

с. 5. *Феропатнов А. П.* Новый подход к оценке качества продукции [Текст] / А. П. Феропатнов // Стандарты и качество. – 1993. – №10. – С. 55–57. 6. *Лулатов Н. Н.* Методологические подходы к проектированию рецептур многокомпонентных пищевых продуктов III поколения [Текст] / Н. Н. Лулатов // Разработка процессов получения комбинированных продуктов питания : Всес. науч.-техн. конф. : тез. докл. – М., 1988. – С. 10–11.

Надійшла до редколегії 20.03.2013

УДК 635.64:661665.2

Математичне моделювання овочевих консервів із заданими споживними властивостями/ Дуденко Н.В., Ольховська В. С // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 1 (977). – С. 116-122. – Бібліогр.: 6 назв.

Определено и экспериментально подтверждено методом математического моделирования рациональный состав рецептурных компонентов овощной икры.

Ключевые слова: математическое моделирование, рецептурные компоненты, пищевая ценность, показатели качества.

Determined and experimentally confirmed by mathematical modeling rational composition of prescription components vegetable caviar.

Keywords: mathematical modeling, recipe ingredients, nutritional value, performance kachetva.

УДК 544.723

В. В. ШАВКУН, аспирант, ГВУЗ «ПГТУ», Мариуполь;

А. Е. КАПУСТИН, д-р хим. наук, проф., зав. каф., ГВУЗ «ПГТУ», Мариуполь;

Э. О. БУТЕНКО, канд. техн. наук, н. с., ГВУЗ «ПГТУ», Мариуполь

ОЧИСТКА ОТСТОЙНИКА ПОЛИГОНА ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ОТ ФЕНОЛОВ

Статья посвящена исследованию процессов удаления фенолов из отстойника, расположенного на полигоне твердых бытовых отходов города Мариуполя. Изучены кинетические закономерности процесса нейтрализации фенолов отстойника. Показана зависимость скорости процесса от основности нейтрализующего компонента, фракционного состава твердой фазы, содержания нейтрального твердого компонента.

Ключевые слова: отстойник, полигон твердых бытовых отходов, нейтрализация, очистка

Введение. Исследуемый отстойник расположен на территории полигона твердых бытовых отходов г. Мариуполя, между существующей свалкой и строящимся полигоном (рис. 1). Отстойник оказывает негативное воздействие на грунтовые и поверхностные воды, поскольку расположен на левом берегу р. Кальмиус, в 6700 м от ее впадения в Азовское море [1].

Предварительный химический анализ воды [2] отстойника показал, что наибольшие превышения ПДК наблюдаются для фенолов (в 41 раз – для жидкой фазы отстойника и 684 раза – для воды пробуренных непосредственно возле отстойника скважин). Кроме фенолов обнаружены превышения ПДК содержания железа (в 3346,3 раза – в жидкой фазе отстойника и в 4934,3 раза – в воде скважин).

В связи с полученными данными, необходимой является нейтрализация загрязнителей осаждением неорганических компонентов и адсорбцией органики. Главной технологической задачей является проведение процесса дезактивации фенолов с использованием доступных, недорогих и нетоксичных компонентов.



Рис. 1 - Расположение отстойника на полигоне твердых бытовых отходов

Цель работы. Целью данной работы явились исследования кинетических закономерностей протекания процессов нейтрализации содержащихся в отстойнике фенолов.

Методика экспериментов. Исследования кинетики осаждения твердой фазы проводили в стеклянных цилиндрах емкостью 50 мл, диаметром около 1 см. Скорость процесса изучали наблюдением за двумя параметрами – изменением мутности раствора и изменением цвета раствора. Изменения мутности и цвета раствора определяли фотоколориметром с длиной кювет 20 мм.

Кинетические закономерности в зависимости от основности изучали по времени, необходимому для 50% осаждения твердой фазы ($\tau_{1/2}$). Исследования проводили с фракциями оксида кальция и металлургического шлака 1-2 мм.

