

# ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

№2(127)

2015

Заснований у вересні 1993 р.  
Виходить 6 разів на рік

## ЗМІСТ

### **Нові технологічні процеси**

- Букатенко А.И., Подустов М.А., Печенко Т.И.*  
Оптимизация процесса десорбции оксидов азота из их растворов в концентрированной азотной кислоте..... 3
- Юсибова Ю.М., Исак А.Д., Рубан Е.В.,  
Островка В.И., Попов Е.В.*  
Разработка технологии диспергаторов из отходов коксохимической и целлюлозно-бумажной промышленности..... 7

### **Полімери та композиційні матеріали**

- Мікульонюк І.О., Сокольський О.Л., Соколенко В.В.*  
Полімерна ізоляція кабельних виробів.  
Напрями забезпечення якості ..... 15

### **Нові хімічні технології та устаткування**

- Белкін Д.І., Демченко О.О., Шабрацький С.В.,  
Стороженко В.Я., Шабрацький В.І.*  
Гідродинаміка газорідних апаратів з відцентрово-ежекційними мішалками.  
Насосна продуктивність мішалок ..... 21
- Демченко О.О.*  
Вибір фільтрувального обладнання для розділення пентаеритриту і дипентаеритриту ..... 32
- Мітусов Р.О., Швед М.П., Швед Д.М.*  
Процес високошвидкісної каскадної дисково-шестеренної екструзії ..... 36
- Криштол І.В., Герман В.Ф., Гусак А.Г.*  
Свободновихревые насосы типа "TURO".  
Перспективы применения в химических установках ..... 40

Хімач Н.Ю., Полункін Є.В., Мельникова С.Л.,  
Євдокименко В.О., Кременицький В.В.  
Механоактивація промислового мідь-цинк-алюмооксидного  
каталізатора одержання метанолу ..... 45

**Екологія та охорона навколишнього середовища** \_\_\_\_\_

Большанина С.Б., Вороб'єва І.Г., Ляпоценко А.А.,  
Сердюк В.А., Пилипенко А.С.  
Гальваніческое цинкування. Технологическая схема  
улавливания оксида цинка из стоков промывных ванн ..... 51

Засновники журналу:

**Міністерство промислової політики України,  
Українське хімічне товариство, Союз хіміків України,  
АТ "ВНДІХІМПРОЕКТ"**

Друкується згідно з рішенням  
ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ "НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР "ВНДІХІМПРОЕКТ"  
Протокол № 85 від 12.03.2015

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: **Голубов О.Г.**

**Заступники головного редактора: Мешков В.В., Піднебесний А.П.**

Члени редколегії:

*Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Глікін М.А.,  
Горбатко В.С., Грищенко С.Г., Данилов Ю.Б.,  
Кухар В.П., Лапін Є.В., Нечаєв О.І., Новіков І.М.,  
Нововіцин О.В., Походенко В.Д., Слободяник М.С.*

Редакція:

Науковий редактор: Оніщенко С.Є.

Технічний редактор: Бабенко Л.Г.

Оригінал-макет: Скочинська Т.М.

Адреса редакції

**02002, Київ, вул. М. Раскової, 15**

**Союз хіміків України**

**Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua**

**сайт: www.chemunion.org.ua**

Здано до набору 31.03.15. Підп. до друку 15.04.15.  
Формат 60×84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.  
Ум. друк. арк. 7,06. Зам. 0050.

Оригінал-макет та друк — видавництво "ДІА",  
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.

Реєстраційне свідоцтво серія КВ № 6887

За достовірність викладеного матеріалу відповідальність несе автор. За зміст реклами відповідальність несе рекламодавець.  
У разі передруку посилання на журнал "Хімічна промисловість України" є обов'язковим.  
Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.



## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ ИХ РАСТВОРОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А.И. Букатенко, к.т.н., М.А. Подустов, д.т.н., Т.И. Печенко, к.т.н.

НТУ “Харьковский политехнический институт”

*Рассмотрены вопросы разложения комплексного соединения  $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$  в интервале температур 50–90 °С и содержания в нем до 27,4% масс. растворенных оксидов азота. Показано, что константа скорости этой реакции в значительной степени зависит от отношения давлений в приемнике паров оксидов азота, выделившихся в результате разложения, к сумме этого давления и парциального давления паров оксидов азота в реакторе. Получены основные зависимости данного процесса, которые позволяют интенсифицировать процесс отбелки в производстве азотной кислоты и снизить энергозатраты.*

*Розглянуті питання розкладання комплексної сполуки  $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$  в інтервалі температур 50–90 °С і вмісті в ній до 27,4% мас. розчинених оксидів азоту. Показано, що константа швидкості цієї реакції значною мірою залежить від відношення тисків у приймальнику парів оксидів азоту, що виділилися в результаті розкладання, до суми цього тиску і парціального тиску парів оксидів азоту в реакторі. Отримані основні залежності цього процесу, які дозволяють інтенсифікувати процес відбілювання у виробництві нітратної кислоти і знизити енерговитрати.*

В настоящее время в промышленности существует несколько схем производства концентрированной азотной кислоты: с использованием нитрозных газов; через промежуточную концентрацию, превышающую азеотропную, и другие. Во всех вышеперечисленных и других схемах образующаяся концентрированная азотная кислота содержит большое количество растворенных оксидов азота, поэтому ее направляют на отбелку.

При отбелке растворы оксидов азота в концентрированной азотной кислоте могут содержаться в объеме до 25% масс. [1] и образуют комплексное химическое соединение  $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ .

Реакция разложения этого комплексного соединения в процессе отбелки на азотную кислоту и оксиды азота сопровождается поглощением тепла. Равновесие реакции смещается вправо с повышением температуры.

Процесс отбелки является завершающей стадией в производстве концентрированной азотной кислоты, при которой происходит выделение из азотной кислоты растворенных оксидов азота. Процесс осуществляется путем ректификации в отбелочных колоннах. Свободная от оксидов азота азотная кислота отводится из кубовой части отбелочной колонны потребителям, а выделившиеся оксиды азота вновь направляются на переработку в азотную кислоту.

Применяемые в настоящее время отбелочные колонны не экономичны и имеют низкую производительность. В концентрированной азотной кислоте после них, как правило, содержится большое количество нитратов кальция и железа в виде нитратных солей, которые попадают в азотную кислоту, главным образом, через неплотности в трубчатках и при остановках теплообменной аппаратуры. Кроме того, в азотной кислоте после ее отбеливания остаются растворенные оксиды, которые также снижают качество продукционной азотной кислоты. В связи с этим необходимо проведение исследований, направленных на оптимизацию данного технологического процесса.

Процесс отбелки до настоящего времени изучен недостаточно. В литературе [2, 3] он рассматривается лишь исключительно как тепловой процесс, зависящий от скорости подвода тепла. Это затрудняет проектирование, расчет современных отбелочных колонн и усовершенствование действующих производств.

С целью определения влияния температурного режима на процесс отбелки, установления зависимости скорости и времени разложения комплексного соединения от концентрации в нем оксидов азота, а также других параметров были проведены экспериментальные исследования.

В условиях повышенной концентрации азотной кислоты при высоких температурах увеличивается коррозия нержавеющей стали, которая первоначально использовалась для изготовления экспериментальной установки. Продукты коррозии оказывали существенное влияние на точность экспериментов.

Для исключения влияния этих факторов и с целью более точного определения концентраций азотной кислоты и оксидов азота в паровой и жидкой фазах и температуры, как определяющего показателя разложения комплексного соединения, в ходе исследований была изготовлена новая экспериментальная установка, состоящая из реактора, холодильника-конденсатора и контрольно-измерительных приборов.

Реактор был изготовлен из алюминиево-титанового сплава АТ-3, который стоек к кипящей азотной кислоте повышенной концентрации, насыщенной оксидами азота, а остальные элементы установки — из титана марки ВТ-1. Для предотвращения местных перегревов, создания равномерного испарения и интенсивного перемешивания реактор был заполнен стеклянными шариками диаметром 25 мм.

Длительная эксплуатация установки показала, что алюминиево-титановый сплав и титан хорошо зарекомендовали себя при высоких температурах в среде кипящей азотной кислоты с растворенными в ней оксидами азота. Кроме того, за это время не обнаружено какой-либо тенденции к образованию взрывоопасных соединений на поверхности титана, на которые указывают некоторые исследования.

Реактор был оборудован регулируемым электрическим нагревателем, что позволяло устанавливать и поддерживать температуру на заданном значении. В целях предотвращения потерь тепла и конденсации оксидов азота на стенках реактора и трубок, отводящих оксиды азота, реактор был покрыт теплоизоляцией. Температуру в реакторе измеряли ртутным термометром с ценой деления 0,1 °С. Для точного измерения термометр помещали в реактор без кармана, используя сальниковое уплотнение. Давление измерялось образцовым манометром типа МО, подключенным через разделительную мембрану.

Калибровка установки проводилась по дистиллированной воде и чистому жидкому тетраоксиду азота путем сравнения действительной их температуры кипения, замеряемой термометром, с температурой кипения при соответствующем давлении, приведенной в справочниках.

Относительно высокая устойчивость и возможность получения тетраоксида азота в сравнительно чистом виде позволяют выбрать его в качестве одного из независимых компонентов исследуемой системы и воспользоваться его

свойствами в растворах с азотной кислотой для сравнения с аналогичными свойствами этих чистых веществ при одинаковых температурах [4]. Для опытов брались жидкий тетраоксид азота и азотная кислота 98,5% масс., которые очищались многократной перегонкой в дистилляционной колонке из молибденового стекла. Из этих компонентов приготавливался исходный раствор заданного состава.

В предварительно нагретый до необходимой температуры реактор впрыскивали за счет перепада давлений 0,5635 кг раствора, приготовленного из азотной кислоты и жидкого тетраоксида азота, и открывали вентиль для отвода паров оксидов азота. С момента открытия вентиля отмечали время протекания процесса разложения комплексного соединения. Выделяющиеся в процессе эксперимента оксиды азота и пары азотной кислоты поступали в холодильник на конденсацию и собирались затем в калиброванную емкость. Пробы на анализ из реактора отбирались с интервалом времени от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от исследуемой температуры и текущей концентрации оксидов азота в растворе, что устанавливалось опытным путем.

Для уменьшения потерь оксидов азота и азотной кислоты пробы отбирались в предварительно охлажденные стеклянные ампулы с фторопластовой трубкой, обеспечивающей плотное соединение ампулы с пробоотборником на установке. Небольшое отверстие в ампуле обеспечивало связь ее объема с атмосферой во время отбора пробы. В отобранных пробах гравиметрическим методом определялось содержание оксидов азота (перманганатометрически) и общая кислотность (щелочным титрованием). По данным анализов составлялся материальный баланс по оксидам азота, выделившимся из раствора и оставшимся в азотной кислоте.

