми речовини відповідно, одержуємо

$$n(E - E^0) = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (6)$$

Оскільки, як відомо [2], стаціонарний потенціал електрохімічної системи пов'язаний з потенціалом півхвилі полярограми співвідношенням

$$E^0 = \frac{2,3RT}{nF} \lg \gamma^2 + E_{1/2}, \quad (7)$$

то рівняння (6) можна переписати у вигляді

$$n(E - E_{1/2}) = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} + \frac{2,3RT}{F} \lg \gamma^2. \quad (8)$$

Для точки максимуму хроновольтамперограми з урахуванням (3) можна написати

$$\lg \frac{c_{Ox}^{s,m}}{c_{Red}^{s,m}} = -0,474 - \lg \gamma^2, \quad (9)$$

де $C_{Ox}^{s,m}$ і $C_{Red}^{s,m}$ – концентрації окисленої та відновленої форм біля поверхні електрода у точці максимуму хроновольтамперограми. При умові $D_{Ox} = D_{Red}$

$$\lg \frac{c_{Ox}^{s,m}}{c_{Red}^{s,m}} = -0,474. \quad (10)$$

Якщо в досліджуваному розчині об'ємна концентрація речовини *Red* рівна нулю ($C_{Red}^0 = 0$), то в кожній точці поляризаційної кривої $C_{Red}^s = C_{Ox}^0 - C_{Ox}^s$, тому

$$\lg \frac{c_{Ox}^{s,m}}{c_{Red}^{s,m}} = \lg \frac{c_{Ox}^{s,m}}{C_{Ox}^0 - c_{Ox}^{s,m}} = -0,474, \quad (11)$$

звідки

$$c_{Ox}^{s,m} = 0,25c_{Ox}^0. \quad (12)$$

З рівняння (12) випливає важливий висновок про те, що у точці максимуму струму при $\gamma = 1$ незалежно від температури і швидкості зміни потенціалу поверхнева концентрація деполаризатора складає 25% від значення об'ємної концентрації. Якщо D_{Ox} відрізняється від D_{Red} в 2 рази, коефіцієнт в (12) приймає значення 0,20 ($D_{Ox}/D_{Red} = 2$) і 0,32 ($D_{Ox}/D_{Red} = 0,5$).

Наявність інформації про значення поверхневої концентрації Ox при потенціалі піку дозволяє знайти аналітичну залежність струму катодного процесу від потенціалу шляхом розгляду дифузійних потоків Ox і Red . Дійсно, якщо процес (1) є оборотним, в кожній точці хроновольтамперограми виконується умова

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{c_{Red}^s}{c_{Ox}^s} \quad (13)$$

За відсутності речовини *Red* в об'ємі розчину концентрація Red на межі розподілу електрод/електроліт складає

$$c_{Red}^s = \frac{i\delta_1}{nFD_{Red}}, \quad (14)$$

де δ_1 – товщина дифузійного шару в даний момент часу. Вираз для C_{Ox}^s має вигляд:

$$c_{Ox}^s = c_{Ox}^0 - \frac{i\delta_1}{nFD_{Ox}}, \quad (15)$$

Величину C_{Ox}^0 можна виразити через значення струму піку i_p , враховуючи наступні обставини. Якщо до моменту, при якому досягається i_p , встановлюється товщина дифузійного шару δ_m , дифузійний потік Ox можна представити співвідношенням

$$\frac{i_p}{nFD_{Ox}} = \frac{c_{Ox}^0 - c_{Ox}^{s,m}}{\delta_m}, \quad (16)$$

і з урахуванням (12) співвідношення (16) можна перетворити у

$$c_{Ox}^0 = 1,3 \frac{i_p \delta_m}{nFD_{Ox}}, \quad (17)$$

а рівняння (13) у

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{i\delta_1}{1,3i_p\delta_m - i\delta_1} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{D_{Ox}}{D_{Red}}. \quad (18)$$

В області низьких густин струму величиною $i\delta_1$ у знаменнику рівняння (18) можна знехтувати, тому після виділення $i\delta_m$ як постійної величини у окремий член отримуємо

$$E = E^* - \frac{2,3RT}{nF} \lg i, \quad (19)$$

подібне рівнянню Тафеля. Рівнянням (19) дійсно добре описується початкова ділянка поляризаційної кривої. З іншого боку, в області високої густини струму добуток $i\delta_1$ можна прийняти рівним $i\delta_m$ і рівняння (18) представити у вигляді

$$E = E^{**} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{i}{1,3i_p - i}. \quad (20)$$

Таким чином, розгляд результатів розрахунків, проведених з урахуванням дифузійних потоків Ox і Red , показує, що залежність густини струму від потенціалу а отже, і залежність функції $\pi^{0,5}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$ повинна мати вигляд прямої у координатах

$$E - \lg \frac{i}{1,3i_p - i}.$$

Висновки. Використовуючи розрахункові значення функції $\pi^{0,5}\chi(at)$, методом підбору чисельного коефіцієнта у підлогарифмічному виразі було знайдено, що найкращим чином залежність функції $\pi^{0,5}\chi(at)$ від $n(E - E_{1/2})$ відображається прямою в координатах $n(E - E_{1/2}) - \lg \left[\pi^{0,5}\chi(at) / (1,3\pi^{0,5}\chi_m(at) - \pi^{0,5}\chi(at)) \right]$ (рис.2, крива 2). Це свідчить про те, що основні передумови, покладені в основу виведення рівняння (20), вірні, а зроблені при цьому деякі спрощення не вносять істотних похибок. Той факт, що Рейнмутом хроновольтамперограми описувалися рівнянням

$$E = E^* - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{(i_p - i)^2}{i}, \quad (21)$$

пояснюється, можливо, тим, що для аналізу використовувалися експериментальні криві, не відкоректовані з урахуванням омичного падіння напруги. Дійсно, за рахунок омичного опору нижня гілка кривої 4 на рис.2 може зміщуватися вліво і наближатися до прямої 2.

На закінчення слід зазначити, що рівняння Гейровського-Ільковича і Тафеля виправдовуються лише в області низьких густин струму, яка не завжди з достатньою точністю може реєструватися при проведенні експериментів. Тому при рішенні питання про оборотність процесу, визначенні числа електронів, що беруть участь в електродній реакції, і т.д. зручніше користуватися рівнянням (20), що описує залежність густини струму від потенціалу від самих низьких густин струму аж до максимуму на хроновольтамперограмах. Доцільність застосування рівняння (20) нами перевірена при дослідженні катодного відновлення нітрат-іонів у розплавлених електролітах та відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} у водних розчинах електролітів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ткаленко Д.А. Макрокинетика катодных процессов в гидроксидных и нитратных расплавах. – Киев: Наук. Думка. – 1993. – 224с.
2. Nicholson R.S., Shain J. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems// *Analyt. Chem.*, 1964, 36, N.4. – P.706-723.
3. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – Київ: Либідь. – 1993. – 530с.
4. Matsuda H., Ayabe J.Z. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-Polarographie// *Z. Elektrochem.*, 1955, Bd. 59, N 6. – P.494-503.
5. Mueller T.R., Adams R.N. Voltammetry at inert electrodes: II. Correlation of experimental results with theory for voltage and controlled potential scanning, controlled potential electrolysis, and chronopotentiometric techniques. Oxidation of ferrocyanide and o-dianisidine at boron carbide electrodes// *Anal. Chem. Acta*, 1961, V. 25. – P.482-497.
6. Reinmuth W.H. Theory of Stationary Electrode Polarography// *Anal.Chem.*, 1961., V. 33. P. 1793-1794.
7. Reinmuth W.H. Theory of Diffusion Limited Charge-Transfer Processes in Electroanalytical Techniques // *Anal. Chem.*, 1962, V. 34. – P.1446-1454.

УДК 662.749

МАХОВСКИЙ В.А, к.т.н, доцент
ГУЛЯЕВ В.М., к.т.н, доцент
ГОЛОБОРОДЬКО В.И., к.х.н, доцент

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СМОЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В УГОЛЬНЫХ ШИХТАХ НА КАЧЕСТВО КОКСА

Введение. Использование органических веществ (отходов) производств в угольных шихтах для коксования находит широкое применение в коксохимическом производстве [1-6]. По своим качественным показателям органические отходы сильно отличаются, поэтому возникают трудности по разработке единого способа их использования. На большинстве коксохимических предприятий отходы используют в качестве присадки в шихту, тем самым все их компоненты при коксовании превращаются в товарные продукты [7-9]. Введение различных добавок в шихту способствует улучшению качества кокса и одновременно увеличивает выход ценных химических продуктов. Однако, использование смолосодержащих веществ (отходов коксохимического производства) в угольной шихте для коксования требует их дополнительной подготовки, т.е. перевода их в технологичный продукт, а именно не налипающий на оборудовании, легко смешиваемый и дробимый с минимальными капитальными затратами и без реконструкции дейст-

вующей технологической схемы. Таким образом, разработка способов по подготовке смолосодержащих отходов коксохимических предприятий в настоящий период является перспективной в обеспечении и использовании ресурсов для производства качественного металлургического кокса.

Постановка задачи. Одним из самых больших технологических недостатков смолосодержащих отходов коксохимического производства является их нетранспортабельность и способность к налипанию на оборудовании, что приводит к невозможности их использования без предварительной подготовки. Предварительные исследования по изучению проблемы перевода смолистых отходов в технологические (твердые) показали, что самым действенным методом является нагрев. Поэтому главным моментом в создании экспериментальной опытной установки был выбор температурного режима в совокупности с разработкой технологического процесса, исключающего налипание отходов на различных частях оборудования.

Целью работы является исследование на экспериментальной установке качество кокса, полученного из опытных угольных шихт с применением добавок органического происхождения (отходов коксохимического производства).

Результаты работы. Как показали предварительные исследования смолосодержащих отходов коксохимического происхождения, оптимальной температурой нагрева является 100-110°C, после остывания отходы затвердевали. Вся сложность заключалась в разработке аппарата (способа) подогрева и остывания отходов с одновременным исключением налипания на оборудовании, транспортировке и способе введения в угольную шихту.

На основании вышеизложенного и в ходе предварительных исследований была создана экспериментальная опытная установка по подготовке и введению смолосодержащих отходов в угольную шихту для коксования.