Исследования влияния основности на скорость образования осадка проводили в стеклянных цилиндрах емкостью 50 мл, диаметром около 1 см. Образование первичного слоя принимали за начало процесса слоеобразования и фиксировали время уменьшения его толщины в два раза ($\tau_{1/2}$). То есть, фактически фиксировали скорость изменения структуры осадка в процессе гидротермальных превращений. Исследования проводили при различных соотношениях оксида кальция к металлургическому шлаку, при размере частиц 1-2 мм. Во всех случаях количество оксида кальция соответствовало стехиометрическому.

Для изучения распределения частиц их вводили через стеклянную трубку диаметром 8 см в заполненную водой емкость с толщиной воды 2 м и измеряли высоту и диаметр образующегося на дне конуса. Принимали, что средняя толщина водного слоя составляет 2 м, плотность жидкой фазы составляет 1 г/мл.

Фенол определяли фотометрическим методом [3] с 4-аминоантипирином в щелочной среде (рН = 10,0) в присутствии персульфата аммония с образованием антипиринового красителя, при длине волны $\lambda = 460$ нм и кювете с крышками с рабочей длиной волны 50 мм.

Определение концентрации фенола после процесса сорбции определяли следующим образом: к аликвотной части в 25 мл добавляли 0,5 мл 5 %-го раствора карбоната натрия, затем 1,0 мл раствора диазотированного п-нитроанилина. Смесь тщательно перемешивали и через 15 минут определяли оптическую плотность полученного раствора при длине волны $\lambda = 570$ нм и кюветы с крышками длиной 50 мм.

Обсуждение результатов. Изучали зависимость скорости протекания процесса нейтрализации фенолов от таких параметров, как основность нейтрализующего компонента, фракционный состав твердой фазы, содержание нейтрального твердого компонента.

Кинетические закономерности процессов осаждения, определяемые по мутности раствора, показали, что мутность в начальный момент времени увеличивается (рис. 2).

Это объясняется образованием взвешенных частиц гидроксидов двухвалентного и трехвалентного железа.

Изменение цвета осадка показывает, что основной процесс окисления двухвалентного железа протекает не в объеме раствора, а в твердой фазе (рис. 3).

Введение основного вещества в чистом виде в жидкую фазу отстойника является нецелесообразным, поскольку в этом случае скорость нейтрализации будет протекать локально, очень быстро, твердая фаза нейтрализующего не будет успевать полностью

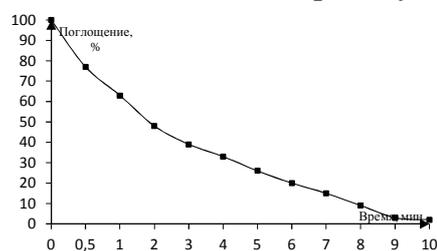


Рис. 2 - Изменение мутности раствора

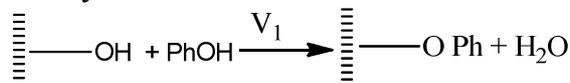
вступать в реакцию, из-за блокирования образующимся осадком гидроксидов. Поэтому данный компонент разбавляли нейтральным веществом – металлургическим шлаком.

Изменение времени осаждения показано на рис. 4.

Существуют различные методы очистки загрязненных вод от растворенного в них фенола. С этой целью используют различные органические и неорганические сорбенты, позволяющие извлекать примеси фенола из сточных вод. СДГ являются сорбентами, позволяющими практически полностью извлекать фенол из стоков [4].

В нашей работе изучена кинетика ионообменной сорбции фенола на СДГ различного состава.

Реакции анионного обмена для фенола и его производных на слоистых двойных гидроксидах протекают по следующей схеме:



Так как фенол является кислотой, то представленная реакция анионного обмена является реакцией нейтрализации, поэтому процесс ионного обмена протекает довольно быстро.

Для определения параметров процесса были проведены исследования сорбции фенолов на СДГ. Исследование проводили в реакторе смешения с периодическим отбором проб, концентрацию фенола определяли спектрофотометрически. Полученные данные представлены на рис. 5.