Разложение комплексного соединения изучали при атмосферном давлении в холодильнике-конденсаторе и калиброванной емкости, температурах в реакторе 50, 70, 90 °С и начальной концентрации оксидов азота в растворе для всех исследуемых температур 27,4% масс. Результаты экспериментальных данных по снижению концентрации оксидов азота в комплексном соединении в зависимости от времени реакции для исследованных температур приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что процесс разложения комплексного соединения до массовой доли в нем оксидов азота 2–5% масс. протекает с большей скоростью, затем он замедляется. С повышением температуры скорость разложения возрастает. При температуре 50 °С выделение оксидов азота из раствора практически

Таблиця 1

**Экспериментальные данные по разложению комплексного соединения в интервале температур 50–90 °С**

Время с начала реакции, мин	Массовая доля N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в растворе при 50 °С, %	Время с начала реакции, мин	Массовая доля N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в растворе при 70 °С, %	Время с начала реакции, мин	Массовая доля N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в растворе при 90 °С, %
0,5	26,0	0,25	25,1	0,25	21,3
1	24,7	0,5	23,3	0,5	17,6
2	22,4	1	20,2	0,75	15,2
3	20,5	2	16,0	1	13,1
5	17,4	3	13,0	1,5	10,5
7	14,7	4	10,9	2	8,6
9	12,7	6	7,9	4	4,4
12	10,4	8	5,7	6	2,5
16	7,9	10	4,3	8	1,4
20	5,9	14	2,6	10	0,8

ки прекращается при достижении их массовой доли в комплексном соединении около 5% масс., при температуре 70°С — около 2,5% масс., а при температуре 90°С — около 1% масс. Таким образом, получить продукционную азотную кислоту в процессе отбелки с содержанием оксидов азота 0,2% масс., как этого требует регламент, при этих условиях невозможно. Это объясняется, по-видимому, тем, что, с одной стороны, снижение концентраций оксидов азота в растворе приводит к тому, что отношение давлений в реакторе и приемнике оксидов азота приближается к единице. С другой стороны, при малых концентрациях оксидов азота в растворе начинается разложение самой азотной кислоты на воду и оксиды азота, которые начинают обогащать исследуемый раствор.

По экспериментальным данным определены зависимости изменения концентрации оксидов азота в азотной кислоте от времени разложения комплексного соединения для изученных температур, которые имеют вид:

$$\text{при } 50\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{NOx}} = \frac{51,62 - \tau}{1,88 + 0,165 \cdot \tau};$$

$$\text{при } 70\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{NOx}} = \frac{25,87 - \tau}{0,95 + 0,269 \cdot \tau};$$

$$\text{при } 90\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{NOx}} = \frac{15,17 - \tau}{0,55 + 0,531 \cdot \tau};$$

где C<sub>NOx</sub> — концентрация оксидов азота в растворе в пересчете на тетраоксид азота, % масс.; τ — время с начала реакции, мин.

Расчитанные по этим уравнениям массовые доли оксидов азота в растворе хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Средняя величина расхождений не превышает 3%.

Исходя из экспериментальных данных по разложению комплексного соединения, была рассчитана скорость реакции его разложения, так как, зная ее, можно определить количество выделившихся оксидов азота в любой момент времени. Численные значения скорости реакции в зависимости от содержания оксидов азота в растворе для изученных температур при одном и том же начальном содержании оксидов азота в растворе приведены в табл. 2. Скорость выражали как отношение массы выделившихся оксидов азота в единицу времени к общей оставшейся массе раствора.

Из табл. 2 видно, что скорость разложения комплексного соединения возрастает неравномерно с повышением температуры и массовой доли в нем оксидов азота. Так, при повышении температуры с 50 до 90 °С и концентрациях оксидов азота в растворе до 12% масс. скорость разложения увеличивается от 3 до 5 раз. При больших концентрациях увеличение скорости происходит примерно на порядок. При снижении массовой доли оксидов азота в комплексном соединении скорость его разложения при всех исследуемых температурах резко снижается.

При обработке экспериментальных данных было установлено, что скорость разложения комплексного соединения в исследуемом интервале температур описывается уравнением второго порядка. Константа скорости этой реакции в значительной степени зависит от отношения давления в приемнике паров оксидов азота, выделившихся в результате разложения, к сумме этого давления и парциального давления паров оксидов азота в реакторе, что установлено впервые. При больших концентра-

Таблиця 2

**Скорость реакции разложения комплексного соединения в зависимости от массовой доли в нем оксидов азота в интервале температур 50–90 °С**

Массовая доля N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в растворе	Скорость разложения, кг / (кг·мин)		
	при 50 °С	при 70 °С	при 90 °С
2	–	–	0,0075
4	–	0,0050	0,0125
6	0,0050	0,0081	0,0200
8	0,0063	0,0119	0,0325
10	0,0075	0,0163	0,0475
12	0,0088	0,0238	0,0675
14	0,0100	0,0338	0,0900
16	0,0125	0,0450	0,1225
18	0,0163	0,0575	0,1600
20	0,0206	0,0725	0,2025
22	0,0250	0,0875	0,2550
24	0,0300	0,1050	0,3125

циях оксидов азота в растворе это отношение меньше единицы, а при малых — оно стремится к единице, и разложение комплексного соединения замедляется, так как отношение концентраций в этом случае уменьшается быстрее, чем увеличивается отношение давлений.

Полученное уравнение зависимости константы скорости разложения комплексного соединения от концентрации оксидов азота в растворе, времени реакции, давления в приемнике оксидов азота и парциального давления паров оксидов азота в реакторе для изученных температур имеет вид:

$$K = \frac{2,303}{\tau} - \frac{P}{P + P_0 \cdot C_x} \cdot \lg \frac{C_0}{C_x},$$

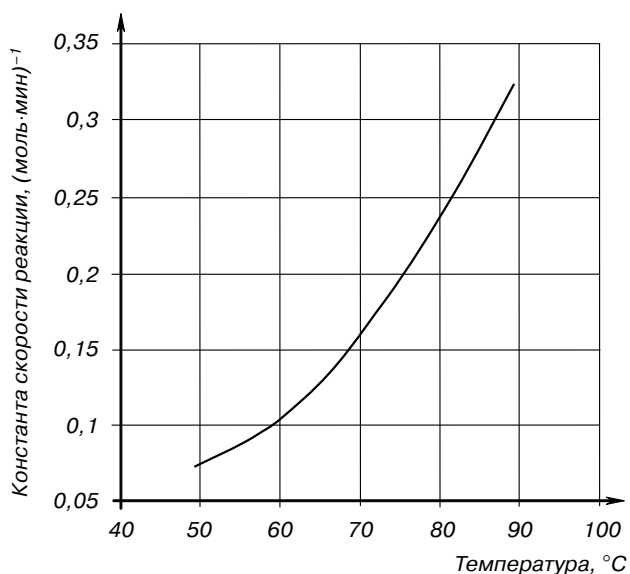
где  $K$  — константа скорости реакции, (моль·мин)<sup>-1</sup>;  $\tau$  — время, мин;  $P$  — давление в приемнике паров тетраоксида азота, выделяющегося из раствора, МПа;  $P_0$  — давление паров чистого тетраоксида азота при данной температуре, МПа;  $C_x$  — текущая мольная доля оксидов азота в комплексном соединении, отн. ед.;  $C_0$  — начальная мольная доля оксидов азота в комплексном соединении, отн. ед.

Численные значения констант скорости разложения комплексного соединения при исследуемых температурах, рассчитанные по этому уравнению, сохраняют постоянные значения во времени и не зависят от концентрации, что свидетельствует о правильности определения порядка реакции и ее кинетического уравнения. Расхождение рассчитанных значений константы скорости реакции лежит в пределах 2%.

Зависимость константы скорости разложения комплексного соединения от температуры иллюстрирует рисунок.

Из рисунка видно, что с увеличением температуры константа скорости реакции возрастает. Однако она возрастает в значительно меньшей степени, чем по правилу Вант-Гоффа [5, 6]. Это объясняется, по-видимому, тем, что значительная часть подводимого тепла расходуется на диссоциацию тетраоксида до диоксида азота.

Зависимость константы скорости разложения комплексного соединения при исследуе-



**Рисунок.** Зависимость константы скорости разложения комплексного соединения от температуры

мых температурах можно описать следующим уравнением:

$$K = 74224 \cdot e^{-37300/RT},$$

где  $K$  — константа скорости, (моль·мин)<sup>-1</sup>; 74224 — предэкспоненциальный множитель; 37300 — кажущаяся энергия активации, Дж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град);  $T$  — температура, К.

Предэкспоненциальный множитель определяется экспериментально по константам скорости разложения комплексного соединения при исследуемых температурах, а кажущаяся энергия активации — графически через тангенс угла наклона прямой изменения константы скорости реакции в аррениусовских координатах и оси абсцисс [7].

Из найденного значения энергии активации можно сделать вывод, что реакции разложения комплексного соединения при температурах 50–90 °С протекают в кинетической области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, Н.И. Каргин. — М.: Химия, 1970. — 496 с.
2. *Товажнянский Л.Л.* Технология зв'язаного азоту: підручник / [Л.Л. Товажнянский, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.] за ред. О.Я. Лобойка. — Харків: НТУ "ХПІ", 2007. — 536 с.
3. *Бонне М.* Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / [М. Бонне, Н.Д. Заичко, М.М. Караваев] под ред. В.М. Олевского. — М.: Химия, 1985. — 398 с.
4. *Караваев М.М.* Справочник азотчика. Т. 1 / [М.М. Караваев, А.К. Чернышов, М.И. Ильченко и др.] под ред. Е.Я. Мельникова. — М.: Химия, 1987. — 464 с.
5. *Павлов А.С.* Практикум по физической химии: учебное пособие / А.С. Павлов, А.А. Столяров. — Тверь: Тверской гос. ун-т, 2004. — 108 с.
6. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии: учебное пособие / [О.А. Бурмистрова, М.Х. Карапетьянц, Г.С. Каретников и др.] под ред. С.В. Горбачева. — М.: Высшая школа, 1974. — 496 с.
7. *Эммануэль Н.М.* Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. — М.: Высшая школа, 1984. — 463 с.

УДК 661.185+66.097.3-039.7

Рецензент:  
Белкин Д.И. — д.т.н., профессор, зав. кафедрой машин и аппаратов химических производств Института химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДИСПЕРГАТОРОВ ИЗ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ И ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Ю.М. Юсикова, А.Д. Исак, к.х.н., Е.В. Рубан, к.биол.н., В.И. Островка, Е.В. Попов, д.т.н.*

Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета имени В. Даля, г. Рубежное

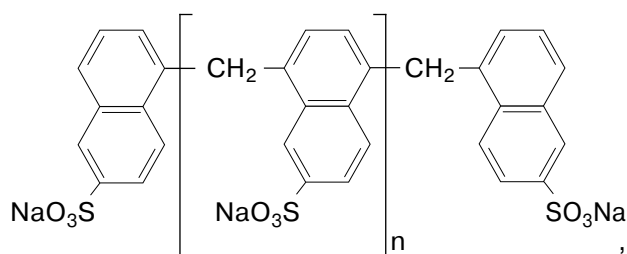
Синтезированы диспергатор и стабилизатор для водных паст красителей из отходов целлюлозно-бумажной промышленности — лигносульфонатов. Показано, что их диспергирующая и стабилизирующая способности зависят от состава и степени сульфирования. Оценены токсикологические свойства продукта конденсации фенола, формальдегида и сульфита натрия. Предложена технология сульфометилирования фенола — отхода коксохимических предприятий в условиях межфазного катализа. Экспериментальной проверкой технологических свойств диспергаторов, полученных из отходов производств, подтверждены их высокие коллоидно-химические свойства. Полученные продукты могут быть использованы в качестве анионоактивных поверхностно-активных веществ.

Синтезовані диспергатор і стабілізатор для водних паст барвників з відходів целюлозно-паперової промисловості — лігносульфонатів. Показано, що їх диспергуюча і стабілізуюча здатність залежать від складу і ступеня сульфонування. Оцінені токсикологічні властивості продукту конденсації фенолу, формальдегіду і натрій сульфіту. Запропонована технологія сульфометилування фенолу — відходу коксохімічних підприємств в умовах міжфазного каталізу.