Установка включает в себя конвейер, термокамеру (печь), бункер для шихты (угля) и обогреваемый бункер для смолистых отходов. Технологические параметры проведения процесса были выбраны следующие:

- температура нагрева бункера со смолистыми отходами – 70°C;
- температура термокамеры (печи) – 150°C;
- скорость конвейерной ленты подобрана таким образом, чтобы угольная шихта с добавками смолистых отходов находилась в термокамере (печи) не менее 30 с;
- соотношение толщины слоя шихты и смолистых добавок составляло 5:1, т.к. меньшее соотношение приводит к тому, что разогретые отходы проникают на ленту конвейера и после остывания налипают на ней;
- время остывания продуктов после прохождения термокамеры (печи) диктуется технологическими соображениями: чем оно больше, тем лучше нагретые продукты успевают остыть и затвердеть, т.е. превратиться в технологичный твердый продукт, легко дробимый и не налипающий на стенках оборудования.

Таким образом, технология эксперимента сводится к следующему: на движущуюся конвейерную ленту из бункера поступает уголь (часть шихты) – «подушка», на нее подаются разогретые смолистые отходы из бункера, на которые сверху присыпается из дополнительно установленного бункера неспекающийся уголь тонким слоем. Далее весь продукт поступает в термокамеру (печь), после чего охлаждается и далее направляется в угольную шихту. После испытаний получается технологический продукт, который можно вносить в качестве добавки или компонента в угольную шихту для коксования.

Исследования угольных шихт и качества кокса с применением подготовленных смолосодержащих отходов на созданной установке проводились по двум направлениям:

- первое – подготовленные смолистые отходы использовались в качестве добавки к шихте для коксования;
- второе – данные отходы применялись в качестве компонента угольной шихты.

Для проведения исследований была составлена угольная шихта следующего состава, %: ДГ-10; ГЖО/ГЖ-35,6; ГЖО/Ж-18; ОС/К/КС-28,1; Т-8,3. В качестве отходов на установке использовались кислые смолки. Качественная характеристика кислых смол – отходов коксохимпроизводства – приведена в табл.1.

Таблица 1 – Качественная характеристика кислых смол

Компоненты	Кислая смола-1 (КС-1)	Кислая смола-2 (КС-2)
Плотность, кг/м ³	1,23	1,20
Содержание, %:		
Воды	1,50	10,2
Сульфокислоты	36	-
Веществ, нерастворимых в толуоле	-	38
Зольность, %	0,1	2,1
Кислотность, %	16,2	2,0

В качестве «подушки» использовался уголь марки ДГ (кл. ≤3 мм), а в качестве присыпки – уголь марки Т (кл. ≤1 мм).

Технологический режим работы установки:

- температура бункера со смолистыми отходами поддерживалась в пределах ~70°C;
- толщина «подушки» - 5 мм;
- температура в термокамере поддерживалась в пределах ~150-160°C;
- время нахождения продукта в термокамере – около 30 с;
- время остывания продукта – около 60 с.

После чего продукт (обозначим его СП) добавлялся к шихте в количестве 5% от массы шихты и 5% от количества угля марки ГЖО/ГЖ (по второму направлению исследования). Техническая характеристика угольных шихт приведена в табл.2.

Таблица 2 – Техническая характеристика опытных угольных шихт

Шихта	Технический анализ, %			Пластометрия, мм	
	V ^{dat}	A ^d	S ^d _t	X	У
1. Исходная	26,3	7,4	2,01	28	13
2. Исходная + 5%СП (КС-1)	27,1	7,5	2,01	28	14
3. Исходная + 5%СП (КС-2)	26,7	7,8	2,06	30	12
4. Смесь: ДГ-10; ГЖО/ГЖ-30,6; ГЖО/Ж-18; ОС/К/КС-28,1; Т-8,3 + 5%СП (КС-1)	25,7	7,0	2,0	24	14
5. Смесь: ДГ-10; ГЖО/ГЖ-30,6; ГЖО/Ж-18; ОС/К/КС-28,1; Т-8,3 + 5%СП (КС-2)	25,1	7,2	2,02	28	12

Полученные опытные шихты коксовали и испытывали по ГОСТ 9521-74, а также по разработанным методам [10-12]. Результаты исследований опытных коксов приведены в табл.3, 4.

Таблица 3 – Результаты исследований опытных коксов в обычных условиях

Выход кокса, %	Механическая прочность по ГОСТ-9521-74										Структурная прочность, % (ГОСТ 9521-74)
	Выход классов до барабана, %				Выход классов после барабана, %						
	>60	60-40	40-25	<25	>60	60-40	40-25	25-10	И10	П25	
1. 70,2	28,3	59,4	6,7	5,6	12,6	40,3	32,5	5,7	8,9	85,4	76,1
2. 70,1	29,1	46,6	18,2	6,1	13,1	46,1	16,6	8,2	7,8	84,0	76,4
3. 68,6	29,0	47,3	18,9	4,8	12,4	46,2	25,3	7,6	8,5	83,9	75,9
4. 71,1	28,2	46,1	17,4	8,3	13,0	41,4	28,8	8,1	8,7	83,2	77,0
5. 70,7	28,9	43,4	18,6	9,1	12,7	50,2	20,1	7,9	9,1	83,0	76,2

Таблица 4 – Результаты исследований опытных коксов в термохимических условиях

Прочность кокса в термохимических условиях, %				Истираемость кокса в термохимических условиях, %	Коэффициент термохимической стойкости, %	Температура воспламенения, °С
Холодное состояние		Нагретое состояние				
>3	>1	>3	>1			
1. 80,1	81,3	70,2	73,1	9,6	9,9	560
2. 82,0	84,4	72,0	76,2	8,1	10,0	580
3. 80,6	83,1	71,3	74,5	8,9	9,3	560
4. 81,1	82,6	72,3	74,3	8,0	8,8	565
5. 80,4	81,8	72,6	75,7	8,7	7,8	570

Выводы. Проведенные исследования показали, что добавка смолосодержащих отходов коксохимического производства в угольные шихты не оказывает отрицательного влияния на физико-механические и физико-химические свойства кокса, а лишь незначительно увеличивается выход крупных классов и снижается выход кокса. Прочностные характеристики у опытных коксов как по показателям в обычных, так и в термохимических условиях сохраняются на высоком уровне. Применение смолосодержащих добавок коксохимического производства в угольных шихтах для коксования позволит использовать большие количества отходов, вывозимых и загрязняющих территории, прилегающие к коксохимическим предприятиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браун Н.В., Глущенко И.М. Перспективные направления развития коксохимического производства. – М.: Металлургия. – 1989. – 270с.
2. Мельничук А.Ю. и др. Исследование отходов коксохимического производства// Кокс и химия. – 1986. – №1. – С.14-16.

3. Сметанина Е.К. и др. Использование органических отходов металлургических предприятий в шихте для коксования// Кокс и химия. – 1993. – №2. – С.16-18.
4. Сидогин В.П., Хижняк И.С., Литвиненко В.И. и др. Кислые органические отходы – резерв производства//Кокс и химия, 1976, №10. – С.46-48.
5. Руманова Л.Ф. Использование отходов коксохимического производства// Кокс и химия, 1977, №5. – С.51-52.
6. Боярская Р.Р., Войтковская Е.А., Михно С.И. Опыт использования отходов коксохимического производства// Кокс и химия, 1977, №7. – С.50-52.
7. Хайрудинов И.Р. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса// Кокс и химия, 1987, №9. – С.11-14.
8. Liarg F. – Zeitschr angea Chemic. 1922. Bd. 35. S.264-268.
9. Юркина Л.П., Антонов А.В., Кирилов В.А. и др. Утилизация кислой смолки сульфатного производства// в сб. «Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования», 1974, №3. – С.131-134.
10. Мельничук А.Ю, Гуляев В.М., Маховский В.А. и др. Исследование физико-химических и физико-механических свойств кокса на экспериментальной установке// Кокс и химия. – 1992. – №9. – С.18-21.
11. А.С.№1816993 (СИР). Устройство для испытания кокса/ Браун Н.В, Мельничук А.Ю., Гуляев В.М., Маховский В.А.// Открытия и изобретения. – 1993. – №19. – С.39.
12. Ольферт А.И., Клириков Г.В., Цвенишвили В.Ж. и др. Исследования реакционной способности образцов доменного кокса в среде CO₂ на экспериментальной установке// Химия твердого топлива. – 1990. – №3. – С.21-23.

УДК 661.152.004.18

НОВІКОВА О.В., аспірант
ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н, доцент
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор

Дніпродзержинський державний технічний університет

ПОШУК ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Вступ. На території України зосереджено близько 8% світових запасів чорноземів та інших родючих ґрунтів, однак внаслідок систематичного порушення науково обґрунтованих принципів ведення землеробства природна родючість їх катастрофічно падає [1].

Кількість добрив, що вносяться, на 1 га посівної площі в сільськогосподарській практиці коливається в наступних межах: азотних – від 30 до 300 кг N, фосфорних – від 45 до 200 кг P₂O₅, калійних – від 40 до 250 кг K₂O. Використання добрив не тільки збільшує урожай, але і покращує якість сільськогосподарських продуктів: збільшується вміст білка в зерні, крохмалю в картоплі, цукру в буряці і винограді, підвищується міцність волокон бавовни, льону [2]

Постановка задачі. За деякими оцінками кількість орних земель в Україні складає 35-40 млн. га. На сьогодні виробництво фосфорних та калійних добрив дуже далеке від задоволення науково обґрунтованих величин.

Як видно із даних табл.1, тільки азотні добрива застосовуються в значних кількостях. Майже весь, явно недостатній, об'єм виробництва фосфорних добрив витрачається на внутрішнє споживання. Потреба України у калійних добривах, також далека

від науково обгрунтованої, на 99 % задовольняється зі ввезення імпоротної продукції, а також із використанням багатокомпонентних складних NPK добрив і тукоsumішей, імпортованих майже на половину [3].