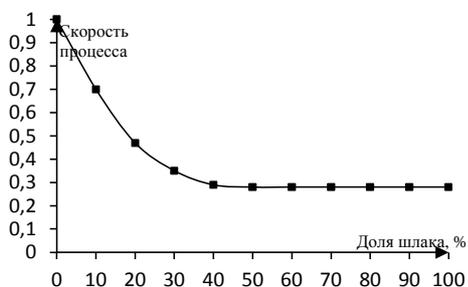


Рис. 4 - Зависимость скорости осаждения от содержания шлака

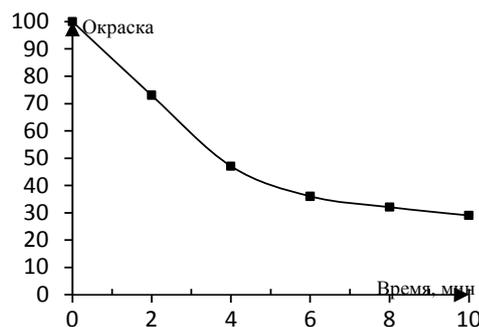


Рис. 3 - Изменение цветности раствора

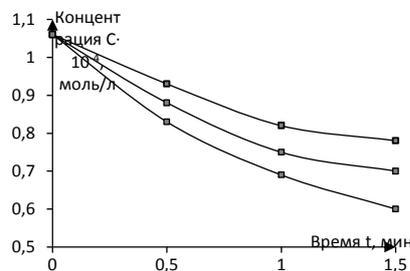


Рис. 5 - Изменение концентрации фенола во времени при различной массе сорбента; 1 – 0,1 г, 2 – 0,15 г, 3 – 0,2 г; t = 20 °С.

Полученные результаты экспериментов хорошо линеаризируются в координатах $\ln(C_0/C) - t$, что говорит о первом концентрационном порядке по адсорбату:

$$v = k \times C_{\text{PhOH}}$$

Зависимость константы скорости сорбции первого порядка от массы сорбента показана на рис. 7.

Для замены массы сорбентов на концентрации активных центров в объеме раствора использовали значения емкости для всех СДГ по фенолу, определенные в условиях термодинамического равновесия (табл. 1).

Таблица 1 - Значение динамической емкости сорбентов по фенолу

Mg/Mg+Al), моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
E, мэкв/г	0,18	0,31	0,36	0,46

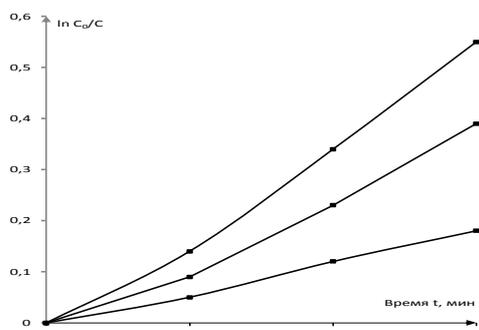


Рис. 6 - Зависимость $\ln(C_0/C)$ от времени сорбции; 1 – 0,1 г, 2 – 0,15 г, 3 – 0,2 г; $t = 20^\circ\text{C}$.

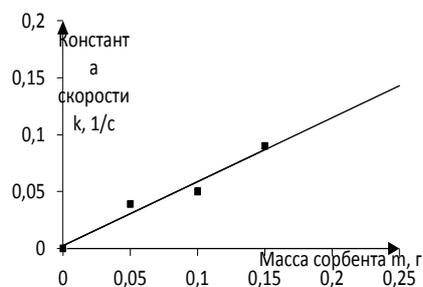


Рис. 7 - Зависимость константы скорости сорбции фенола от массы сорбента ($t = 20^\circ\text{C}$)

Окончательное кинетическое уравнение второго порядка имеет вид:

$$t - k \times C_{\text{фенол}} \times C_{\text{ад.}}$$

Исследовалась адсорбционная способность в реакциях с фенолом сорбентов с различной степенью изоморфного замещения. Были рассчитаны значения констант скорости сорбции фенола для сорбентов с различным мольным соотношением $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Al})$. Полученные значения констант представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Значения констант скорости сорбции второго порядка для сорбентов различного состава

$\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Al})$, моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
$k \times 10^3$, л/моль·с	0,18	0,31	0,36	0,46

Для определения активационных параметров процессов сорбции фенолов слоистыми двойными гидроксидами было изучено протекание ионного обмена при различных температурах. Полученные данные представлены в виде кривых на рис. 8.