*Експериментальною перевіркою технологічних властивостей диспергаторів, отриманих з відходів виробництв, підтверджені їх високі колоїдно-хімічні властивості. Отримані продукти можуть бути використані як аніоноактивні поверхнево-активні речовини.*

**Введение.** С момента начала промышленного производства кокса и целлюлозы и накопления в процессе их производства отходов остро встал вопрос о безопасной их утилизации или обезвреживании. Актуальность этой проблемы со временем не уменьшается, а наоборот — возрастает, так как количество отходов продолжает увеличиваться, а их переработка практически не проводится. Предлагаются пути утилизации отходов целлюлозно-бумажных и коксохимических производств с целью получения на их основе эффективных диспергаторов.

**Основная часть.** Общеизвестна большая роль поверхностно-активных веществ (ПАВ) в жизнедеятельности человечества. В первую очередь, это моющие и чистящие средства, препараты санитарии и др. Решение бытовых проблем населения, промышленности, сельского хозяйства связано с их использованием. При этом ассортимент ПАВ, используемых для технических нужд, определяется, в основном, анионоактивными продуктами [1, 2]. Эти вещества характеризуются высокой поверхностной активностью и не приводят к ухудшению качественных показателей обрабатываемых продуктов. Наиболее распространенными в этом ряду являются ПАВ на основе продуктов конденсации нафталин-2-сульфокислоты с формальдегидом такого состава:



где  $n=0-7$ .

Такие продукты широко применяются в производстве органических красителей и оптических отбеливателей [3], используются как ПАВ и выравниватели в текстильной промышленности [4], в качестве стабилизаторов латексов [5], для снижения гигроскопичности минеральных удобрений, в строительной индустрии в качестве компонентов пластифицирующих добавок [6].

Следует отметить однотипность технологий таких продуктов конденсации, используемых различными производителями, состоящих из следующих стадий:

а) взаимодействие при температуре 100–180 °С 0,6–0,9 моля серной кислоты с 1 молем нафталина (сульфирование нафталина);

- б) разбавление полученной массы водой;
- в) разделение слоев;
- г) конденсация нафталинсульфокислоты с формальдегидом;
- д) нейтрализация продукта конденсации едким натром.

Существенными недостатками данной технологии являются сложное аппаратное оформление процесса, многостадийность, использование в качестве основного сырья достаточно дефицитного и дорогостоящего нафталина, образование большого количества трудноутилизуемых токсических сточных вод. Эти факторы обуславливают поиск и необходимость разработки технологии производства новых, достаточно эффективных и малозатратных продуктов.

С этих позиций представляет интерес использование в качестве ПАВ продуктов на основе лигнина. Лигниновые вещества, являющиеся отходами целлюлозно-бумажного производства, находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в производстве ПАВ [7]. Это обусловлено как их высокими поверхностно-активными свойствами, так и доступностью, низкой токсичностью, относительной дешевизной и рядом других ценных свойств [8].

Очищенные и модифицированные ПАВ на основе лигнина выпускаются рядом зарубежных фирм под различными торговыми марками.

Недостатком технологии модифицирования отходов целлюлозно-бумажной промышленности является образование большого количества сильно загрязненных органическими веществами и минеральными солями сточных вод, что существенно ухудшает экологические показатели данного производства. В настоящее время в Украине не проводится переработка и утилизация побочного продукта варки древесины — технических лигнинсодержащих сточных вод.

**Экспериментальная часть.** При диспергировании промышленных грубодисперсных красителей до необходимой дисперсности (диспергирующая способность) и для предотвращения агрегации тонкодисперсных частиц при сушке и последующем хранении пигментных суспензий (стабилизирующая способность) определенное влияние оказывают ПАВ. С целью их использования в указанных процессах изучены диспергирующие и стабилизирующие свойства образцов ПАВ, синтезированных из отходов целлюлозно-бумажной промышленности — лигносульфонатов натрия



с различной молекулярной массой и степенью сульфирования.

Состав образцов лигносульфоната натрия характеризовался условно принятым индексом К, определяемым соотношением высоко- и низкомолекулярной фракций, изучалось также влияние фракционного состава на его диспергирующую и стабилизирующую способности в процессе производства органических красителей.

Степень сульфирования образцов оценивали по содержанию серы [9] и выражали количеством сульфогрупп (величиной S) на 1000 единиц молекулярной массы. Поверхностно-активные свойства образцов лигносульфоната натрия оценивали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Стабилизирующая способность образцов лигносульфоната натрия определялась нагреванием их до температуры 130 °С, выдержкой при этой температуре 1 час и охлаждением до 25 °С. Полученный образец состоял из 0,07% суспензии дисперсного красителя, содержащего 0,9% лигносульфоната натрия, и характеризовался по показателю фильтруемости [10]. Диспергирующую способность образцов определяли по продолжительности диспергирования в бисерной мельнице трудно-размалываемых дисперсных красителей — ярко-фиолетового 2С полиэфирного (п/э), красного С п/э, синего К п/э и желтого 23 п/э

до достижения 98% частиц размера 2,2 мкм и менее. Это соответствует требованиям, которые предъявляются к степени дисперсности современных выпускных форм красителей для крашения текстильных материалов.

Определение дисперсного состава суспензий красителя проводили под микроскопом при 600-кратном увеличении. Соотношение в загрузке мелющих тел (стеклянного бисера), воды и водной пасты красителя (в пересчете на сухой краситель) составляло 3:3:1. В табл. 1 приведены показатели влияния величины К образцов лигносульфоната натрия на его стабилизирующую способность.

Как видно из данных табл. 1, для каждого из образцов с одинаковой степенью сульфирования с повышением содержания высокомолекулярной фракции (увеличением величины К) стабилизирующая способность уменьшается. При этом с повышением степени сульфирования лигносульфонатов натрия от 1,0 до 2,0 (при постоянном составе) их стабилизирующая способность снижается. Это объясняется тем, что с увеличением числа сульфогрупп, повышающих растворимость в воде, поверхностно-активные свойства снижаются, и такой лигносульфонат натрия под влиянием повышенных температур (например, в условиях сушки) легко переходит с поверхности частиц гидрофобизированных красителей (дисперсного

Таблица 1

**Влияние степени сульфирования и соотношение высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций образцов лигносульфоната натрия на стабилизирующую и диспергирующую способности красителей и величину мицеллообразования**

Красители*	Степень сульфирования лигносульфоната (S)	ККМ лигносульфоната, г/дм <sup>3</sup>	Диспергирующая способность в бисерной мельнице, ч	Стабилизирующая способность** (А, %)
<i>K=0,5</i>				
1	1,0	2,6	190	78
2		2,3	170	74
3		3,6	140	68
4		3,2	115	62
<i>K=1,0</i>				
1	1,5	3,7	215	67
2		3,2	195	63
3		4,7	160	59
4		4,2	140	54
<i>K=1,5</i>				
1	2,0	4,7	240	57
2		4,2	210	53
3		5,7	180	49
4		5,1	155	45

Примечание: \*Использовались дисперсные красители для переводной термопечати с гидрофильной поверхностью: 1 — синий К п/э; 2 — желтый 23 п/э с гидрофобной поверхностью; 3 — ярко-фиолетовый 2С п/э; 4 — красный С п/э; \*\* А — Стабилизирующая способность по показателю фильтруемости суспензий красителей после диспергирования в бисерной мельнице, %

ярко-фиолетового 2С п/э и красного С п/э) в раствор, обуславливая коагуляцию частиц красителя. Аналогичные зависимости на идентичный характер лигносульфонатов натрия установлены и для других красителей (дисперсного синего К п/э и дисперсного желтого 23 п/э) с гидрофобными поверхностями, что подтверждено методом бумажной хроматографии (рисунок) [11]. Это можно объяснить тем, что на частицах красителя сорбируются, преимущественно, низкомолекулярные фракции лигносульфоната натрия.

С повышением величины К продолжительность диспергирования красящих веществ увеличивается. Низкомолекулярные фракции лигносульфоната натрия, в отличие от высокомолекулярных, легко проникают в клиновидные микротрещины частиц красителя, способствуя их разрушению (уменьшение продолжительности диспергирования). С повышением степени сульфирования время диспергирования снижается.

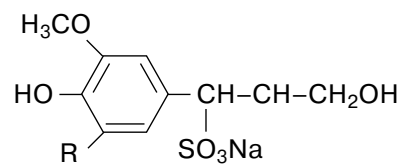
Величина ККМ служит косвенным критерием выбора лигносульфонатов натрия для стабилизации суспензий и не является критерием выбора лигносульфонатов для диспергирования.

Из полученных результатов следует, что выпускные формы дисперсных красителей с гидрофобной поверхностью частиц рационально готовить с применением лигносульфонатов натрия с низкой молекулярной массой (величина

$K < 1$ ) и средней степенью сульфирования (величина  $S = 1,5 - 2$  сульфогруппы на 1000 единиц молекулярной массы). Выпускные формы красителей с гидролизованной поверхностью частиц рекомендуется подвергать диспергированию с применением лигносульфонатов натрия с низкой молекулярной массой ( $K < 1$ ) и низкой степенью сульфирования ( $S > 1$  сульфогруппы на 1000 единиц молекулярной массы).

В литературе отсутствуют данные по технологии и исследованию свойств указанных ПАВ. Авторами изучено влияние состава и степени сульфирования на поверхностно-активные, стабилизирующие и диспергирующие свойства ПАВ.

Фрагментом полилигносульфоната является:



где  $R = \text{H}$  или  $\text{OCH}_3$ .

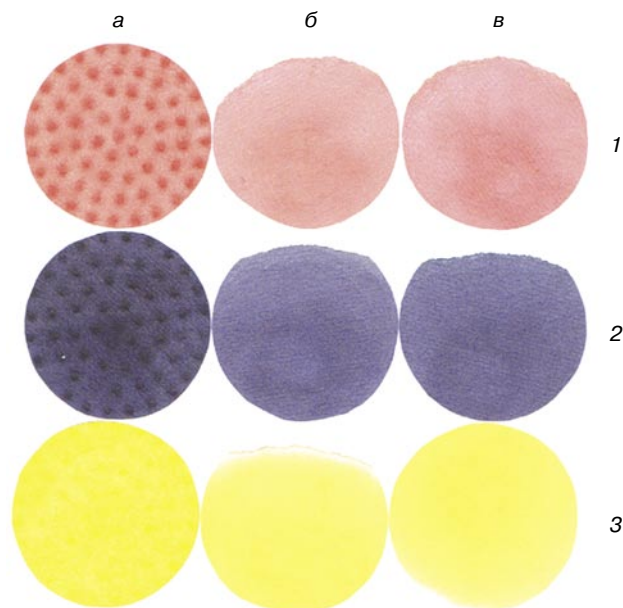
Если в полилигносульфонате (R) является водородом, то его можно дополнительно модифицировать введением группы  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ . Такая модификация придает продукту другие свойства, например, увеличивается его растворимость, изменяется дисперсная способность. Таким образом, соединение приобретает ряд новых свойств.