Таблиця 1 – Обсяги виробництва та споживання мінеральних добрив за 2008 рік

Продукція	Азотні добрива (100% д. р.)	Фосфорні добрива (100 % д.р.)	Калійні добрива (100 % д.р.)	Комплексні і змішані добрива (100 % д.р.)
Обсяг виробництва, тис. т	1474,0	5,1	3,5	462
Частина експорту у виробництві, %	69	2	100	38
Імпорт, тис. т	76,2	0,02	82,8	247,6
Внутрішнє споживання, тис. т	540,1	5,03	83,6	533,9
Споживання вітчизняної продукції, %	86	99,6	1	54
Споживання імпоротної продукції, %	14	0,4	99	46

Всі заводи з виробництва фосфорних добрив в Україні використовували раніше і продовжують працювати нині тільки на привізній сировині. Це фосфорити із Середземноморського регіону, зокрема з Алжиру, Марокко, Сирії. Алжирські фосфорити мають наступний склад (мас. доля, %): P_2O_5 заг - 28,85; CaO – 43,00; MgO – 0,9; Al_2O_3 – 0,32; Fe_2O_3 – 0,40 [4].

Не можна не відмітити, що переробка північноафриканських фосфоритів на території України з використанням традиційної сірчано-кислотної технології буде обов'язково супроводжуватися значною несприятливою техногенною дією на навколишнє середовище.

В результаті хімічної переробки природної фосфорної сировини утворюються тверді, рідкі і газоподібні відходи, що містять суміш токсичних інгредієнтів, включаючи радіонукліди, що змушує приймати додаткові заходи з охорони праці і захисту навколишнього середовища, в кінці кінців – прийняття заходів щодо попередження захворювань у населення [5, 6].

Крім того, до сих пір залишається невирішеною проблема фосфогіпсу – проблема утилізації фторовмісних відходів. На стадії отримання екстракційної фосфорної кислоти як побічний продукт утворюється фосфогіпс (ФГ). При цьому на 1 т P_2O_5 утворюється 4-5 т ФГ.

На відміну від природного гіпсу у ФГ міститься до 10% домішок, причому до 5% шкідливих – це розчинні сполуки фтору і фосфору.

Близько 90% ФГ, що утворюється, складується у відвалах, при цьому відчужуються великі ділянки (від 10 до 100 га на 1 т ФГ залежно від способу транспортування у відвал).

Негативний вплив відвалів ФГ на довкілля виявляється в забрудненні атмосферного повітря, підземних і поверхневих вод і ґрунтово-рослинного покриву. У зоні забруднення знижується врожайність сільськогосподарських культур і приріст лісових насаджень, погіршується якість водних джерел, виникає небезпека для здоров'я людини і тварин [7]. Найбільше забруднення навколишнього середовища у виробництві

фосфорних добрив викликають сполуки фтору, які відносяться до першого класу небезпеки [8]. Природні фосфати містять до 3,5% фтору і до 10% карбонатів. При кислотній їх переробці на карбонати витрачається кислота, а 65...100% фтору, який міститься в сировині, переходить у вигляді токсичних сполук в навколишнє середовище [9].

Відомо [2], що окрім природної сировини для виробництва мінеральних добрив використовують напівпродукти і продукти хімічної і інших галузей промисловості. До таких видів сировини відносяться, перш за все, мінеральні кислоти: сірчана, азотна, фосфорна, соляна, вугільна і луѓи, головним чином аміак, який переробляють в різні азотні добрива, але частково і безпосередньо використовують як рідке добриво.

Наразі джерелом промислового зв'язаного азоту є атмосферний азот. Найменші енерговитрати має аміачний метод фіксації азоту порівняно з дуговим і цианамідним, що і зумовило його широке промислове впровадження.

Сучасні технології синтезу аміаку базуються на використанні як сировини і енергоресурсу природного газу. Порівняння витрат енергії та сировини для деяких способів виробництва аміаку наведені в табл.2 [10, 11]. Ці дані свідчать про суттєві витрати природного газу, електроенергії, водяної пари і інших ресурсів.

Останнім часом гостро постала необхідність скорочення витрат енергоносіїв та сировини. Оскільки аміачний метод зв'язування атмосферного азоту базується на переробці природного газу він, в умовах енергетичної кризи, потребує значних вкладень для зменшення витрат останнього.

Таблиця 2 – Витратні коефіцієнти на 1 т NH₃

Витрати	Агрегат 1360 т/добу (AM-76)	Агрегат 600 т/добу	Парокиснева конверсія під тиском	Парокиснево-повітряна конверсія без тиску
Природний газ, м ³	1190	1062,5	950,47	874,4
Електроенергія, кВт·год	78	684	1043	1113
Пара, т	-	-	1,836	2,515
Вода оборотна, м ³	139	312,6	303	246
Вода хім. очищена, м ³	5,44	3,83	-	-
Конденсат, т	-	-	0,088	-
Відходи: пара, конденсат, т	0,393	1,2	-	0,77

Результати роботи. Таким чином, традиційні, досить затратні технології, виробництва мінеральних добрив потребують нових підходів. Вирішенням проблеми може бути добування основних поживних елементів та мікроелементів за допомогою деструкції мікроорганізмами низькосортної сировини та використання метаболітів, наприклад, органічних кислот [12].

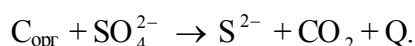
У зв'язку з цим доцільним було б в сучасних умовах використовувати спосіб біологічного вилуговування для отримання компонентів мінеральних добрив.

Біовилуговування – процес переходу у водорозчинний стан технологічно важливих хімічних елементів або їх накопичувальна екстракція з мінералів із використанням живих мікроорганізмів або продуктів їх метаболізму: органічних кислот – електrolітів середньої сили або неорганічних кислот і слабких кислот.

Біологічне вилуговування – енерго-, ресурсозберігаюча і, одночасно, сама шадна технологія відносно навколишнього середовища внаслідок того, що обробка природних мінералів ведеться ”визрівальними” методами. У складі кінцевих продуктів накопичуються органічні кислоти та солі [13].

Відомі способи вилучення металів із руди, отримання за допомогою бактеріального вилуговування мінеральної сировини із сульфідних, змішаних і окислених руд, концентратів і відходів, а також нерудної сировини. Відомий спосіб вилучення цінних металів, таких як золото і срібло, тіоновими бактеріями, які окислюють сульфідні мінерали до водорозчинних сульфатів прямим і непрямим шляхом. У першому випадку руйнування кристалічної ґратки сульфідних мінералів відбувається при безпосередньому окисленні їх за участю ферментних систем бактерій. У другому випадку окислення сульфідних мінералів відбувається під дією тривалентного заліза, яке є продуктом окислення заліза (II) і залізозмісних сульфідних мінералів бактеріями [14-17].

На сьогодні відомо більше 30 родів сульфатредуючих бактерій, що використовують сульфати замість кисню як акцептор електронів в анаеробних умовах при окисленні H_2 або органічних речовин для отримання енергії:



Наприклад, *Desulfomicrobium baculatum*, *Desulfimicrobium apsheronum*, *Thermodesulfotomaculum mobili*, *Desulfotomaculum salinus*, *Desulfobacterium cetonicum*, *Desulfotomaculum kuznetsovii* і ін.

Термофільні бактерії з сірчанам диханням представлені рядом родів і видів: *Desulfurella acetivorans*, *D. multipotens*, *D. kamchatkensis*, *D. propionica*, *Hippea maritima* і *Desulfurobacterium thermolithotrophum*.

Вони розвиваються при температурі 40-110°C, використовуючи як донорів електронів H_2 і органічні кислоти.

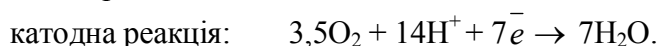
Здатність до сіркоредукції при окисленні H_2 виявлена у ацидофільних (рН 1-3) гіпертермофілів родів *Pyrodictium* (80-110°C), *Stigiolobus* (57-89°C) і *Acidianus* (65-96°C), а також у мезофільних бактерій *A. ferrooxidans* [12].

Сполуки сірки нестійкі в природі і окислюються як хімічно, так і мікроорганізмами. Цією здатністю володіють фотосинтезуючі бактерії, нитчасті і одноклітинні сірчані бактерії, тіонові бактерії, помірно термофільні сульфобацили, археї і багато органотрофних бактерій. Бактерії роду *Sulfobacillus* окисляють S^{2-}/S^0 і сульфідні мінерали, а також сірчаноокислюючі археї *Sulfurococcus mirabilis* [18] і окислюючих Fe^{2+} , S^{2-}/S^0 і сульфідні мінерали *Sulfurococcus yellowstonensis* [19].

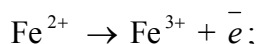
До найвідоміших бактерій і археїв, що окисляють сульфідні мінерали, відносяться *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, бактерії роду *Sulfobacillus* і ряд археїв родів *Acidianus*, *Metallosphaera*, *Ferroplasma*.

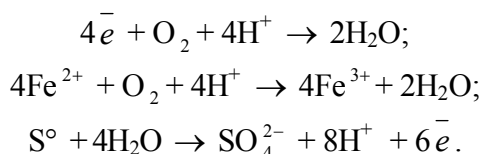
Окислення сульфідних мінералів мікроорганізмами розглядається як корозійний біоелектрохімічний процес.

Реакції, що відбуваються на поверхні мінералу, можуть бути представлені в наступному вигляді:

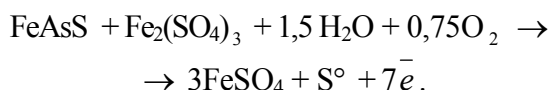


Бактерії прискорюють цей електрохімічний процес, здійснюючи вплив на електродний потенціал мінералу, його заряд, електропровідність і окислювально-відновний потенціал середовища, а також окислюючи Fe^{2+} і S^0 до кінцевих продуктів:





Fe³⁺ в свою чергу є сильним окисником багатьох сульфідних мінералів, наприклад:



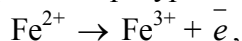
Бактерії знову окислюють Fe²⁺ і S⁰ до Fe³⁺ і H₂SO₄. Так цикли повторюються.

У суміші різних сульфідних мінералів, що утворюють гальванічні пари, бактерії перш за все окисляють сульфід-анод [20].

Fe³⁺ відновлюють також ацидофільні хемолітоавтотрофи *A. ferrooxidans* і *A. thiooxidans*, використовуючи донорами електронів S або деякі органічні субстрати [20, 21] в мезофільних умовах (*t* = до 40°C), і бацили роду *Sulfobacillus* при температурі до 55°C і рН нижче 2,0 в анаеробних умовах.