Поскольку скорость реакции сильной кислоты фенола с твердым основанием протекает быстро, то линеаризацию проводили в начальный момент времени. Были определены значения констант скорости сорбции фенола для различных температур. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Значение констант скорости сорбции фенола при различных температурах

T, K	294	313	333	348
k , с^{-1}	0,08	0,24	0,33	0,46
$E = 29,1 \text{ кДж/моль}$			$K_0 = 0,9 \cdot 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	

Полученное значение энергии активации говорит о том, что реакция протекает в диффузионной области, но уже значительно ближе к кинетической области, чем для других исследуемых сорбатов, что объясняется высокой кислотностью фенола.

Поскольку установлено, что наиболее рациональным использованием оксида кальция и шлака является проведение процесса в кинетической области, то для преодоления внутридиффузионного сопротивления необходимо уменьшать размер частиц шлака с целью увеличения отношения внешней и внутренней поверхностей. С этой целью были проведены эксперименты по изучению влияния фракционного состава осадителя на кинетику процесса нейтрализации. Фракционный состав исследованных смесей представлен в табл. 4.

Таблица 4 - Размер исследованных фракций, мм

1	0,08-0,2	6	3,0-4,0
2	0,2-0,5	7	3,0-5,0
3	0,5-1,0	8	5,0-10,0
4	1,0-2,0	9	10-50
5	2,0-3,0	10	>50

Изменение времени осаждения показано на рис. 9. Во всех случаях количество оксида кальция соответствовало стехиометрическим расчетам.

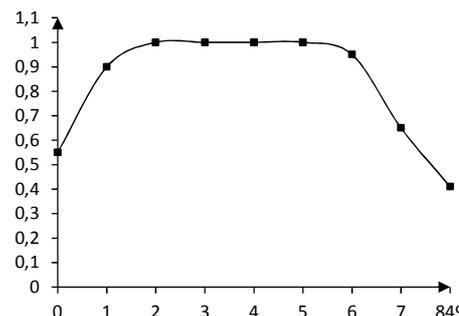
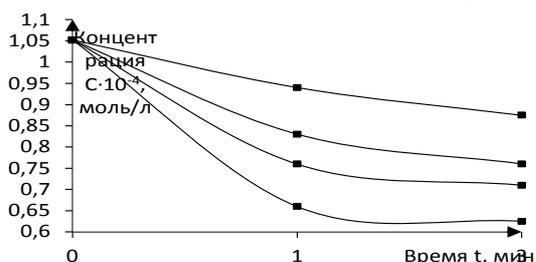


Рис. 8 - Изменение концентрации фенола во времени при различных температурах; 1 – 21 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С, 4 – 75 °С

Рис. 9 - Зависимость скорости нейтрализации от размера частиц

С уменьшением размера частиц увеличивается их удельная внутренняя и внешняя поверхности, что должно вызывать значительное увеличение скорости. Однако, наблюдается снижение эффективной скорости, причем при размере менее 0,1 мм оно становится критическим. Снижение скорости в области мелких частиц оксида кальция и шлака можно объяснить образованием монолитной структуры, что приводит к снижению диффузии между частичками. В этом случае реакция протекает практически на внешней поверхности образовавшегося монолита. При увеличении размера частиц снижается их удельная поверхность, что также приводит к снижению скорости.

Таким образом, наблюдаются два противоположных процесса, что и вызывает экстремальную зависимость скорости процесса от эффективного размера частиц. Решить эту проблему возможно перемешиванием субстрата с целью перехода в кинетическую область. При отсутствии такого перемешивания следует работать с определенной фракцией частиц, соответствующей максимуму скорости. Оптимальный размер частиц составляет 1-2,5 мм.

Для изучения влияния основности на скорость образования осадка были поставлены следующие эксперименты. После добавления твердого основного композита, состоящего из оксида кальция и металлургического шлака, наблюдали за образованием осадка на дне цилиндра. На рис. 10 показано изменение скорости уплотнения осадка от основности твердого материала.