Фенолы легко вступают в реакцию конденсации с альдегидами, образуя на первой стадии метиллолпроизводные типа  $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$ , которые в дальнейшем реагируют с новой молекулой ароматического соединения с выделением воды. Представляло интерес провести реакцию взаимодействия формальдегида с бисульфитом натрия или с метабисульфитом натрия. Установлено, что в результате реакции происходит присоединение сульфометильной группы по карбонильному кислороду с образованием метиллолсульфоната  $\text{HOCH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ . Полученное соединение обладает подвижной гидроксильной группой, за счет которой можно дополнительно ввести в молекулу полилигносульфоната группу  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .

Сульфометилирование бисульфитными производными обычно проводят путем их смешивания с:

1. Альдегидом (формальдегидом);
2. Водным раствором бисульфита или сульфита натрия;
3. Органическим соединением (в нашем случае лигносульфонатом натрия).

Полученную смесь выдерживают в течение нескольких часов в нейтральной или слабоще-



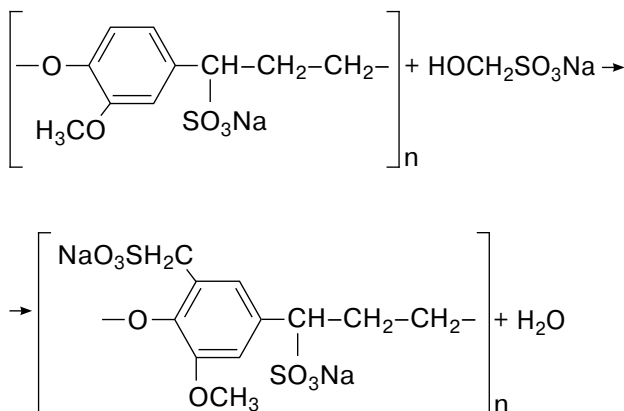
**Рисунок.** Дисперсность по бумажной хроматографии водных суспензий дисперсных красителей: красного С п/э (1), синего К п/э (2) и желтого 23 п/э (3) перед диспергированием (а) и после диспергирования в бисерной мельнице в течение 3 часов с лигносульфонатом натрия при  $K = 1,0$  (б) и  $K = 1,5$  (в)

лочной среде при комнатной или более высокой температуре.

Продукты взаимодействия формальдегида с бисульфитом или сульфитом натрия имеют структуру оксиметансульфоната натрия, который, в свою очередь, вступает в реакцию с лигносульфонатом с формированием сульфированных производных. Исследования проводились при мольном соотношении формальдегид:бисульфит натрия = 1:1,25. Реакции, проходящие при этом, описываются следующими уравнениями:



Для смещения равновесия обратимой реакции (2) в сторону образования оксиметансульфоната натрия вводится незначительный избыток сульфита натрия. Установлено, что избыточное количество сульфита натрия по отношению к формальдегиду приводит к образованию продукта с пониженной молекулярной массой. Увеличение мольного соотношения сульфита натрия и формальдегида приводит к образованию в молекуле большего количества оксиметансульфоната натрия за счет оставшихся количеств непрореагировавшего формальдегида:



Получены образцы диспергаторов из отходов целлюлозно-бумажной промышленнос-

ти (лигносульфонатов натрия) с различной степенью сульфирования и молекулярной массой, которые характеризуются доступностью, дешевизной, низкой токсичностью и высокой степенью биоразлагаемости.

**Методика проведения синтеза сульфометилированной фенолформальдегидной смолы.** В стальной эмалированный аппарат, снабженный якорной мешалкой и рубашкой для обогрева, загрузить по счетчику 0,948 см<sup>3</sup> питьевой воды, 815 г формалина, 403 г сульфита натрия (табл. 2), подогреть при перемешивании до температуры 35–40 °С и через мерник ввести 0,725 см<sup>3</sup> расплавленного фенола. Аппарат загерметизировать и при постоянном перемешивании массу нагреть до температуры 125–130 °С и выдерживать при этой температуре в течение 1 часа (при этом возможен саморазогрев реакционной массы до 140–150 °С). Полученную реакционную массу охладить и отобрать пробу на анализ. При положительных результатах продукт через нижний спуск выгрузить и расфасовать.

Технические показатели на готовый продукт:

1. Внешний вид — сиропообразная жидкость от оранжевого до темно-красного цвета.
2. Содержание сухого вещества — не менее 35%.
3. Водородный показатель (pH) — 9,5–10,5.

Основными технологическими показателями, которые определяют области применения ПАВ, являются их стабилизирующая и диспергирующая способности. В табл. 3 приведены сравнительные характеристики широко применяемых диспергаторов и диспергатора ФС, полученного из фенолсодержащих сточных вод.

Проводились также исследования коллоидно-химических показателей диспергатора, полученного в процессе синтеза.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3 по показателю «диспергирующая способность», диспергатор марки ФС практически

Таблица 2

Рецептура реакционной массы

Наименование вещества	Содержание основного вещества, % масс.	Масса, г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем (V), см <sup>3</sup>
		Технический продукт	В пересчете на основное вещество		
Сульфит натрия	18,4	403	74	1,196	337
Вода	—	948	—	1,000	948
Фенол	99	759	752	1,047	725
Формалин	37	815	300	1,090	748

Таблиця 3

**Физико-химические свойства промышленных и полученного диспергаторов**

Показатели	Диспергаторы					
	НФ	СС	ФС*			
			Номер образца			
			1	2	3	4
1. Стабилизирующая способность, 10–2 г/дм <sup>3</sup>	8,5	2,7	2,6	2,8	1,7	3,2
2. Степень сульфирования (S)	4,3	2,8	2,5	2,9	2,5	3,2
3. ККМ, г/дм <sup>3</sup>	1,5	1,7	1,6	1,5	1,7	1,5
4. Диспергирующая способность, балл	4,0	4,5	4,5	4,5	4,0	5,0
5. Пенообразующая способность (кратность пены К в течение 10 мин)	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Примечание: ФС\* — диспергатор, полученный из сточных вод

соответствует другим маркам диспергаторов, выпускаемых промышленностью.

На основании данных, полученных в процессе исследований, показано, что из высокотоксичных фенолсодержащих сточных вод можно получать высокоэффективный диспергатор ФС и полностью утилизировать такие сточные воды, предотвратив их сброс в окружающую среду (ПДК<sub>фенола</sub> в воде поверхностных водоемов составляет 0,001 мг/л).

Экспериментальная проверка стабилизирующей способности полученного диспергатора подтвердила, что выбранное соотношение компонентов при синтезе является предпочтительным, и полученный продукт обладает максимальной диспергирующей и стабилизирующей способностью. Производство такого продукта не связано со сложным технологическим оформлением процесса и экологическими проблемами, так как не сопровождается образованием значительного количества сточных вод, выбросов в атмосферу и других промышленных отходов.

На основании проведенных исследований предложена технология сульфометилирования фенолформальдегидной смолы, которая в водорастворимой форме может быть использована как анионное ПАВ (диспергатор ФС) с высокой стабилизирующей способностью.

Исследования токсикологических свойств полученного продукта выполнены в соответствии с Методическими указаниями, утверж-

денными МОЗ Украины [12]. Токсическое воздействие диспергатора ФС изучалось на белых крысах (самках) путем однократного введения его в желудок, нанесения на кожу и слизистые оболочки глаз. Минимальная статистическая группа состояла из 10 животных. Гибель и выживание животных учитывалось в течение 14 суток. Состояние животных оценивалось с помощью адекватных тестов [13–14].

Параметры острой токсичности (DL<sub>50</sub>, DL<sub>16</sub> и DL<sub>84</sub>) рассчитывали методом “пробит-анализа” в модификации В.Б. Прозоровского [15].

Картина острого отравления характеризовалась заторможенностью, слабой реакцией на внешние раздражители, нечистоплотностью, диареей. Гибель животных отмечена в течение первых суток. На 4–7 сутки признаки интоксикации исчезали. К концу срока наблюдения (14 дней) состояние крыс самок не отличалось от контрольной группы. Коэффициент вариабельности видовой резистентности составил 1,619.

В табл. 4 приведены данные, характеризующие острое отравление исследуемых лабораторных животных (крыс) при однократном пероральном введении в их организм продукта конденсации фенола, формальдегида и сульфита натрия.

Принимая во внимание полученные данные, можно сделать вывод, что для продукта конденсации фенола, формальдегида и сульфита натрия не характерна вариабельность видовой резистентности.

Таблиця 4

**Параметры токсикометрии при однократном пероральном введении диспергатора ФС**

Вид животных	Дозы, мг/кг			Коэффициент вариабельности видовой резистентности
	DL <sub>16</sub>	DL <sub>50±m</sub>	DL <sub>84</sub>	
Крысы	6460	8220±760	1046	1,619

При вскрытии животных, выживших и забитых после срока наблюдения, было проведено макрообследование их внутренних органов, результаты которого приведены в табл. 5.

Из приведенных данных видно, что коэффициенты массы органов исследуемой группы мало чем отличались от контрольной группы крыс.

Местнораздражающее действие диспергатора ФС исследовали при однократном нанесении 50% водной пасты на освобожденный от шерсти участок кожи крыс с четырехчасовой экспозицией [13]. Животные обследовались до начала опыта (начальный фон), через 1 и 16 ч после аппликации. Результаты исследований приведены в табл. 6.

Исходя из полученных данных, сделан вывод, что диспергатор ФС не оказывает местнораздражающего действия при однократном нанесении. В процессе эксперимента изменений вышеуказанных показателей не выявлено.

Раздражающее действие на слизистые оболочки глаз оценивали после однократного внесения диспергатора ФС в конъюнктивальный мешочек правого глаза крыс. Через 5 минут наблюдалось сужение глазной щели, а через 40 минут — раздражение окружающих тканей в виде гиперемии, слезотечения, отечности, сужение глазной щели. Через сутки часть признаков воспаления исчезала, однако наблюдалась непроходимая отечность и сужение глазной щели. На третий день признаки воспаления исчезали полностью, слизистая оболочка глаза подопытных крыс практически не отличалась от состояния оболочки глаза

контрольных крыс. Таким образом, диспергатор ФС оказывает слабое раздражающее воздействие на слизистые оболочки глаз.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4–6, опасность острого отравления при поступлении в желудок маловероятна. Установлено, что диспергатор оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, но раздражающего действия на кожу не отмечено.

**Выводы.** В результате проведенных исследований установлено, что диспергирующая и стабилизирующая способности лигносульфоната натрия зависят от его состава и степени сульфирования. Диспергирующая способность более эффективна при повышении содержания низкомолекулярной фракции и степени сульфирования. Стабилизирующая способность лигносульфоната натрия возрастает при увеличении содержания высокомолекулярной фракции.

Из анализа сравнительных характеристик диспергаторов следует, что диспергатор ФС, полученный из сточных вод, является эффективной альтернативой используемым в настоящее время аналогичным продуктам, а также обладает рядом преимуществ. Разработанная технология получения диспергатора ФС экологически безопасна и экономически выгодна.

Определены технологические параметры процесса сульфометилирования производных лигнина и фенола в традиционных условиях и в присутствии катализаторов межфазного переноса. Показано, что проведение реакции в присутствии катализаторов позволяет снизить основные технологические параметры:

Таблица 5

**Коэффициент массы внутренних органов крыс ( $x \pm S_x$ ) при однократном пероральном введении диспергатора ФС**

Вид животных	Сердце	Легкие	Печенка	Почки	Селезенка	Надпочечники
Крысы	$2,61 \pm 0,15$	$7,52 \pm 0,72$	$37,6 \pm 2,42$	$7,24 \pm 0,71$	$4,86 \pm 1,16$	$0,185 \pm 0,93$
	$2,50 \pm 0,1$	$7,29 \pm 0,9$	$37,8 \pm 1,4$	$6,69 \pm 0,2$	$3,89 \pm 0,4$	$0,176 \pm 0,05$

Примечание: в числителе — исследуемая группа животных, в знаменателе — контрольная группа; количество животных в группе 6 ед.