Відновлення Mn⁴⁺ може відбуватися як ферментативним шляхом, так і в результаті дії різних метаболітів, наприклад, органічних кислот, перекисів і т. д. При ферментативному відновленні Mn⁴⁺ слугує кінцевим акцептором електронів і пов'язаний з електрон-транспортною системою. Із метаболітів найактивнішими відновниками Mn⁴⁺ є мурашина і щавлева кислоти.

Одноклітинні залізобактерії, такі як *Gallionella*, також здатні автотрофно окисляти Fe²⁺. Відомий ряд строго автотрофних ацидофільних мікроорганізмів, які використовують Fe²⁺ як джерело енергії. *A. ferrooxidans* і *L. ferrooxidans* окисляють Fe²⁺ в автотрофних умовах в строго аеробних умовах при температурі 2-40°C і рН 0,8-5,0 за реакцією:



а бактерії роду *Sulfobacillus* окисляють Fe²⁺ в міксотрофних умовах при температурі 20-60°C і рН 1,1-5,0 [12].

В основі біохімічних процесів окислення Fe²⁺ і Mn²⁺ при гетеротрофному рості мікроорганізмів лежить перекисний механізм. Іншими словами, як і у ряді випадків з сіркою, окислення Fe²⁺ і Mn²⁺ у цих бактерій не пов'язано з отриманням енергії, а слугує захистом від токсичної дії утворених ними перекисів. Це так званий непрямий механізм окислення Fe²⁺ і Mn²⁺. Оскільки реакція Mn²⁺ + 1/2O₂ + H₂O → MnO₂ + 2H⁺ має стандартну вільну енергію при рН 7-70 кДж/моль, то в принципі окислення Mn²⁺ може підтримувати зростання бактерій.

Висновки. На сьогоднішній день вже відома культура мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans*, яка широко використовується для промислового біовилуговування сульфідної сировини (продукту переробки руди). Велика кількість робіт присвячена вилуговуванню мідних і цинкових сульфідних концентратів. Але цей процес характеризується низькою швидкістю переходу в розчин кольорових металів, що робить досить актуальною задачу його інтенсифікації.

Таким чином є достатньо причин, щоб продовжувати дослідження використання мікробіологічних процесів для вилучення мінеральних компонентів і подальше їх застосування в якості складових мінеральних добрив.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вакал С.В. Еколого-економічні аспекти застосування органо-мінеральних добрив// Хімічна промисловість України. – 2008. – №1. – С.46-49.

2. Абрамов А.А. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. – Великий Новгород. – 2007. – 237с.
3. Вакал С.В. Современное состояние промышленности фосфорсодержащих удобрений// Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету: (технічні науки). Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології нерганічних речовин”. – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – С.33-36.
4. Хариков А.М., Цейтлин М.А., Тошинский В.И. и др. Кислотное разложение фосфорита. Математическое моделирование кинетики// Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С.40-42.
5. Белякова Т.М., Дианова Т.М., Жаворонков А.А. Микроэлементы, техногенное загрязнение окружающей среды и заболеваемость населения// География и природные ресурсы. – 1998. – №3. – С.30-34.
6. Гладушко В.И. Техногенное рассеивание фтора в окружающей среде и его последствия// Агрохимия. – 1991. – №11. – С.84-88.
7. Березкина Л.Г., Борисова С.И., Сарычева Е.А. Утилизация фосфогипса – важнейшая экологическая проблема// Химическая промышленность. – 1999. – №12. – С.764-766.
8. Щегров Л.Н., Кухарь В.П., Антрапцева Н.М. и др. Фосфорные удобрения. Альтернативные пути производства в Украине// Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С.3-5.
9. Дензанов Г.А. Прошлое, настоящее и будущее технологии фосфорных удобрений// Збірник матеріалів ІV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин. м. Дніпродзержинськ, 14-16 жовтня 2008р. – Дніпродзержинськ: ДДТУ – 2008. – С.109-110.
10. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1977. – 376с.
11. Андреев Ф.А., Каргин С.И., Козлов Л.И. Технология связанного азота. – М.: Химия, 1966. – 499с.
12. Иванов М.В., Каравайко Г.И. Геологическая микробиология// М.: Микробиология. – 2004. – Т 73, № 5. – С581-597.
13. Черненко В.Ю., Астрелин И.М., Лапинский А.В. Современные тенденции переработки фосфоритовых минералов методами биовыщелачивания// Збірник матеріалів ІV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин. м. Дніпродзержинськ, 14-16 жовтня 2008р. – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – С.147-148.
14. Пат. России № 2059005, МПК С22В3/18. Опубл. 27.04.1996.
15. Пат. России № 2046937, МПК Е21В43/28. Опубл. 27.10.1995.
16. Пат. России № 2023734, МПК С22В11/00, С22В11/08. Опубл. 30.11.1994.
17. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М.: Metallurgia. – 1989. – 159с.
18. Головачева Р.С. Новый экстремально термоацидофильный микроорганизм, окисляющий серу// Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 274. – С.1488-1490.
19. Каравайко Г.И., Голышина О.В., Троицкий А.В. и др. *Sulfurococcus yellowstonensis* sp. nov. – новый вид железо- и сероокисляющей термоацидофильной бактерии// М.: Микробиология. – 1994. – Т. 63. № 4. – С.668-682.
20. Brock T.D., Gustafson J. Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria // Appl. Environ. Microbiol. 1976. V. 32. P. 567-571.
21. Pronk J.T., De Bruyn J. C, Bos P., Kuenen J.G. Anaerobic growth of *Thiobacillus ferrooxidans* // Appl. Environ. Microbiol. 1992. V. 58. P. 2227-2230.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ЗАХОДІВ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ВИКИДІВ ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН У НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ ВІД МІСЬКОЇ ТЕЦ

Вступ. На сьогодні на підприємствах теплоенергетики дуже загострилась проблема виробництва, постачання, цінової політики на продукт споживання та якості споживчого товару. Разом із тим загострюється ситуація екологічного характеру. Виробництво теплової та електричної енергії, тобто когенерація, супроводжується порушенням екологічного законодавства. Велика кількість шкідливих речовин, які надходять у навколишнє середовище у зв'язку із застарілими технологіями виробництва та обладнання, не відповідають нормативно дозволеним викидам. Енергоємне виробництво не задовольняє потреби як споживачів готової продукції, так і екологічні нормативи.

Для того, щоб забезпечити економічно та екологічно ефективною тепловою енергією споживача, потрібен комплексний підхід до цієї проблеми. Централізоване опалення знаходиться у критичному стані. Автономне опалення доки що не може конкурувати з централізованим опаленням, а районне – може бути як складова всієї системи. Тому, враховуючи збільшення цін на енергоносії, потрібно розробити та реалізувати програму переобладнання міської ТЕЦ із задоволенням усіх потреб та вимог споживача, підприємця та екологічних нормативів.

Постановка задачі. На сьогодні Україна за рахунок власних енергоресурсів забезпечує близько половини потреб економіки. При цьому у структурі енергоспоживання понад 40% потреб економіки у енергоресурсах відводиться природному газу, який переважно імпортується. Частка власної нафти у загальному споживанні складає лише близько 11%, а частка природного газу – близько 25%. Тому задача енергозбереження на сьогоднішній день – одна з самих актуальних і має загальнодержавний характер [1].

Енергозбереження на сучасному етапі – це не просто бережлива витрата енергії і палива, а технічна політика, яка припускає науковий погляд на техніку генерування, розподіл та використання енергії, що існує, і, отже, на увесь технологічний базис сучасного суспільного виробництва з позицій найбільш раціонального використання енергії, праці, основних фондів, сировини та матеріалів.

Особливо актуальна проблема енергозбереження для міста Дніпродзержинська і усієї Дніпропетровської області, господарський комплекс якої є одним із найбільш енергоємних у країні. Одне з підприємств, яке розташоване у м. Дніпродзержинську, – це теплова електростанція, від якої в порівнянні з нормативно дозволеною концентрацією фактичний викид оксиду вуглецю та оксидів азоту перевищує у декілька разів. Зношеність устаткування, неудоконалена система очищення призводить до понаднормативних викидів.

Метою дослідницької роботи є аналіз екологічного стану підприємства, його шкідливого впливу на навколишнє середовище. Задача – встановити комплексний підхід до переобладнання зі збереженням дотримання і виконання всіх екологічних нормативів. При цьому необхідно враховувати сучасний стан паливної політики країни, всесвітній досвід комбінованого використання палив, в тому числі і відновних, новітні технології та обладнання, які існують і здатні задовольнити усі вимоги попиту та споживання готової продукції і екологічного законодавства.

Результати роботи. Основним методом одержання енергії на сьогоднішній день є спалювання вугілля, нафти, природного газу, горючих сланців і інших видів органіч-

ного палива. Разом із продуктами згоряння в навколишнє середовище надходять також всі домішки вихідного палива: частина легкої золи, що містить у своєму складі багато елементів, в тому числі важких металів, оксид вуглецю, частки твердого палива, що не догоріло, продукти неповного згоряння рідких палив, оксиду сірки й азоту, сполуки ванадію й ін. У навколишньому середовищі розсіюється близько 60% вихідного тепла у вигляді нагрітої води в конденсаторах і 10% тепла відходять із димовими газами [2,3].

У 2007 в порівнянні з 2003 роком споживання природного газу за січень місяць на ТЕЦ м. Дніпродзержинська скоротилося з 17 732,108 до 13 139,808 тис.м³. Зі скороченням споживання природного газу скоротилися і викиди забруднюючих речовин, але також погіршилася ситуація з опалюванням житлових масивів. На сьогодні якість постачання тепла споживачеві критична.

Якщо нормативи опалення для споживача будуть відновлені, при сьогоденній системі отримання теплової енергії споживання енергоносіїв значно зростуть. Тому вкрай необхідні зміни та переобладнання існуючого устаткування на підприємстві у супроводі додержання та удосконалення всіх еколого-економічних нормативів.

На ТЕЦ встановлено 10 котлоагрегатів середнього тиску; 1930-1939рр. – початок їх експлуатації, отже для більшості устаткування підприємства давно пройшов термін фізичного та морального зносу, і хоча час від часу воно ремонтується та налагоджується, стан його незадовільний.