Из приведенных на рис.10 данных видно, что скорость упрочнения осадка на дне отстойника возрастает симбатно с увеличением основности твердого материала, то есть, с увеличением содержания оксида кальция.

Изучение влияния фракционного состава твердой фазы на скорость созревания осадка показало, что при очень малом размере частиц твердого материала скорость уплотнения осадка мала (рис. 11).

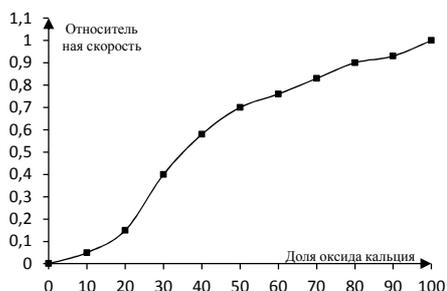


Рис. 10 - Зависимость скорости уплотнения осадка от основности твердой смеси

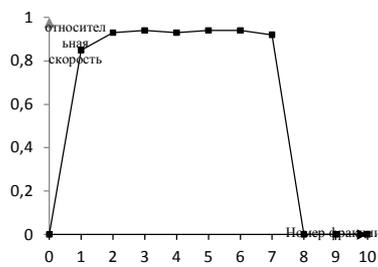


Рис. 11 - Влияние размера частиц на скорость уплотнения осадка

Это объясняется низкой эффективной плотностью частиц, вследствие чего они пребывают во взвешенном слое. При дальнейшем увеличении размеров частиц скорость

уплотнения практически не меняется. Наблюдаемая «нулевая» скорость осаждения для частиц размером свыше 5 мм является лишь методическим отклонением из-за того, что размер частиц сопоставим с размером толщины осадка. В действительности, при очень больших размерах частиц скорость будет снижаться, однако крутизна снижения значительно меньше. Увеличение плотности осадка симбатно связано со скоростью уплотнения и достигает максимального значения при размерах частиц от 1 до 5 мм.

Поскольку образующийся на дне отстойника слой представляет собой композитное соединение сложного состава, в основе которого находится твердое пористое тело, то влияние давления на прочность образующегося монолита может быть критическим. Из рис. 12 видно, что наблюдается практически пропорциональная зависимость, т.е. при создании эффективного слоя, обладающего высокой прочностью, следует стремиться к повышению прилагаемого давления.

Поскольку необходимо было получить асфальтоподобный слой на дне отстойника, а загрузка возможна только с поверхности, было проведено исследование распределения частиц при падении через водный слой. Было обнаружено, что для частиц размером более 5 см диаметр конуса и его высота не зависят от размера частиц и определяются только количеством введенной твердой фазы (угол откоса составляет более 30 °). Изменение угла откоса для других фракций показано на рис. 13.

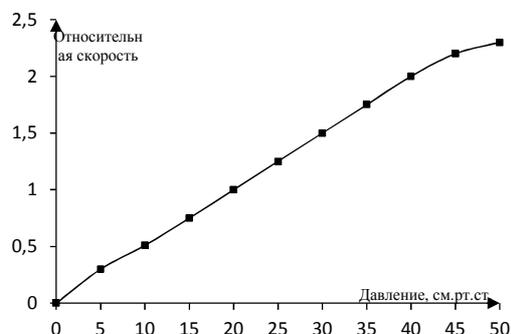


Рис. 12 - Зависимость скорости уплотнения осадка от давления

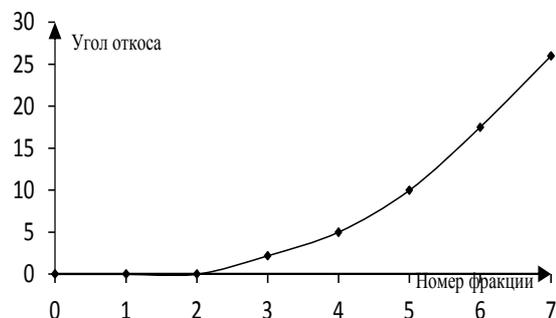


Рис. 13 - Изменение угла откоса для различных фракций шлака

При использовании частиц большого размера эффективная толщина слоя уменьшается примерно в 5 раз за счет осыпания частиц.