Таблица 6

**Показатели состояния кожи крыс после однократного (выдержка 4 часа) нанесения пасты диспергатора ФС**

Показатели	До аппликации	Через 1 час после аппликации	Через 16 часов после аппликации
Толщина кожной складки, мм	$1,564 \pm 0,082$	$1,565 \pm 0,079$	$1,566 \pm 0,081$
	$1,291 \pm 0,08$	$1,335 \pm 0,068$	$1,298 \pm 0,086$
Температура тела, °C	$35,1 \pm 0,152$	$34,9 \pm 0,166$	$35,3 \pm 0,332$
	$35,2 \pm 0,204$	$35,0 \pm 0,130$	$35,4 \pm 0,333$

Примечание: в числителе — исследуемая группа животных, в знаменателе — контрольная группа животных; количество животных в группе 6 ед.

температуру, давление, продолжительность процесса.

Продукт конденсации фенола, формальдегида и сульфата натрия (диспергатор ФС) является малоопасным веществом по критерию DL<sub>50</sub> (крысы) при пероральном введении и относится к IV классу опасности (малоопасные вещества). Опасность острого отравления при поступлении в желудок маловероятна. Оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, но раздражающего действия на кожу не отмечено.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамзон А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / А. Абрамзон. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
2. *Harper H.R.* The action of surface-active agents in aqueous milling processes especially at low concentrations / H.R. Harper, D. Seaman // *Kolloid*. — Z. — 1965. — Vol. 204. — № 1–2. — P. 83–90.
3. Пат. заявка 2246843 (ФРГ), МКИ С 09 В 67/00. Thixotropic suspensions of stilbene fluorescent whiteners / D.R. Clark (Великобритания); Ciba-Geigy AG. — № 45935/71; заявл. 02.10.71; опубл. 05.04.73; 6 с.
4. Пат. заявка 2165753 (ФРГ), МКИ D06 P 1/56. Verfärben zum Farben von synthetischen Materialien mit Dispersionsfarbstoffen/ G. Gemarc, P. Kinke (Germany); Cassella AG/ N753443; заявл. 12.07.71; опубл. 26.05.76.
5. Пат. 1043490 (Великобритания), МКИ D 06 P 11/18; Water-Dispersable preparations of Water-Insoluble Dyes / E. Daubach, R. Wachter (Germany); № 878316; заявл. 20.08.64; опубл. 21.09.66.
6. Пат. 4715863 (США), МКИ C06 P 003/54, D 06 P 005/20. Prod. for dyeing hydrophobic fibre material / J. Abel, R. Heinz; № 861676; заявл. 9.05.86; опубл. 29.12.87.
7. *Prazak G.* Lignin derived dispersants for formulating disperse dye systems / G. Prazak // *National Technical Conference Book of Papers*. — 1979. — P. 283–290.
8. *Макарова С.А.* Анализ развития производства и сырьевой базы поверхностно-активных веществ в капиталистических странах / С.А. Макарова // *Химическая промышленность за рубежом*. — 1978. — № 6. — С. 19–56.
9. *Ластовский В.П.* Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей / В.П. Ластовский, Ю.И. Вайнштейн. — М.: Изд. "Химическая литература", 1958. — 54 с.
10. *Голомб Л.М.* Физико-химические основы технологии выпускных форм красителей / Л.М. Голомб. — Л., 1974.
11. *Юсубова Ю.М., Попов Е.В., Мороз А.В.* Экологически безопасная красящая смесевая композиция для переводной термопечати на тканях из химических волокон. В сб.: *Материалы 8 Международной научно-практической конференции "Развитие научных исследований — 2012"*. Полтава, "Интерграфик", 19–21 ноября 2012. — Т. 8. — С. 107–109.
12. Методичні вказівки "Обґрунтування орієнтовних безпечних рівнів впливу (ОБРВ) хімічних речовин в атмосферному повітрі населених місць" (МВ 2.2.6–111–2004), затверджені Наказом МОЗ України від 07.10.2004 р. № 485.
13. Оценка воздействия вредных химических соединений на кожные покровы и обоснование предельно-допустимого уровня (ПДУ) загрязнения кожи. МУ № 2102–29. — М., 1980.
14. *Саноцкий И.В.* Критерии вредности в гигиене и токсикологии по оценке опасности химических соединений / И.В. Саноцкий, И.П. Уланова. — М., 1976.
15. *Прозоровский В.Б.* Использование метода наименьших квадратов для "пробит-анализа" кривых летальности / В.Б. Прозоровский // *Фармакология и токсикология*. — 1962. — С. 115–119.

### Європейська Промислова асоціація флексографічного друку (EFIA) назвала переможців конкурсу "2015 Print Award"

Європейська Промислова асоціація флексографічного друку (EFIA) назвала переможців конкурсу "2015 Print Award". На суд незалежного журі зразки своєї продукції представили понад 500 європейських поліграфічних компаній. У складі журі — провідні фахівці в галузі виробництва гнучкої упаковки, професори провідних університетів Європи, які оцінювали якість виконання та інноваційність технологічних рішень наданих зразків продукції.

ПАТ "УКРПЛАСТИК" представило на конкурс продукцію, вироблену із застосуванням унікальних запатентованих технологій. Для оцінки пропонувалися технології спеціальних видів растрування файлів, що дозволяють поліпшити якість відтворення іміджу упаковки, а також інновації у вигляді застосування інформаційних технологій.

Одноголосним рішенням журі компанії "УКРПЛАСТИК" присуджена "Золота нагорода" в номінації "Друк на широкоформатному матеріалі" та дві срібні нагороди. За словами голови Правління ПАТ "УКРПЛАСТИК" Ірини Мірошник, ця перемога свідчить про високий рівень поліграфічної бази та конкурентоспроможності компанії на світовому ринку.

Нагадаємо, що "Золота нагорода" від EFIA високо цінується професіоналами галузі та найбільш авторитетна для провідних гравців ринку, адже враховує особливий внесок у розвиток поліграфічної науки та інноваційні досягнення.

УДК 678.027.3:678.029.98

Рецензент:  
Петухов А.Д. — д.т.н., професор кафедри  
хімічної технології композиційних матеріалів  
Національного технічного університету України  
“Київський політехнічний інститут”

## ПОЛІМЕРНА ІЗОЛЯЦІЯ КАБЕЛЬНИХ ВИРОБІВ. НАПРЯМИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ

*І.О. Мікульонко, д.т.н., О.Л. Сокольський, к.т.н., В.В. Соколенко*

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

*Розглянуті основні заходи із забезпечення якості полімерної ізоляції струмопровідної жили кабельного виробу, зокрема, показники вихідних складових для виготовлення кабельного виробу, підготовка зазначених складових перед ізолюванням жили, накладання полімерного покриття на струмопровідну жилу, а також постформувальне охолодження ізоляції кабельного виробу. Визначені раціональні параметри процесу охолодження поліетиленової ізоляції мідної та алюмінієвої жил струмопровідних проводів, виготовлених на лінії для нанесення ізоляції з пластмас на проводи й кабелі. Отримані результати порівнювані з результатами інших дослідників, показано їх задовільне збігання, що свідчить про можливість застосування наведених рекомендацій на практиці.*

*Рассмотрены основные мероприятия по обеспечению качества полимерной изоляции токопроводящей жилы кабельного изделия, в частности, показатели исходных составляющих для изготовления кабельного изделия, подготовка указанных составляющих до изолирования жилы, наложение полимерного покрытия на токопроводящую жилу, а также постформовочное охлаждение изоляции кабельного изделия. Определены рациональные параметры процесса охлаждения полиэтиленовой изоляции медной и алюминиевой жил токопроводящих проводов, изготовленных на линии для нанесения изоляции из пластмасс на провода и кабели. Полученные результаты сопоставимы с результатами других исследователей, показано их удовлетворительное совпадение, что свидетельствует о возможности применения представленных рекомендаций на практике.*

### Постановка задачі та аналіз попередніх досліджень

Електричні кабельні вироби з полімерною ізоляцією — проводи, шнури й кабелі — широко застосовують у різних галузях промисловості [1–5].

Якість проводів, шнурів, а також кабелів і, передусім, їхньої полімерної ізоляції формується на всіх етапах виготовлення кабельної продукції — від контролю вихідної сировини та елементів майбутніх виробів до охолодження їх ізоляції перед намотуванням готової продукції на кабельні барабани, змотуванням її в бухти тощо.

З урахуванням значних швидкостей виготовлення кабельних виробів (до 40 м/с і більше [3]) зрозуміла велика роль кожної зі стадій технологічної кабельної лінії, проте найбільш тривалою та однією з найбільш відповідальних стадій є стадія охолодження полімерної ізоляції від температури її формування до температури на холодному кінці лінії (температури в приймальному пристрої).

При цьому, якщо питання математичного моделювання процесу охолодження кабель-

них виробів або конструктивного оформлення процесу формування ізоляції розглянуто достатньо глибоко [5–13], то аналізу роботи охолоджувальних пристроїв, з точки зору надання конкретних рекомендацій, уваги приділялося недостатньо.

Метою статті є аналіз заходів із забезпечення якості полімерного ізоляційного покриття струмопровідної жили кабельного виробу, а також надання практичних рекомендацій щодо реалізації лімітуючої стадії технологічної кабельної лінії, а саме, процесу охолодження шару полімерної ізоляції кабельного виробу після її нанесення на струмопровідну жилу.

### Дослідження впливу режиму охолодження на якість накладеної ізоляції

На рис. 1 наведені основні чинники забезпечення якості полімерної ізоляції кабельних виробів, які можна поділити на чотири основні групи:

- 1) характеристика вихідних складових для виготовлення кабельного виробу;
- 2) процеси підготовки вихідних складових перед ізолюванням жили;