Критична ситуація складається і на теплових мережах міста Дніпродзержинська, які знаходяться у незадовільному технічному стані. Велика кількість ділянок трубопроводів з порушеною теплоізоляцією; значні об'єми витоків – характерна картина для теплових мереж міста. Втрати теплової енергії і природного газу при виробництві (на котельнях) сягають 22%, при транспортуванні теплової енергії – 25%.

Системи централізованого водопостачання та водовідведення, збудовані десятки років тому, характеризуються високою енергозатратністю, значними втратами води, моральною та фізичною зношеністю. Знос основних фондів у підгалузі сягає 60,8% [4,5].

Згідно з довгостроковою концепцією широкого розвитку теплоенергетики на основі твердого палива з метою докорінного оздоровлення екологічного стану міста пропонується:

- впровадження нових технологій спалювання низькоякісного вугілля в котлоагрегатах з циркулюючим киплячим шаром і з внутрішньоцикловою газифікацією вугілля та використанням генераторного газу в парогазових установках;
- впровадження ефективних установок сіркоочищення під час спорудження нових енергоблоків та реконструкції діючих ТЕС;
- застосування сучасних високоефективних установок пиловловлювання на діючих та нових енергоблоках;
- здійснення програм щодо утилізації твердих відходів (золи, шлаків та пилу) для потреб будівельної індустрії;
- підвищення обсягів оборотного водопостачання до 75-80% загального його обсягу;
- будівництво замкнутих систем водопідготовки і гідрозоловидалення; створення золошламовідвалів, захищених від дренажу стічних вод;
- перегляд екологічних нормативів та вимог залежно від можливостей економіки та стану довкілля.

Для вирішення питання зменшення негативного впливу ТЕЦ міста Дніпродзержинська на навколишнє середовище необхідно удосконалення технології отримання, передачі та транспортування продукту, що виробляється, споживачеві. Для цього існує велика кількість сучасних технологій та обладнання, включаючи великий потенціал

стосовно виду палива, яке використовується, та його комбінації у різних режимах роботи підприємства.

Види енергетичного ресурсу, які можливо використовувати у відповідності до вибраної технології, існують різноманітні, в тому числі:

- біодизельне паливо;
- мазут;
- кам'яне вугілля;
- сонячна та вітрова енергія;
- енергія газів, що виділяються на сміттєзвалищах;
- вторинне використання сміття.

Стрімке зростання вартості енергоносіїв гостро ставить питання раціонального та ефективного використання паливно-енергетичних ресурсів. Вугілля є одним з енергоносіїв, розвідані запаси якого можуть забезпечити потреби енергетики і промисловості України у найближчі 300 років. При цьому, якщо в структурі світових запасів палива вугілля складає 67%, нафта – 18% і газ – 15%, то в Україні відповідно 94,5%, 2% і 3,6% [5].

Дуже важливим питанням є забезпечення новим енергозберігаючим теплотехнічним устаткуванням. Пріоритетним завданням на місцевому рівні повинно бути розроблення схем теплопостачання населених пунктів, впровадження заходів щодо підвищення рівня ефективності використання паливно-енергетичних ресурсів, зниження втрат у магістральних та розподільчих теплових мережах методом впровадження сучасних видів теплоізоляції [6].

Найбільш екологічним паливом залишається природний газ, але, використовуючи сучасне устаткування, види комбінації палив та вибір оптимального режиму роботи, можна зменшити кількісні та якісні характеристики викидів шкідливих речовин.

Все частіше й частіше погляди звертаються на використання в якості палива твердих побутових відходів (ТПВ). Перевага ТПВ полягає в тому, що їх не треба шукати, не треба добувати, але в кожному разі їх треба або знищувати, або використовувати. На заводах по переробці впроваджується ручне й механічне сортування ТПВ і його дроблення. Така технологічна переробка відходів дозволяє: по-перше, відібрати кошову сировину для його вторинної переробки; по-друге, відібрати харчову фракцію ТПВ для його наступного компостування; по-третє, відібрати сировину, що представляє екологічну небезпеку при його спалюванні; і нарешті, це дозволить підвищити теплотехнічні й екологічні показники сировини, призначеної для спалювання. Завдяки такій підготовці нижча теплота згоряння ТПВ, призначених до спалювання, досягне 9 МДж/кг [7].

Наприклад, частка енергії, яка виробляється за рахунок спалювання біопалива у Швеції, становить приблизно 17% загального обсягу споживаного палива. Система оподаткування в значній мірі сприяла збільшенню використання біопалива [3].

Відносні ціни являють собою середні ціни, виражені в крон / Мвт·год., призначені для споживачів теплової енергії, які оподатковані повними енергетичними й екологічними податками.

Шведський уряд протягом багатьох років сприяв використанню поновлюваних джерел енергії, у тому числі біопалива, у формі прямих субсидій, інвестиційних грантів і т.п.

Для належного стимулювання такого принципу енергозбереження та зменшення негативного впливу на навколишнє середовище енергетичних підприємств в Україні необхідна еколого-економічна та соціальна направленість політики країни.

Висновки. На сьогоднішній день, поряд зі зльотом цін на блакитне паливо, залишається проблема не тільки вибору енергоресурсу, але і рівня дії шкідливих викидів від використання того чи іншого виду палива або його комбінації. У сучасному світі

вже існують безліч технологій та обладнання для існуючих ТЕЦ, які б задовольняли потреби і споживачів готової продукції, і екологічні норми, і економічну доцільність впровадження відповідної технології для власника енергогенеруючого підприємства. Залишається тільки вибрати оптимальну технологію переобладнання підприємства з урахуванням сучасних умов на світовому ринку палив.

У ході екологічного туру по 10 містах України «Клімат змінюється! Час діяти!» нами було проведено опитування-дослідження стосовно обізнаності громадян відносно еколого-енергетичних проблем, які пов'язані з роботою систем тепло-, електропостачання. Метою дослідження було дізнатися ставлення мешканців міст стосовно цієї проблеми. В процесі опитування було проаналізовано відповіді 56 учасників анкетування. У кожному місті були опитані мешканці різної вікової групи та статі. У опитуванні приймали участь без винятку усі бажаючі мешканці міст незалежно від соціальної, вікової приналежності до суспільства та рівня освіти.

Кількість обізнаних як чоловіків, так і жінок приблизно однакова, загальна чисельність добре обізнаних і погано обізнаних більша 50% у сторону перших. Тобто, судячи із проаналізованих даних, можна говорити про те, що проблемами екологічного характеру переймається велика кількість людей. Громадянам України не байдуже до екологічного становища країни, і насамперед становища місцевості, де мешкають вони, їх діти та онуки. Екологічні проблеми досягли вже таких обертів, що ця проблема стала загальнонаціональною. У зв'язку з цим екологічна освіта займає не останнє місце у житті українців, причому освіта має бути екологізованою.

Використання альтернативних, відновлювальних джерел енергії, енергозбереження, енергоефективність, еколого-економічна доцільність впровадження новітнього устаткування комбінованого використання палив з дотриманням усіх нормативів повинні стати для міста пріоритетними. Як наслідок ефективного переоснащення підприємства слід очікувати скорочення витрати енергоресурсів у значних кількостях, що значно повинно відобразитись на екологічній обстановці міста та на цінній політиці споживання готової продукції мешканцями міста.

Основними складовими заходів з енергозбереження підприємства, енергоефективності на найближчі двадцять років залишається заміна застарілих котлів на сучасні, палиникових пристроїв – на більш ефективні, старих теплообмінників – на нові високо-ефективні, старих труб теплових мереж – на сучасні попередньо ізольовані труби. При споживанні водних ресурсів у якості заходу збереження ефективно використовувати оборотні цикли.

ЛІТЕРАТУРА

1. Энергетика и охрана окружающей среды/ Под ред. Н.Г.Залогина, Л.И.Кроппа, Ю.М.Кострыкина. – М.: Энергия, 1979. – 352с.
2. Вороновский Г.К., Переверзев В.М. Экология и энергетика. – Харьков: Курсор. – 2000. – 274с.
3. Пал М.Х. Энергия и защита окружающей среды. – Падерборн: FIT-Verlag. – 1996. – 449с.
4. Варламов Г.Б., Любчик Г.М., Маляренко В.А. Теплоэнергетичні установки та екологічні аспекти виробництва енергії. – К.: ІВЦ «Видавництво «Політехніка». – 2003. – 232с.
5. Иссермин А.С. Основы сжигания газового топлива. – Л.: Недра. – 1987. – 336с.
6. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов тепловых электростанций/ Л.А.Рихтер, Э.П.Волков, В.М.Покровский. – М.: Энергоиздат. – 1981. – 296с.
7. Фостер К.Ф., Джонстон Д. В. М. Экологическая биотехнология. – М.: Химия. – 1990. – 371с.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ ПОВОДЖЕННЯ ТА УПРАВЛІННЯ ПОБУТОВИМИ ВІДХОДАМИ ВІД ЖИТЛОВИХ БУДИНКІВ РІЗНИХ ГРУП МІСТА ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА

Вступ. Поводження з побутовими відходами є однією з найактуальніших проблем сучасності. Переробка та утилізація відходів – складна і багатофакторна екологічна, економічна, технологічна та соціальна проблема.

Розвиток населених пунктів України, де на обмежених територіях зосереджена більшість населення і об'єктів господарської діяльності, перетворив проблему збору, переробки та розміщення твердих побутових відходів в значну з екологічної й економічної точки зору проблему національного значення стосовно: стану навколишнього середовища, збитку, що завдається здоров'ю населення, втрат значної частини вторинної сировини, збільшення необґрунтованих економічних витрат на збір і розміщення відходів, прямому і непрямому збитку земельному фонду та водним ресурсам.

Найбільшу загрозу для навколишнього природного середовища становлять існуючі в населених пунктах звалища і полігони відходів, а також несанкціоновані («стихійні») звалища сміття, які не лише псують естетичний вигляд міста, а й становлять велику загрозу здоров'ю населення. В даний час майже всі полігони і звалища не відповідають вимогам екологічної безпеки, перевантажені, фільтрати практично не знезаражуються, необхідні їх термінова санація чи рекультивация, пошук і налагодження нових місць для розміщення відходів. Проте можливості для будівництва сучасних полігонів обмежені внаслідок відсутності фінансування і вільних земельних ресурсів.