Выводы. Кинетические исследования подтвердили эффективность использования данной методики для нейтрализации фенолов, содержащихся в отстойнике полигона твердых бытовых отходов. Наиболее целесообразным является разбавление основного вещества нейтральным веществом – металлургическим шлаком. Установлено, что для преодоления внутридиффузионного сопротивления необходимо уменьшать размер частиц шлака с целью увеличения отношения внешней и внутренней поверхностей. Определена необходимость перемешивания субстрата с целью перехода в кинетическую область. Изучение влияния фракционного состава твердой фазы на скорость созревания осадка показало, что при очень малом размере частиц твердого материала скорость уплотнения осадка мала.

Список літератури: 1. V. Shavkun, A. Kapustin, Azov Sea contamination by Dumps and Landfill // 6th Dubrovnik conference on sustainable development of energy water and environment systems, Croatia, P. 229-230. 2. Removal of chemical and biological contaminants by LDH // 6th Dubrovnik conference on sustainable development of energy water and environment systems, Croatia, P. 229-230. 3. Шавкун В. В., Капустин А. Е. Исследование пруда-шламонакопителя на полигоне твердых бытовых отходов [Текст] // I Межотраслевая научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, 27-28 марта 2012 г., г. Харьков: сборник трудов / УкрГНТЦ «Энергосталь» . – Х., 2012. – С. 498-501. 4. Бутенко Э. О., Сорбционное удаление токсических соединений из промышленных сточных вод при помощи

УДК 544.723

Очистка отстойника полигона твердых бытовых отходов от фенолов/ Шавкун В. В., Капустин А. Е., Бутенко Э. О. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 1 (977). – С. 122-128. – Бібліогр.: 4 назв.

Стаття присвячена дослідженню процесів видалення фенолів з відстійника, розташованого на полігоні твердих побутових відходів міста Маріуполя. Вивчені кінетичні властивості процесу нейтралізації фенолів відстійника. Наведена залежність швидкості процесу від основності нейтралізуючого компоненту, фракційного складу твердої фази, кількості нейтрального твердого компоненту.

Ключові слова: відстійник, полігон твердих побутових відходів, нейтралізація, очищення

his article is about investigation of the process of removal phenols from the liquid phase slurry tank pond in the municipal solid waste landfill in the Mariupol city. Kinetic regularities of process removal phenols from the settler were studied. Dependence of speed of process on basicity of a neutralized component, fractional structure of a firm phase, the maintenance of a neutral firm component were shown.

Key words: sump, landfill, treatment, neutralization

УДК 665.761/765

М. А. ГЛИКИН, д-р техн. наук, проф., Технологический институт

Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк;

Ю. А. ШОВКОПЛЯС, соискатель, Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАСПЛАВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Проведены исследования паровой конверсии высокомолекулярных органических веществ, входящих в состав кислых гудронов.

Ключевые слова: гудрон, конверсия, высокотемпературный теплоноситель.

Введение. Проблема переработки нефтехимических отходов является сложной и многообразной. С одной стороны, хранилища-накопители отходов, например, кислых гудронов, занимают значительные площади и являются источниками загрязнения почв и вод; только на территории Украины гудронов накоплено более полумиллиона тонн. С другой же стороны, отходы этого вида могут являться и ценным вторичным ресурсом для получения различных продуктов. На это и были направлены многочисленные попытки создания способов утилизации этого вида отходов, большинство из которых можно отнести к одному из следующих направлений.

- Низкотемпературные процессы: нейтралізація с получением топлива, ПАВ или с целью уничтожения;
- Низкотемпературное разложение в присутствии органических восстановителей с получением битумов.
- Гидролитическое разложение водой или паром с получением низкокачественного топлива и разбавленной серной кислоты;
- Высокотемпературные процессы: термическое разложение с получением серной кислоты, тепла, высокосернистого кокса, активного угля.

Несмотря на такое разнообразие предлагаемых технологий, кислые гудроны и по сей день требуют утилизации в промышленных масштабах. Поскольку информации об их переработке нет, то вопрос поиска решения этой проблемы остается актуальным.