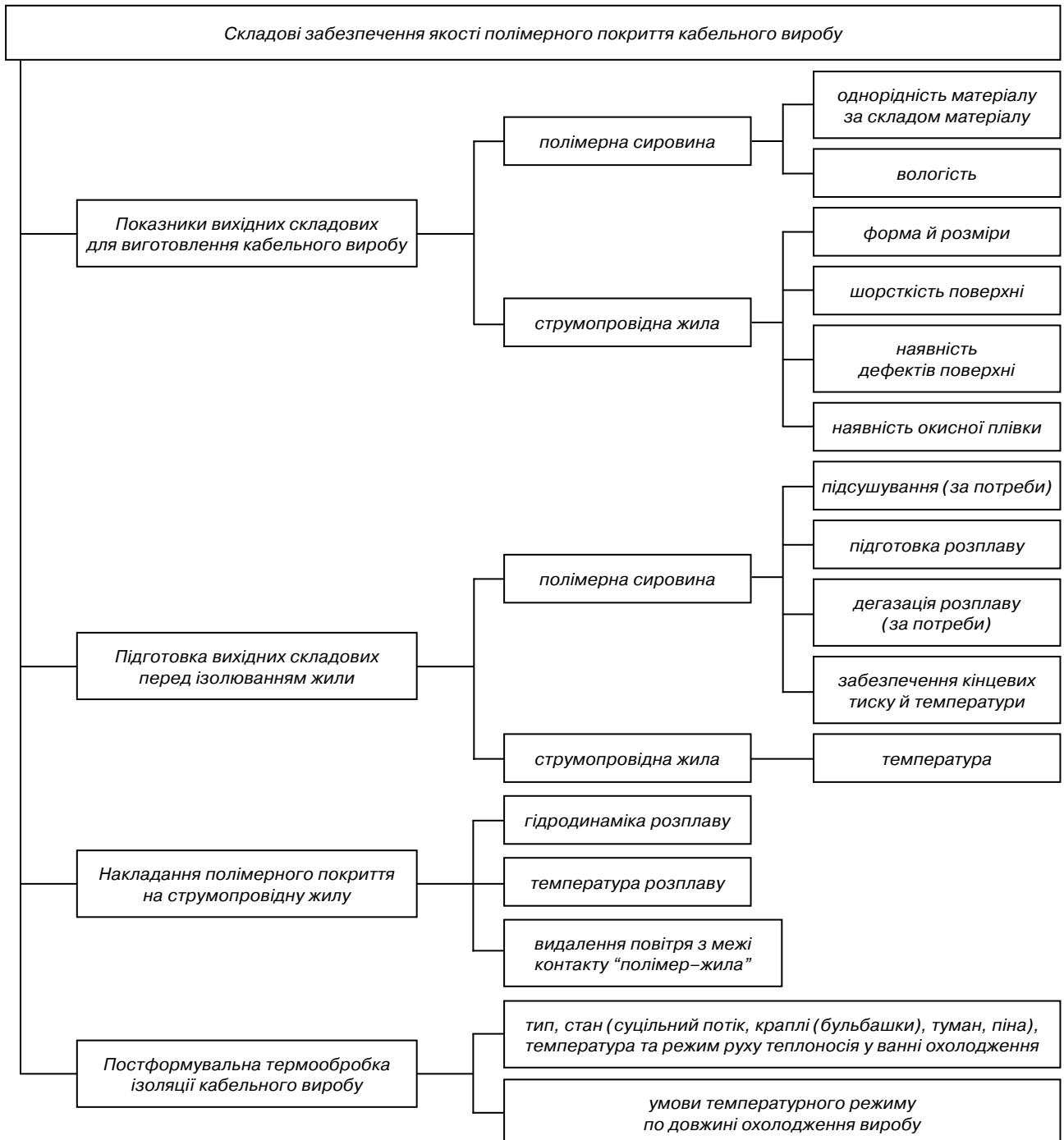
3) процес накладання полімерного покриття на струмопровідну жилу;

4) процес термообробки полімерного покриття після її накладення на струмопровідну жилу.

Перша група чинників може стосуватися як вихідної полімерної сировини, так і властивостей струмопровідної жили, зокрема стану її поверхні.

Полімерна сировина повинна характеризуватися, насамперед, однорідністю її якісного

складу, а також вологістю. Оскільки процес формування полімерної ізоляції відбувається за відносно високих швидкостей зсуву в екструдері та екструзійній головці, то для утворення полімерного покриття бажано застосувати не тільки певну марку полімеру або полімерної композиції, але й навіть матеріал певного виробника. З огляду на зазначене не рекомендується додавати до первинного термопластичного матеріалу вторинну сировину [6]. Що стосується вологості полімерної сировини,



**Рис. 1.** Основні напрями забезпечення якості полімерної ізоляції кабельних виробів



то нагально рекомендується суворо дотримуватися її допустимого значення.

Для здійснення контролю якісних показників струмопровідної жили, зазвичай, достатньо встановити їх відповідність вимогам певних нормативних документів (стандартів, технічних умов). Так, форма й розміри, а також шорсткість поверхні жили можуть впливати на роботу екструзійної головки, а, отже, й на якість формованого покриття. Наявність дефектів поверхні жили може призвести до утворення порожнин і раковин у покритті, а наявність на поверхні жили окисної плівки може погіршити адгезію розплаву полімерного матеріалу до жили.

До другої групи чинників належать процеси підготовки полімерної сировини та струмопровідної жили до ізолювання. Так, до операцій з підготовки полімерної сировини належать: видалення вологи (за потреби), підготовка розплаву, його дегазація (за потреби) та забезпечення кінцевих тиску й температури розплаву на вході в кабельну головку екструдера.

Вологість поліетилену високого тиску (ПЕВТ, низької густини) має бути не більше 0,2%, а поліетилену низького тиску (ПЕНТ, високої густини) — не більше 0,1%. У разі надлишкової вологи погіршується процес переробки полімеру, в ізоляції утворюються пори, а її зовнішня поверхня втрачає гладкість і стає шорсткою [1]. Допустима вологість полімерної сировини досягається її попереднім підсушуванням перед завантаженням в екструдер [14].

Підготовка високогомогенного розплаву досягається відповідним співвідношенням частоти обертання черв'яка та дотриманням визначеного температурного режиму робочих органів екструдера по його зонах [10, 11, 15]. У разі виділення з розплаву різноманітних газів і пари здійснюється його дегазація; для цього в екструдері замість традиційного тризонного черв'яка використовується спеціальний п'яти- або шестизонний [15]. І, нарешті, для продавлювання розплаву крізь кабельну екструзійну головку з метою формування полімерного покриття струмопровідної жили потрібно забезпечити відповідні тиск і температуру розплаву на вході в зазначену головку, що досягається розрахунками як екструдера, так і головки, та узгодження їх параметрів між собою [9, 12, 15].

Для поліпшення адгезії полімерного розплаву до жили останню перед її входженням до кабельної головки підігрівають до температури 90–150 °C і навіть вище. Особливого значення ця операція набуває під час накладення ізоляції зі спіненого полімеру. Так, у разі недостатнього прогріву жили полімер, що контактує з жилою, може утворити неспінений монолітний шар, а надмірний прогрів жили може призвести до утворення крупнокомірчастої структури

ізоляційного шару. В обох випадках утворене полімерне покриття не відповідатиме встановленим вимогам [4].

Третя група чинників забезпечення якості полімерної ізоляції кабельних виробів стосується процесу накладання полімерного покриття на струмопровідну жилу, а саме: аналіз неізотермічної течії розплаву в робочому каналі головки [4, 9, 12, 15]; видалення повітря з межі контакту “полімер — жила” (у разі застосування кабельної головки трубчастого типу, яка забезпечує накладення полімерного покриття на струмопровідну жилу за межами випускної щілини головки (так зване вільне накладення ізоляції) [12]).

З метою підвищення якості накладення полімерного покриття в кабельній головці можуть бути застосовані різноманітні конструктивні й технологічні заходи, зокрема, розділення потоку розплаву [3, 9] або подавання змащувальної речовини на стінку матриці головки [5].

Остання, четверта, група чинників стосується термообробки ізоляції кабельного виробу після його виходу з кабельної головки та потрапляння до охолоджувального пристрою (зазвичай, декількох послідовно встановлених ванн охолодження).

Тепловий розрахунок кабельного виробу під час його охолодження здійснюють за декількома методиками:

1) за рівнянням теплового балансу кількості теплоти, що надходить з кабельним виробом (полімерним покриттям і струмопровідною жилою), та кількості теплоти, що відводиться охолоджувальним середовищем; ця методика придатна лише для розрахунку кабельних виробів з тонкостінним полімерним покриттям і не передбачає визначення розподілу температури по поперечному перерізу виробу [4];

2) за методикою на основі теорії нестационарної теплопровідності із застосуванням графічних залежностей критеріїв Біо і Фур'є [4]; ця методика придатна лише для попереднього розрахунку процесу охолодження кабельного виробу з полімерною ізоляцією, оскільки виріб має неоднорідну структуру по його радіусу (центральне металеве осердя й кільцевий шар полімерної ізоляції навкруги нього);

3) числовими методами розрахунку температурного поля як по радіусу, так і по довжині кабельного виробу [6–8]; ця методика найбільш досконала (але в той же час і складна).

Незважаючи на уявну простоту останньої технологічної операції виготовлення кабельних виробів — процес їх охолодження, ця операція відіграє чималу роль у забезпеченні якісних показників полімерної ізоляції кабельних виробів, оскільки від режимів процесу охолодження залежать не лише продуктивність і загальна дов-

жина технологічної лінії для нанесення ізоляції із пластмас на проводи й кабелі, а й наявність і величина технологічних і залишкових напружень, а також можливість виникнення різноманітних дефектів у полімерній ізоляції [13].

Особливого значення процес термообробки набуває в разі виконання ізоляційного покриття з кристалічних або частково кристалічних полімерів (зокрема, поліетилену (передусім, ПЕНТ) і поліпропілену) внаслідок залежності їх фізико-механічних властивостей від режимів термообробки (зокрема, ступеня кристалічності, а також коефіцієнта лінійного та об'ємного розширення). Не меншого значення процес охолодження має й під час накладення шару ізоляції зі спінюваного полімеру, оскільки температура та швидкість охолодження такого полімеру істотно впливають на розмір і кількість утворюваних у полімерному покритті газових бульбашок [3].

У праці [13] достатньо докладно проаналізований термомеханічний стан полімерної (ПЕНТ) ізоляції, проте застосування запропонованої в зазначеній праці методики прогнозування наявності каверн в ізоляції кабельного виробу досить складне на практиці. Тому авторами була зроблена спроба дещо спростити методику прогнозування утворення дефектів структури ізоляції кабельного виробу, беручи до уваги лише тепловий стан відформованої ізоляції, що піддається охолодженню.

З цією метою було проаналізовано п'ять варіантів режимів охолодження кабельного виробу відповідно до [13] і досліджено залежність

утворення порожнин у полімерному покритті на металевому осерді залежно від градієнта температури в покритті (таблиця).

Охолодження кабельного виробу відбувається в умовах неоднорідного температурного поля і фазових перетворень в ізоляції, що призводить до утворення неоднорідного поля деформації і напружень у полімері. У результаті за певних технологічних умов утворюються порожнини (каверни) в ізоляції і відшарування полімеру від струмопровідної жили, що неприпустимо з точки зору якості виробу. Під час дослідження варіантів 1 і 4, у яких мали місце дефекти ізоляції, на відміну від варіантів 2 і 3, виявлені причини виникнення каверн в ізоляції. Під час повного ствердіння зовнішніх шарів, яке настає за умови зниження температури поліетилену нижче 115 °С, внутрішні шари мають перебувати в процесі кристалізації, тобто, їх температура має бути меншою від 140 °С. Тому перед фазовим переходом зовнішнього шару різниця температур на зовнішній поверхні ізоляції й на межі контакту покриття з жилою не повинна перевищувати 25 °С. Навіть за такої невеликої різниці температур можливе утворення каверн (але мало ймовірно). У варіантах 2 і 5 різниця температур шару, що прилягає до жили, та зовнішнього шару не перевищує 15 °С (на час завершення кристалізації зовнішнього шару). У варіанті 1 різниця температур прилеглого до жили шару та зовнішньої поверхні складає близько 90 °С (температура прилеглого до жили шару — 205 °С на той момент, коли зовнішній шар вже повністю кристалізувався),