Найпоширеніший до останнього часу спосіб управління побутовими відходами в містах – вивіз їх на звалища – не вирішує проблему, а, прямо скажемо, посилює її. Звалища – це не тільки епідеміологічна небезпека, вони неминуче стають могутнім джерелом біологічного забруднення.

Ситуацію не змінила поява на початку 80-х років сміттєспалювальних заводів (ССЗ) з пристроями для очищення викидів. ССЗ, подібно до звалищ, були непривітно зустрінуті населенням через побоювання впливу діоксинів і інших забруднюючих речовин повітря, а також через невирішені проблеми з похованням токсичної золи, що утворюється при спалюванні ТПВ. Знаходити майданчики для ССЗ виявилось нітрохи не легшим, ніж для полігонів.

У даний час Україна «потопає» у величезній кількості твердих побутових відходів. Щорічно тут складається до 1,5 млрд. т твердих відходів. Всього в країні їх накопилось понад 30 млрд. т. Звалища відходів займають більше 150 тис. га [1]. Щорічно в м. Дніпродзержинську лише в житловому фонді утворюється близько 43 тис. т ТПВ. Актуальні питання вторинного використання, переробки й знешкодження ТПВ потребують на сьогодні вкладення значних коштів, а традиційний метод складування сміття на звалищах стає малоефективним і небезпечним для навколишнього середовища.

Україна щороку втрачає на смітниках 1 млрд. грн. За попередніми розрахунками спеціалістів уже на першому етапі правильної утилізації відходів в Україні за рік можна переробляти майже 1 млн. т вторсировини й випускати з неї продукції приблизно на 1 млрд. грн. Сортивання відходів в об'ємі лише одного сміттєвоза може дати близько 700-800 грн. доходу. Переробка 400 тис. т макулатури дозволить щороку замінити 400 тис. т целюлози і зберігати 100 тисяч гектарів угідь. 300 тис. т склобою заощадять бли-

зько 200 тис. т первинної сировини вартістю 69,8 млн. грн. Переробка 260 тис. т вторинної полімерної сировини заощадить 31 млн. грн. і значно скоротить імпорт пластичних мас [2].

Постановка задачі. З кожним днем кількість твердих побутових відходів зростає. Це насамперед пов'язано зі збільшенням пакувальних матеріалів різних видів продукції, що викликано зростаючими потребами населення. А разом з тим зростає і загроза для нашого міста.

В даний час в місті існує лише одне офіційне сміттєзвалище, яке введено в експлуатацію ще в 1962р. і куди місто з населенням понад 250 тисяч чоловік вже не одне десятиріччя вивозить свої муніципальні відходи. Запас терміну експлуатації його вичерпаний і ухвалою міської СЕС від 30.09.1991 року експлуатація звалища припинена. Дозволена лише тимчасова експлуатація до закінчення будівництва сміттєспалювального заводу або рішення питання будівництва нового полігону побутових відходів. Загальна площа сміттєзвалища – 3,6 тис. га, відстань до найближчого житла – 1км, середньорічний обсяг відходів, що поступають, перевищує 320 тис. куб. м. Технологія складування ТПВ наступна: сміття розрівнюється, ущільнюється, але без попереднього сортування, аналіз ґрунтових вод не проводиться, метан, що утворюється, не вловлюється за відсутності свердловин, фільтрати не відводяться на очищення.

Неприємні запахи є головною причиною скарг мешканців і робітників районів, що розташовані поблизу звалищ. Це негативне явище проявляється головним чином в ранкові та вечірні години. Утворення біогазу пов'язано з ризиком, зокрема з загрозою виникнення пожеги чи вибухів. Тому необхідно приймати заходи при проектуванні та експлуатації звалища і забезпечувати збір і використання біогазу як палива. Іншою проблемою звалища і прилеглої місцевості є забруднення легкими фракціями сміття. Побутові відходи мають цілий ряд легких компонентів (пластикові пакети, поліетилен, папір та вироби з нього, які можуть розсіюватися вітром). Звісно, це викликає незадоволення серед мешканців районів, що прилягають до звалища, бо виглядає це неестетично і досить неприємно. Відомо, що звалище – зона харчування птахів, а тому улюблене місце. Птах, який харчується на полігоні ТПВ, підштовхує до думки про те, що він є потенційним розповсюджувачем хвороб.

Встановлено той факт, що відходи звалищ викидають в атмосферне повітря гази, які впливають значною мірою на озоновий шар, а це перший крок до глобального потепління. Була і інша спроба змінити стан проблеми з відходами, що склалася в місті – це будівництво сміттєспалювального заводу, яке було розпочате ще в 2001 році і продовжується до сьогодні. Кількість відходів зростає, а будівництво триває. З'являються великі сумніви щодо доцільності і ефективності даного проекту, тому що одного такого заводу для нашого міста не вистачить навіть на половину відходів, що потрапляють на звалище. Перша спроба побудувати ССЗ в Лівобережній частині міста зазнала поразки. Через відмову мешканців від розташування поблизу їх помешкання чергового джерела забруднення місце розташування ССЗ було змінено на Правобережну частину міста. Перший варіант був більш ефективним, тому що тепло, яке можна отримати при спалюванні ТПВ, могли б використовувати лівобережні котельні для опалення в будинках. Також це значно б полегшило роботу як самого комунального автотранспортного підприємства КАТП-042802, так і знизило б вартість комунальних послуг для мешканців на перевезення сміття. Саме тому розташування ССЗ поблизу міського сміттєзвалища має дуже низьку ефективність і майже не змінює становище проблеми ТПВ в місті.

В серпні 2007 року представникам міської влади було запропоновано на розгляд проект організації збору та утилізації ТПВ міста зі створенням полігону представниками італійської компанії Lightning. З невідомих причин міська влада відмовилась від проекту італійської компанії.

На даний час в місті не існує полігону для будівельних матеріалів, існують лише стихійні їх звалища. Практично в усіх балках, що знаходяться в межах міста і на прилеглий території, а також в лісі, що прилягає до лівобережної частини міста, існують несанкціоновані, безладні звалища побутового і будівельного сміття і інших відходів. Організовані і неорганізовані звалища призводять до інтенсивного забруднення ґрунтів, ґрунтових і поверхневих вод, захаращують і спотворюють природний ландшафт в місцях, які могли б служити для відпочинку населення міста, призводять до вимирання лісових насаджень.

У місті Дніпродзержинську послуги з вивезення побутових відходів з житлового фонду всіх форм власності здійснює Комунальне автотранспортне підприємство (КАТП-042802). Щоденно з житлового-комунального фонду та об'єктів суспільного призначення міста це підприємство вивозить на сміттєзвалище 1212-1315 м³ побутових відходів, а протягом року – 320 000 м³.

Окрім КАТП-042802, в місті існує понад 600 приватних підприємств, які також займаються вивозом твердого побутового і будівельного сміття. Такі організації мають свій транспорт і лише купують талони для складування ТПВ на міському сміттєзвалищі, що знаходиться в експлуатації КАТП-042802.

Зношеність рухомого складу, борги житлово-комунальних підприємств, різке підвищення цін на паливо та газ негативно впливають на роботу КАТП-042802 та на санітарний стан міста в цілому. Для забезпечення подальшої роботи щодо санітарного очищення міста, недопущення утворення на його території стихійних сміттєзвалищ необхідно надати фінансову допомогу підприємству, яке забезпечує щоденне вивезення твердих побутових відходів з житлового фонду Дніпродзержинської міської ради. Тож для початку необхідно замінити застарілу техніку на нову, встановлювати норми накопичення ТПВ не на п'ять років, а на коротший термін, надати кошти на своєчасну дезинфекцію контейнерів, сміттєвозів, ввести систему штрафних санкцій за створення стихійних звалищ і, як наслідок, забруднення навколишнього середовища. А взагалі для вирішення ситуації, що склалася в місті, необхідне створення комплексної системи управління ТПВ. Як показує аналіз, не існує універсального методу поводження з ТПВ, який би задовольняв сучасним екологічним та економічним вимогам. Найбільш прийнятним є комбінований метод, який передбачає використання відходів як джерела енергії та вторинної сировини. Саме комплексна переробка ТПВ, що включає сортування, термообробку, ферментацію та інші процеси, забезпечує максимальну екологічну та економічну ефективність.

Таким чином, ключовим процесом у схемі комплексної переробки ТПВ є сортування (у тому числі на основі селективного збору), яке якісно й кількісно змінює склад ТПВ. При цьому не тільки підвищується частка вторинного використання багатьох компонентів ТПВ, а й в значній мірі вирішуються питання видалення небезпечних побутових відходів і баластних компонентів, оптимальної підготовки тих чи інших фракцій компонентів ТПВ для подальшої переробки.

Мета роботи – дослідити та вдосконалити систему поводження та управління відходами від житлового фонду міста.

Методи дослідження – порівняння існуючих методів збору, переробки, опитування населення з подальшим аналізом отриманих результатів та безпосередній аналіз місць розміщення ТПВ.

Об'єкт дослідження – житлово-комунальний фонд міста Дніпродзержинська.

Предмет дослідження – тверде побутове сміття.

Задачі дослідження:

- 1) визначити вплив ТПВ на природне навколишнє середовище;
- 2) виконати аналіз та виявити недоліки діючої у місті системи управління відходами;

3) визначити найбільш перспективні та ефективні методи боротьби з утворенням та накопиченням відходів, які здатні вирішити проблему та покращити екологічний стан міста.

Результати роботи. Дослідження проводилося безпосередньо на місцях утворення, збору та розміщення ТПВ. Збір інформації та аналіз нормативної документації дав змогу зробити розрахунки за деякими нормативними та фактичними показниками. Отримані результати свідчать про невідповідність встановлених норм реальним показникам, а саме:

- кількість контейнерів, смітєвозів приблизно на 20% нижча за розрахункову;
- фактичне середньорічне накопичення ТПВ перевищує нормативне більш, як на 30%, і це лише в житловому фонді міста;
- встановлені норми накопичення для деяких підприємств, що займаються збором відходів, не відповідають фактичним (наприклад для ДП «Шевченківське» – 2,2 при нормі 1,4) [3].