Таблиця

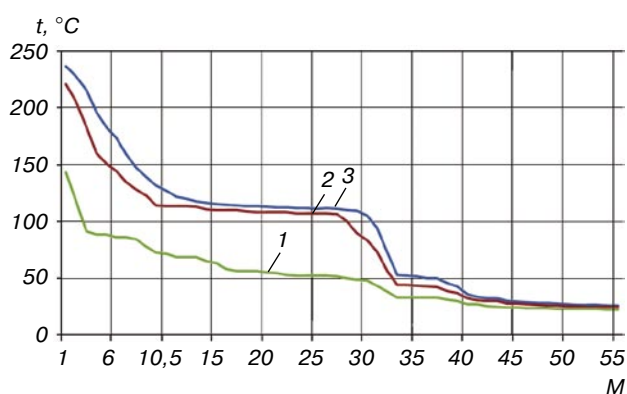
Режими охолодження кабельного виробу [13]

№ п/п	S, мм <sup>2</sup>	T <sub>ж</sub> , °С	T <sub>із</sub> , °С	d, мм	V, м/хв	Метод охолодження ізольованої жили			L, м	h, мм	Наявність каверн в ізоляції
						1 секція; L <sub>с</sub> , м; L <sub>п</sub> , м;	2 секція; L <sub>с</sub> , м; L <sub>п</sub> , м;	3 секція; L <sub>с</sub> , м;			
1	16	130	240	4,56	20	Вода 70 °С; 7,5; 0	Вода 45 °С; 7,5; 0	Вода 20 °С; 40	55	3	Є
2	16	130	240	4,56	25	Вода 90 °С; 6; 2	Вода 80 °С; 27; 22	Вода 30 °С; 27	60	3	Немає
3	16	130	240	4,42	16	Вимушене повітряне; 14,54	Природне повітряне; 44,32	—	58,86	3	Немає
4	16	130	240	4,42	30	Вимушене повітряне; 14,54	Природне повітряне; 26,88	Вода 42 °С; 13,7	55,12	3	Є
5	16	130	240	4,42	25	Вода 90 °С; 6; 2	Вода 80 °С; 27; 22	Вода 30 °С; 27	60	3	Немає

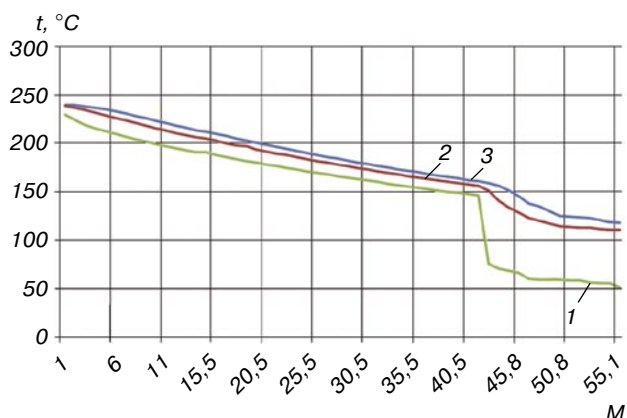
Примітки: 1) S — площа поперечного перерізу струмопровідної жили; T<sub>ж</sub> і T<sub>із</sub> — початкова температура жили і матеріалу ізоляції, відповідно; d — діаметр струмопровідної жили; V — швидкість руху кабельного виробу; L<sub>с</sub> — загальна довжина секції; L<sub>п</sub> — довжина ділянки повітряного охолодження в межах секції; L — довжина зони охолодження; h — товщина ізоляції; 2) Матеріал жили у варіантах 1–2 — мідь, у варіантах 3–5 — алюміній

що є недопустимим. У варіанті 3 різниця температур складає близько 40 °С в момент завершення кристалізації зовнішнього шару (температура прилеглого до жили шару на цей момент складає 156 °С). Каверни в ізоляції утворюються внаслідок зростання внутрішніх напружень. Збільшення напружень у жилі простежується в момент початку кристалізації полімерного шару, що прилягає до жили. Через різкий перепад температури зовнішнього та внутрішнього шарів починаються інтенсивна кристалізація й усадка внутрішніх шарів ізоляції на фоні більш жорстких шарів на поверхні і розплавлених, що прилягають до жили. Це спричинює початок зростання радіальних напружень і, як наслідок, утворення каверн на внутрішній поверхні ізоляції (рис. 2, 3).

Як варіант вирішення цієї проблеми є використання ділянок повітряного охолодження [6], на яких відбувається вирівнювання температурного поля по товщині ізоляції.



**Рис. 2.** Залежність температури в різних точках кабельного виробу по довжині ванни охолодження відповідно до варіанту 1 (див. таблицю): 1 — зовнішня поверхня ізоляції; 2 — середній шар ізоляції; 3 — межа контакту "ізоляція-жила"



**Рис. 3.** Залежність температури в різних точках кабельного виробу по довжині ванни охолодження відповідно до варіанту 4 (див. таблицю): 1 — зовнішня поверхня ізоляції; 2 — середній шар ізоляції; 3 — межа контакту "ізоляція-жила"

Варіант 3 не рекомендується до використання, оскільки після виходу з ванни охолодження процес кристалізації полімеру не завершений, що може призвести до злипання кабельного виробу під час його намотування на барабан.

Таким чином, під час охолодження ізоляції з поліетилену потрібно забезпечити, щоб внутрішні шари ізоляції почали тверднути до моменту закінчення фазового переходу її зовнішнього шару. Тому під час охолодження кабельного виробу повинен бути момент, коли зовнішній шар і шар, що прилягає до жили, мають температуру, що лежить в інтервалі від 140 до 115 °С, оскільки поліетилен починає тверднути за температури нижче від 140 °С і завершує цей процес після його охолодження нижче 115 °С. Це забезпечує бажану якість виробу та уникнення процесу утворення порожнин і каверн у полімері та відшарування ізоляції від металевої жили.

При цьому необхідно зауважити, що інтенсивність охолодження у водяній ванні буде дещо меншою від теоретично розрахованої згідно з відомими залежностями [16] у зв'язку з тим, що охолоджуваний виріб, рухаючись у водяній ванні, тягне за собою певний шар рідини, швидкість якого змінюється від максимальної на поверхні виробу до нуля на деякій відстані (примежовий шар). Зазначений примежовий шар погіршує умови теплообміну, внаслідок чого, як показують теоретичні та експериментальні дослідження [17], коефіцієнт тепловіддачі від охолоджуваного виробу до води у ванні зменшується по її довжині майже на третину, а саме від 800...1000 Вт/(м<sup>2</sup>·К) до 550...700 Вт/(м<sup>2</sup>·К), при цьому на довжині 1,5 м після початку зони охолодження значення коефіцієнта тепловіддачі практично стабілізується. Зазначене змінювання  $\alpha$  по довжині кожної із зон охолодження у водяній ванні в проведених розрахунках було враховано за допомогою залежності:

$$\alpha(l)|_{0 \leq l \leq 1,5} = \alpha|_{l=0} (1 - 0,2l).$$

**Висновки.** Проведений огляд напрямів забезпечення якості полімерної ізоляції кабельних виробів показує, що для утворення високоякісного полімерного покриття й кабельного виробу в цілому важливі всі операції технологічного процесу ізолювання струмопровідної жили. Проте однією з найбільш важливих і в той же час недостатньо вивчених стадій є процес охолодження кабельного виробу після його виходу з кабельної екструзійної головки.

Дослідження, проведені для кабельного виробу з поліетиленовою ізоляцією, дали можливість надати конкретні рекомендації щодо

проведення процесу охолодження й одержання продукції високої якості за умови придатної енерго- та ресурсоемності процесу. Так, показано, що під час охолодження ізоляції з поліетилену потрібно забезпечити, щоб внутрішні шари ізоляції почали тверднути до моменту закінчення фазового переходу її зовнішнього шару. Тому під час охолодження кабельного виробу повинен бути момент, коли зовнішній шар і шар, що прилягає до жили, мають температуру, яка лежить в інтервалі від 140 до 115 °С.

Наведені результати допоможуть проектувальникам і виробникам реалізувати в технологічних лініях для накладення пластмасової ізоляції на проводи й кабелі ефективні режими охолодження й одержання якісного ізоляційного полімерного покриття.

Подальші дослідження будуть спрямовані на розширення номенклатури досліджених кабельних виробів для визначення раціональних режимів їх охолодження з метою забезпечення високої продуктивності технологічної кабельної лінії, а також високої якості одержуваної кабельної продукції.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Троицкий И.Д.* Производство кабельных изделий / И.Д. Троицкий. — М.: Высш. шк., 1979. — 255 с.
2. *Белоруссов Н.И.* Электрические кабели, провода и шнуры: справочник / Н.И. Белоруссов, А.Е. Саакян, А.И. Яковлева. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 536 с.
3. *Григорьян А.Г.* Производство кабелей и проводов с применением пластмасс и резин / А.Г. Григорьян. — М.: Энергоатомиздат, 1992. — 304 с.
4. *Леонов В.М.* Основы кабельной техники / В.М. Леонов, И.Б. Пешков, И.Б. Рязанов, С.Д. Холодный. — М.: Издательский центр "Академия", 2006. — 432 с.
5. *Яхно О.М.* Технология нанесения покрытий на поверхности / О.М. Яхно, С.Г. Кравченко, В.С. Кривошеев и др. — К.: Техніка, 1993. — 120 с.
6. *Мікульонок І.О.* Обладнання і процеси переробки термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини / І.О. Мікульонок. — К.: ІВЦ "Видавництво "Політехніка"", 2009. — 265 с.
7. *Вознюк В.Т.* Интенсификация процесса изготовления экструдированных полимерных труб / В.Т. Вознюк, І.О. Мікульонок. — К.: НТУУ "КПІ", 2012. — 144 с.
8. *Микульёнок И.О.* Моделирование процессов термической обработки непрерывно формующих изделий / И.О. Микульёнок // Химическая промышленность. — 2012. — Т. 89. — № 3. — С. 118–128.
9. *Яхно О.М.* Формующий инструмент для производства кабеля экструзионным способом. Кабельные головки / О.М. Яхно, В.С. Бочковский, А.П. Польшваный, В.С. Кривошеев. — К.: Техніка, 1992. — 37 с.
10. *Ким В.С.* Теория и практика экструзии полимеров / В.С. Ким. — М.: Химия, КолосС, 2005. — 568 с.
11. *Раувендааль К.* Экструзия полимеров / К. Раувендааль; пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. — СПб.: Профессия, 2006. — 768 с.
12. *Сокольський О.Л.* Проектування формуючих пристроїв обладнання для переробки пластмас / О.Л. Сокольський, В.І. Сівецький, І.О. Мікульонок. — К.: НТУУ "КПІ", 2014. — 130 с.
13. *Зиннатуллин Р.Р.* Численное моделирование технологических напряжений при изготовлении пластмассовой изоляции провода / Р.Р. Зиннатуллин, Н.М. Труфанова // Вычислительная механика сплошных сред. — 2009. — Т. 2. — № 1. — С. 38–53.
14. *Мікульонок І.О.* Технологічні основи перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей / І.О. Мікульонок. — К.: НТУУ "КПІ", 2015. — 312 с.
15. *Мікульонок І.О.* Основи проектування одночерв'ячних екструдерів / І.О. Мікульонок, О.Л. Сокольський, В.І. Сівецький, Л.Б. Радченко. — К.: НТУУ "КПІ", 2015. — 200 с.
16. *Уонг Х.* Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров : справочник / Х. Уонг; пер с англ. В.В. Яковлева и В.И. Колядина. — М.: Атомиздат, 1979. — 216 с.
17. *Grünschloß E.* Experimentelle Bestimmung der Wärmeübergangszahlen bei der Kühlung von extrudierten Kunststoffrohren aus HD-PE im Wasserbad // Plastverarbeiter / E. Grünschloß, L. Radtschenko. — 1979. — Bd 30, № 10. — S. 631–639.