Аналіз морфологічного складу ТПВ, що потрапляють на Дніпродзержинське сміттєзвалище, показав, що основними видами відходів, які утворюються на території міста, являються відходи пластику, поліетилену, пластмаси (21%), паперу (30%), скла (6%), деревини (4%), текстилю (7%) та інших. 51% відходів – це потенційний ресурс, який може бути використаний як вторинна сировина.

Тож одним з шляхів вирішення проблеми ТПВ є впровадження роздільного збору відходів, а також налагодження лінії з сортування та переробки сміття. При цьому найбільш прийнятним буде впровадження такої системи, при якій витрати на збирання, транспортування, утилізацію та знешкодження відходів будуть покриватися не лише за рахунок тарифів на надання цих послуг, а й за рахунок одержання доходу від використання відходів. Надані нами рекомендації дозволять:

- 1) знизити рівень забруднення навколишнього природного середовища;
- 2) покращити санітарно-гігієнічний стан міста;
- 3) звести до мінімуму кількість відходів;
- 4) економити природні ресурси;
- 5) зменшити площі земель, що відводяться під полігони, звалища;
- 6) створити додаткові робочі місця.

Роздільна система збору ТПВ є набагато кращою від утилітарної в гігієнічному, екологічному, економічному та естетичному відношеннях. Отже для її реалізації необхідно передбачити наступні етапи роботи:

- сортування відходів безпосередньо в квартирах;
- організація роздільного збирання ТПВ та доставка їх на сміттесортувальний завод;
- вилучення на сортувальних лініях заводу цінних компонентів – паперу, полімерів, деревини, текстилю, металобрухту і т. д.;
- продукування біогазу з органічної частини ТПВ;
- попередня переробка та підготовка до реалізації вторсировини;
- реалізація утильсировини споживачам;
- брикетування невідсортованої частини ТПВ.

Найголовнішим для такої системи є початкове сортування відходів самими мешканцями. Для початку відходи можна сортувати на дві фракції у два різнокольорових пакети (наприклад, в червоний – папір, пластик, скло, гума, метал, а в зелений – харчові відходи та інші, що не підлягають сортуванню). Поступово переводити населення на окреме сортування, тобто для кожного морфологічного виду окремий пакет, але це лише після того, як люди звикнуть взагалі не змішувати свої продукти життєдіяльності.

Але ніяка програма збору вторсировини не працюватиме «сама собою», без певних зусиль міської влади. Нижче розглянуто можливі механізми участі міських, регіо-

нальних і національних властей. Найпростіше, що можуть зробити місцеві власті для заохочення збору вторсировини – це обладнати *центр по її збору*. Це може бути кіоск, декілька контейнерів (або просто обгороджених ділянок), куди громадянам пропонується здавати або викидати певні матеріали (наприклад, контейнер для зеленого скла, контейнер для газетного паперу і т.п.). Але для ефективної роботи такого центру потрібно буде неодноразово оповістити населення про його наявність і дуже чітко пояснити «правила користування»: що і в який контейнер викидати, в якому вигляді (наприклад – вимиті пляшки), і що викидати не можна. Останній момент дуже важливий: наприклад, у жодному випадку не можна змішувати темно-зелене скло з лампочками або шибкою. Крім того, від властей потрібно буде знайти ринок збуту для матеріалів і організувати їх вивіз, а, можливо, ще і певну переробку, щоб задовольнити ринковим стандартам (подрібнення скла, пресування і упаковка паперу і т.д.). Необхідний регулярний вивіз утильсировини, щоб населення переконалося у вірності дій і мало певний стимул. Важливу роль може зіграти стимул економічний – введення диференційованої платні за вивіз (утилізацію) відходів в залежності від їх кількості. Вона також стимулює скорочення відходів. Диференційована платня не тільки впливає на споживчу поведінку, але і спонукає до повторного використання речей – полагодити, продати або передати добродійним організаціям (ось тільки де вони) замість того, щоб викинути. Така платня за сміття звичайно стягується залежно від об'єму.

Варто відзначити ще один економічний інструмент управління відходами – встановлення заставної ціни, за якою можна здати ті або інші використані предмети.

Дуже важливо відзначити і те, що ні економічні стимули, ні закони і ухвали не замінюють стимулів моральних і, отже, не відміняють необхідності роботи з громадськістю. Навіть обов'язкова програма, щоб працювала, повинна бути визнана громадськістю як розумна і осмислена. Інакше вона дійсно може швидше стимулювати протизаконну поведінку.

Найтяжчим в реалізації даного проекту, особливо для інженерів із служб комунального господарства, є залучення, організація населення, і це обумовлює їх негативне відношення до вторинної переробки взагалі. Нездатність привернути населення часто маскується такими доводами, як «наші люди не німці і ніколи роздільно не збиратимуть різні види відходів», «ця система у нас не працюватиме». Але ж ми ще навіть не пробували, а вже так песимістично реагуємо. Тому, перш ніж стверджувати, необхідно спробувати. Потрібно обрати лише декілька експериментальних ділянок, неодноразово пояснити мешканцям правила, і результати скажуть самі за себе. Наскільки ж можна розраховувати на участь населення в програмах по збору вторсировини? Згідно результатів опитування *89% населення* готові з ентузіазмом брати участь в програмах по вилученню вторсировини з відходів незалежно від матеріальних вигод. Дуже важливо відмітити, що це люди добре поінформовані в питаннях «ресайклингу», і що часто вже брали участь в якихось програмах. Наявність такої великої групи «активістів» є результатом попередньої роботи з громадськістю, експериментальних проектів і т.п. Там, де увага громадськості тільки починає звертатися до «ресайклингу», ця група може бути помітно меншою. Проте якась кількість людей, охочих робити «екологічну справу», знайдеться завжди. *2% населення* відноситься до збору вторсировини більш менш недоброзичливо – вони вважають, що це вимагає дуже багатьох зусиль, що це не вигідно, що це справа властей, а не населення і т.п. Залучення в програму цієї категорії вимагає великих зусиль і безперечних матеріальних вигод для них, і лише *9% населення* безнадійні – вони не хочуть і практично ні за яких умов не братимуть участь в програмі.

Дуже ефективним джерелом впливу на громадськість є дитячі установи, перш за все школи. Діти сприйнятливіші до нових ідей і здатні потім передати їх батькам. На нашу думку, до розумних і цілеспрямованих дій громадськості людей необхідно прив-

чати ще з дошкільного віку, тим самим виховуючи в них свідомість і повагу до оточуючого їх середовища.

Для реалізації комплексної переробки ТПВ в місті бракує умов для залучення громадян до впровадження системи, коштів, робочого персоналу і звісно бажання цим займатися. Але ж в нашому місті є майже готовий сміттєперероблювальний завод, більша частина свідомого населення і навіть можливі ринки збуту вторсировини. Невже металургійному комбінату не потрібен металобрухт, а хімічним підприємствам – готові полімери, які можна вторинно використовувати, а не створювати, і тим самим збільшувати їх кількість? Чи в Україні не існує підприємств, які виготовляють алкогольні напої і їм не потрібне скло за нижчою ціною ніж сировина для його виготовлення? Чи нашому місту не потрібен газ, тепло та опалення в наших помешканнях? А всього для успішного здійснення програми вилучення з відходів або збору вторсировини і його переробки необхідно лише дотримуватися наступних принципів [4]:

- *"Розвивати і вивчати ринки"*. Успіх програм вилучення і переробки вторсировини зрештою залежить від стану ринків вторсировини. Розділення відходів коштує грошей і тому економічно вигідно тільки тоді, коли кінцеві продукти знаходять збут або коли вдається уникнути значної платні за розміщення відходів на звалищі чи за їх спалювання.

- *"Починати з малого"*. Більшість успішних програм з переробки вторсировини починалися як експериментальні або «пілотні проекти», які дозволяли керівникам набратись досвіду, вивчити ринки збуту і підготуватися до здійснення масштабніших проектів.

- *"Привертати населення з ранніх стадій здійснення програми"*. Важливість цього принципу неможливо переоцінити, оскільки саме населення – головна дійова особа в зборі вторсировини.

- *"Ставити реалістичні цілі і завдання"*. При постановці цілей слід чітко визначити цифри і результати, які мають бути досягнуті.

Як було зазначено раніше, місцевій владі м. Дніпродзержинська було запропоновано будівництво полігону ТПВ. Хоча, на нашу думку, це значно б не покращило екологічний стан міста, тому що полігони мають як переваги, так і недоліки. По-перше, необхідна територія для його розміщення. По-друге, необхідні величезні кошти для його будівництва і експлуатації. По-третє, необхідно створити таку систему контролю за станом ґрунтових вод, атмосферного повітря і утилізації фільтраційних вод, до якої ми якщо і прийдемо, то років через двадцять. В-четвертих, місто взагалі не має спеціалізованих місць для складування будівельного сміття, то ж з'являється необхідність у створенні іншого полігону, окрім того, що для ТПВ. На наш погляд, будівництво полігону доцільно лише в тому випадку, коли програма комплексної переробки ТПВ за якимись обставинами не виправдала себе.

Висновки. З наведеного очевидно, що стан усієї сфери поводження з відходами в місті потребує істотного поліпшення. Недостатня кількість контейнерів, сміттєвозів спричиняє утворення великої кількості ТПВ на подвір'ях будинків, відсутність облагоджених майданчиків призводить до засмічення прилеглих територій поліетиленовими пакетами, папером, пластиковою тарою. Діюча система часткового вивозу сміття за талонами сприяє появі несанкціонованих смітників на окраїнах міста. Для вирішення проблеми з ТПВ необхідно вжити комплекс дієвих заходів як органами місцевого самоврядування, їхніми виконавчими органами, комунальними службами і підприємствами, так і іншими суб'єктами сфери поводження з відходами незалежно від форми власності та підпорядкованості.

Основними напрямками розвитку сфери поводження з відходами в місті перш за все мають стати:

- організація селективного збору відходів у мешканців житлового фонду;
- промислова переробка ТПВ;
- планування та організація полігона ТПВ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ф.В.Стольберг. Экология города: Учебник. – К.: Либра. – 2000. – 464с.
2. Вечірній Київ, № 36 від 26.09.2007: «Гроші із сміття».
3. Рішення виконавчого комітету Дніпродзержинської міської ради № 576 від 31.08.2006. – 2с.
4. Проблема твердых відходів: Комплексний підхід/ О.М.Черп, В.Н.Вініченко. – К.: Эколайн. – 1996. – 102с.

УДК 57.083

БОНДАРЬ И.В., к.б.н., доцент
СМЕТАНИН В.Т., д.с.-х.н., профессор
ГОРЧАКОВ В.А.,* директор

Днепродзержинский государственный технический университет
*ООО" НПП" Витан"

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА РОСТ И КАРОТИНОГЕНЕЗ МУКОРОВОГО ГРИБА *BLAKESLEA TRISPORA*

Введение. Гуминовые кислоты – это сложная смесь природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их гумификации (продукты биохимического превращения продуктов разложения органических остатков в гумус при участии микроорганизмов, влаги и кислорода атмосферы). В сухом состоянии неплавкий аморфный темно-бурый порошкообразный продукт. Гуминовые кислоты входят в состав органической массы торфов (25-50%), земляных и блестящих бурых углей (соответственно 45-60 и 5-15%), окисленных каменных углей (до 60%), некоторых почв (до 10%), откуда извлекаются обработкой слабыми водными растворами щелочей. При нейтрализации образующихся при этом растворов солей (гуматов) гуминовые кислоты выпадают в виде темно-окрашенного объемистого осадка.

По химической структуре гуминовые кислоты – высокомолекулярные (мол. м. 1300-1500) конденсированные ароматические соединения, в которых установлено наличие фенольных гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и ацетогрупп, простых эфирных связей и др. Элементный состав: 50-70% углерода, 4-6% водорода, 25-35% кислорода.

Гуминовые вещества – это сложная смесь высокомолекулярных и полифункциональных соединений алициклической, гидроароматической, ароматической и гетероциклической природы, замещенных разной длины алкильными цепями как нормального, так и изостроения, включающих неопределенные связи с различными функциональными группами. Можно сказать, что между лигнином и гуминовыми веществами нет резкого скачка; скорее здесь наблюдается относительно плавный переход, если последний термин применим к молекулам. Гуминовые вещества – важнейшие элементы питания живых организмов, несущие энергетические запасы, необходимые для биоты или непосредственно усваиваемые микроорганизмами и растениями. Известно, что именно в форме гуминовых веществ в почвах накапливается до 90-99% азота, примерно половина всего фосфора и серы, различные необходимые микроэлементы.

Далее может быть упомянута транспортная функция, когда наряду с малорастворимыми соединениями они образуют достаточно устойчивые, но растворимые и способные к геохимической миграции соединения. Существенны регуляторные функции гуминовых веществ. Например, формируя окраску гумусных горизонтов, они влияют на тепловой режим; ответственны за образование почвенной структуры, за растворение нерастворимых минералов и др. Их протекторная функция заключается в защите почвенной биоты и растительного покрова в случае неблагоприятных экстремальных ситуаций, в частности – засухи. Кроме того, они способны связывать радионуклиды, пестициды, детергенты и иные техногенные отбросы, надолго выводя их из оборота и способствуя разложению. Это далеко не полный перечень функций, выполняемых гуминовыми веществами.

Лигнин и гуминовые вещества, являясь сами биологически активными соединениями, при их обработке, специфической в каждом конкретном случае, могут быть источниками новых разнообразных биологически активных веществ. Тому имеются достаточно многочисленные примеры. Самый известный из них – широко применяемый в клинической практике сорбент «медицинский лигнин» или полифепан (Леванова).

Постановка задачи. Для изучения влияния на рост и каротиногенез разбавленных препаратов гуминовых кислот использовались два препарата 8%-ной концентрации: препарат 1 содержал комплекс микроэлементов, препарат 2 – микроэлементов не содержал. Препараты гуминовых кислот вводили в твердые агаризованные среды (МПА и Сабуро) в дозе 2,5% и в жидкие ферментационные среды для модельных ферментаций на колбах (среды содержали кукурузный экстракт, зеленую патоку, растительное масло и водопроводную воду) в диапазоне концентраций от 90 до 2,5% от общего объема питательной среды. Инокуляцию маточных колб проводили раздельно (+) и (-) половыми формами посевного материала мукорового гриба *Blakeslea trispora*. Засев ферментационных колб осуществляли при совместном выращивании (+) и (-) половых форм посевного материала. Длительность ферментации составляла 71-72 часов. Ферментацию проводили в колбах Эрленмейера объемом 800 см³, содержащих по 50 см³ питательной среды следующего состава: зеленая патока – 25 г/дм³; кукурузный экстракт – 97 г/дм³; масло – 1,75 см³/50 см³.

Результаты работы. В образцах с растворами гуминовых кислот определялось содержание азота аминного (мг/%), редуцирующих веществ (%), рН до стерилизации и после стерилизации горячим паром при 120°C в течение 40 мин.

Результаты биохимического анализа показали, что в 8%-ном растворе экстракта гуминовых кислот с микроэлементами до стерилизации активная кислотность составляла 9,2; содержание азота аминного – 116,6 мг/%; редуцирующие вещества – 0,095%.

8%-ный раствор гуминовых веществ без микроэлементов до стерилизации имел следующий состав: азот аминный – 90,5 мг/%; редуцирующие вещества – 0,53 %; рН – 9,8.

После стерилизации автоклавированием в 8%-ном растворе экстракта гуминовых кислот с микроэлементами активная кислотность составляла 9,43; содержание азота аминного – 120,4 мг/%; содержание редуцирующих веществ – 0,00%.

Химический состав 8%-ного экстракта гуминовых веществ без микроэлементов после стерилизации составил: содержание азота аминного – 112,5 мг/%; массовая доля редуцирующих веществ – 0,00%; рН – 9,76.

Таким образом, растворы гуминовых кислот (несмотря на то, что они являются полиоксикарбоновыми кислотами) имеют сильно щелочную реакцию, что легко объясняется условиями их экстрагирования. Поэтому при введении растворов гуминовых кислот в состав питательных сред для мукорового гриба *Blakeslea trispora* нами использовалось подкисление питательных сред до стерилизации раствором сульфатной кислоты до рН 6,8÷6,5, что в свою очередь может привести к образованию сахароаминов.

Химический состав разбавленных растворов гуминовых кислот показал, что биополимеры, входящие в состав гуминовых кислот, содержат значительное количество легко утилизируемого источника азотного питания и практически не содержат редуцирующих веществ, необходимых грибу как для процессов первичного, так и вторичного метаболизма. Поэтому, гуминовые кислоты могут рассматриваться только как альтернатива для источника азотного питания (экстракта кукурузного).

Растворы гуминовых кислот стабильны в процессе стерилизации автоклавированием. Это можно объяснить тем фактором, что гуминовые кислоты имеют характер слабых двух- и трехосновных кислот, т.е. имеют несколько точек эквивалентности и проявляют себя как буферные саморегулирующиеся системы, устойчивые к воздействию многих факторов окружающей среды.

Во время стерилизации растворов гуминовых кислот незначительные количества редуцирующих веществ, содержащихся в препаратах, полностью разрушились или модифицировались в другие химические соединения (например, произошло незначительное разрушение лигнина).

В обоих препаратах во время термической стерилизации наблюдались незначительные изменения содержания азота аминного в сторону его увеличения (возможно за счет незначительного распада гуминовых кислот). Подобное явление наблюдается на питательных средах с мукой или на средах с белковыми молекулами (особенно средней и большой молекулярной массы).

Представленные для анализа образцы растворов гуминовых кислот были проанализированы на показатель МАФМ и содержание плесневых грибов с целью подтверждения бактерицидного и фунгицидного действия растворов гуминовых кислот.

В ходе проведения этих анализов было установлено, что даже нестерильные 8%-ные растворы гуминовых кислот не содержат микроорганизмов, т.е. обладают сильным бактерицидным и фунгицидным действием, и поэтому могут использоваться не только в качестве ветеринарных и лекарственных препаратов, но и в качестве антисептиков, например в пищевой промышленности для увеличения сроков хранения пищевых продуктов.

Результаты изучения влияния растворов гуминовых кислот на каротиногенез и биосинтез в процессах первичного и вторичного метаболизма представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние разбавленных растворов гуминовых кислот на каротиногенез и биосинтез

Кол-во р-ра гуминовых кислот см ³ /50 см ³ среды	% от объема среды	Биомасса, г/дм ³	Массовая доля бета-каротина г/дм ³	Биомасса, г/дм ³	Массовая доля бета-каротина г/дм ³
Проба 1 – экстракт торфа с микроэлементами				Проба 2 – экстракт торфа без микроэлементов	
0,25	0,5	10,0	0,3	0,2	9,0
0,75	1,5	7,0	0,2	0,75	0,1
1,25	2,5	4,0	0,1	2,0	0,05
1,50	3,0	4,0	отсутствует	2,5	отсутствует
3,00	3,0	2,0	отсутствует	4,0	отсутствует
10,00	20,0	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
25,00	50,0	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
50,00	100,0	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
контроль	0	32	2,9	32	2,9

Выводы. В ходе исследования влияния разбавленных растворов гуминовых кислот на рост биомассы и каротиногенез мукорового гриба *Blakeslea trispor* было установлено:

1. Препараты гуминовых кислот не могут полностью заменить другие источники азотного питания в составе ферментационной питательной среды, такие как кукурузный экстракт или другие азотосодержащие субстраты.

2. Растворы гуминовых кислот обладают значительным бактерицидным и фунгицидным действием, поэтому могут вводиться в состав питательных сред только в крайне незначительных дозах (возможно эти дозы близки к гомеопатическим). Однако для этого еще необходимо установить факт положительного влияния сверхнизких доз гуминовых кислот на каротиногенез и рост биомассы.

3. Растворы гуминовых кислот могут использоваться не только в качестве ветеринарных и лекарственных препаратов, но и в качестве антисептиков, например, в пищевой промышленности для увеличения сроков хранения пищевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструментальные методы в почвенной микробиологии/ Под общ. ред. Е.И.Андреюк. – Киев: Наук. думка. – 1982. – 176с.
2. Кононова М.М. К изучению процесса гумусовых веществ. – Почвоведение, 1944, №10. – С.456-70.
3. Кононова М.М. Органические вещества почвы. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 314с.