УДК 622.0 : 532.529.5

Рецензент:  
Попов Є.В. — д.т.н., професор кафедри екології  
Інституту хімічних технологій Східноукраїнського  
національного університету ім. В. Даля

## ГІДРОДИНАМІКА ГАЗОРІДИННИХ АПАРАТІВ З ВІДЦЕНТРОВО-ЕЖЕКЦІЙНИМИ МІШАЛКАМИ. НАСОСНА ПРОДУКТИВНІСТЬ МІШАЛОК

Д.І. Белкін, д.т.н., О.О. Демченко, к.т.н., \*С.В. Шабрацький,  
\*В.Я. Стороженко, к.т.н., В.І. Шабрацький, к.т.н.

Інститут хімічних технологій  
Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля, м. Рубіжне,  
\*Сумський державний університет

*Швидкість масообмінного процесу найбільше залежить від площі контакту фаз. Цей показник для газорідних апаратів з відцентрово-ежекційними мішалками залежить від їх насосної продуктивності. У результаті дослідження встановлений характер залежності насосної продуктивності таких мішалок з різним профілем лобової частини порожнистих лопатей від діаметра мішалок, розмірів отворів лопатей, числа лопатей, гідростатичного тиску над мішалками і частоти обертання мішалок. Розроблений метод розрахунку насосної продуктивності відцентрово-ежекційних мішалок газорідних апаратів.*

*Скорость массообменного процесса больше всего зависит от площади контакта фаз. Этот показатель для газожидкостных аппаратов с центробежно-эжекционными мешалками зависит от их насосной производительности. В результате исследования установлен характер зависимости насосной производительности таких мешалок с различным профилем лобовой части полых лопастей от диаметра мешалок, размеров отверстий лопастей, числа лопастей, гидростатического давления над мешалками и частоты вращения мешалок. Разработан метод расчета насосной производительности центробежно-эжекционных мешалок газожидкостных аппаратов.*

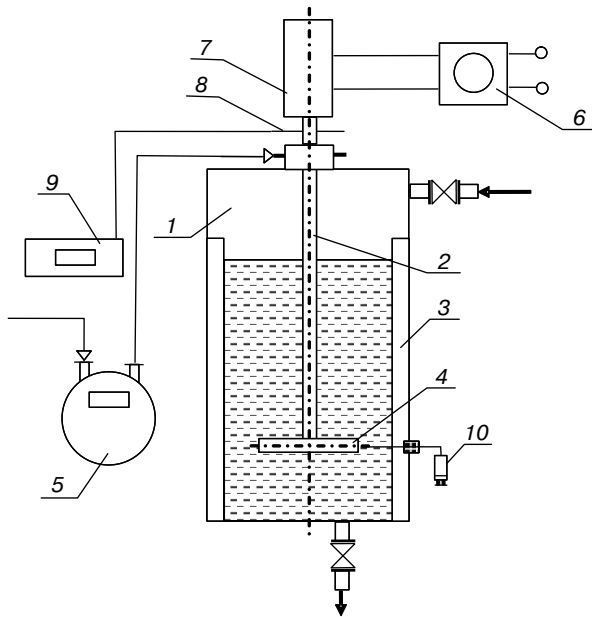
Відомо, що швидкість масообмінного процесу найбільше залежить від площі контакту фаз [1]. Цей показник для газорідних апаратів з відцентрово-ежекційними мішалками визначають декілька чинників, головним з яких є об'ємний виток газу через лопаті мішалок — їх насосна продуктивність. Методи і дані, що дозволяють проводити розрахунки насосної продуктивності відцентрово-ежекційних мішалок, у літературі відсутні. У цій роботі розглянуті результати дослідження залежності насосної продуктивності таких мішалок з різним профілем лобової частини їх порожнистих лопатей від діаметрів мішалок і отвору лопаті, числа лопатей, форми і розмірів лобової частини лопатей, гідростатичного тиску над мішалками і частоти обертання мішалок. Дослідження проводили на установці, схема якої наведена на рис. 1.

Газорідний апарат має циліндрову обичайку 1 діаметром 0,3 м і заввишки 0,6 м, відцентрово-ежекційну мішалку з порожнистими лопатями 4, що встановлена на порожнистому валу 2, чотири відбивні перегородки 3, що дозволяють уповільнити обертання рідини і запобігти

утворенню вирви. Для заміни мішалок днище апарата відділяється від обичайки і опускається вниз. Мішалка приводиться в дію електродвигуном постійного струму 7. Частота обертання вала змінюється за допомогою реостата 6 і вимірюється електронним строботометром 9 з датчиком 8 на валу електродвигуна. Апарат забезпечений штуцерами для заповнення і зливу води. У місці введення вала на кришці апарата розміщена герметична коробка, забезпечена штуцером для зв'язку полого вала з газовим годинником 5, за допомогою якого вимірюється витрата повітря через лопаті мішалки.

У дослідах використовували мішалки діаметром від 0,068 до 0,018 м з числом порожнистих лопатей 2, 4 і 8 з різними розмірами отворів. Максимальний рівень рідини над мішалкою 0,30 м, максимальна частота обертання мішалки 22 с<sup>-1</sup>. Робоче середовище — вода і водні розчини гліцерину з динамічною в'язкістю до 5·10<sup>-3</sup> Па·с.

Для визначення питомого газовмісту біля отвору лопаті мішалки через пробовідбірник 10 за допомогою шприца відбирали проби газорі-



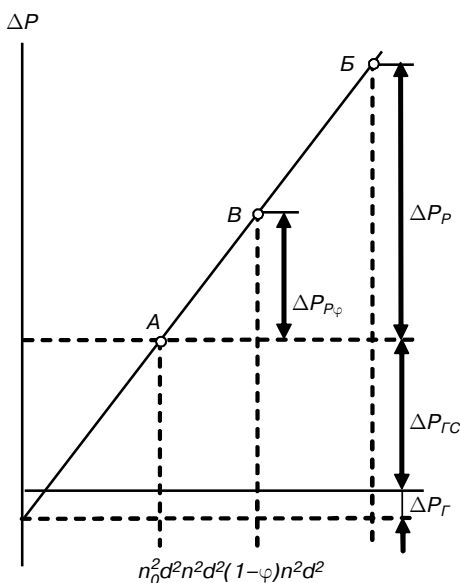
**Рис. 1.** Схема дослідної установки: 1 — корпус апарата; 2 — порожнистий вал мішалки; 3 — перегородки відбивні; 4 — відцентрово-ежекційна мішалка з порожнистими лопатями; 5 — газовий годинник; 6 — регулятор напруги; 7 — електродвигун; 8 — датчик строботахометра; 9 — датчик строботахометра; 10 — пробовідбірник

динної суміші до заповнення порожнини шприца. Питомий газовміст у пробі визначався, як відношення висоти газового шару до висоти порожнини шприца.

Під час обертання мішалки відбуваються характерні зміни енергетичного стану досліджуваної системи відповідно до рис. 2.

Рівняння енергетичного балансу системи:

$$\Delta P_B + \Delta P_{\text{Ц}} + \Delta P_{\text{Л}} - \Delta P_{\text{ГС}} - \Delta P_{\text{Г}} = \Delta P_{\text{Р}}, \quad (1)$$



**Рис. 2.** Зміни перепаду тиску на виході з лопаті мішалки

де  $\Delta P_B$  — тиск стовпа рідини в порожнистому валу мішалки, Па;  $\Delta P_{\text{Ц}}$  — перепад тиску за рахунок відцентрової сили в порожнині лопаті, Па;  $\Delta P_{\text{Л}}$  — перепад тиску за рахунок кінетичної енергії радіального турбулізованого потоку, Па;  $\Delta P_{\text{ГС}}$  — гідростатичний тиск на рівні отвору лопаті, Па;  $\Delta P_{\text{Г}}$  — гідравлічний опір вала і мішалки, Па;  $\Delta P_{\text{Р}}$  — робочий перепад тиску, Па.

Виток газу з лопаті мішалки починається за деякої частоти обертання мішалки  $n_0$ . Порожнини вала й лопаті заповнені газом, тому  $\Delta P_B = 0$  і рівняння енергетичного балансу має вигляд:

$$\Delta P_{\text{Ц}} + \Delta P_{\text{Л}} - \Delta P_{\text{ГС}} - \Delta P_{\text{Г}} = \Delta P_{\text{Р}}; \quad (2)$$

перепад тиску за рахунок відцентрової сили у порожнині лопаті складає:

$$\Delta P_{\text{Ц}} = 0,5\pi^2 d^2 n^2 \xi_{\text{Ц}} \rho_{\text{Г}}, \quad (3)$$

де  $d$  — діаметр мішалки, м;  $n$  — частота обертання мішалки,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{Г}}$  — щільність газу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\xi_{\text{Ц}}$  — коефіцієнт, що враховує гідравлічний опір і неоднорідність рідини в лопаті.

Перепад тиску за рахунок кінетичної енергії турбулізованого потоку дорівнює:

$$\Delta P_{\text{Л}} = 0,5\pi^2 n^2 d^2 \rho \xi_0, \quad (4)$$

де  $\rho$  — щільність рідини,  $\text{кг}/\text{м}^3$ , а гідростатичний тиск —

$$\Delta P_{\text{ГС}} = 0,5\pi^2 n_0^2 d^2 \rho \xi_0, \quad (5)$$

де  $n_0$  — частота обертання мішалки, за якої починається витік газу з лопаті,  $\text{с}^{-1}$ .

З рівнянь (2)–(5) одержуємо:

$$\Delta P_{\text{Р}} = 0,5\pi^2 d^2 [n^2(\rho \xi_0 + \rho_{\text{Г}} \xi_{\text{Ц}}) - n_0^2 \rho \xi_0]. \quad (6)$$

Такий енергетичний стан системи за умов  $n = n_0$  на рис. 2 позначено літерою А, а за умов  $n > n_0$  — літерою Б.

У разі збільшення витрати газу питомий газовміст турбулізованого радіального потоку поступово підвищується, що призводить до зменшення його питомої щільності і кінетичної енергії, що визначає перепад тиску  $\Delta P_{\text{Л}}$ :

$$\Delta P_{\text{Л}} = 0,5\pi^2 n^2 d^2 [\rho(1-\varphi) + \rho_{\text{Г}} \varphi] \xi_0, \quad (7)$$

де  $\varphi$  — питомий газовміст радіального турбулізованого потоку,  $\text{м}^3$  газу/ $\text{м}^3$  газорідинної суміші.

Тоді робочий перепад тиску, що визначає швидкість руху газу в порожнині лопаті, складає:

$$\Delta P_{\text{Р}} = 0,5\pi^2 d^2 \{n^2[\rho(1-\varphi) + \rho_{\text{Г}} \varphi] \xi_0 + \rho_{\text{Г}} \xi_{\text{Ц}} - n_0^2 \rho \xi_0\}. \quad (8)$$

Враховуючи велику різницю щільності рідини і газу, робочий перепад тиску практично складає:

$$\Delta P_{\text{Р}} = 0,5\pi^2 d^2 \rho [n^2(1-\varphi) - n_0^2] \xi_0. \quad (9)$$

Такий енергетичний стан системи на рис. 2 позначений літерою В.

Залежність швидкості від перепаду тиску і щільності потоку, що рухається під впливом перепаду тиску, описує відоме рівняння [2]:

$$w = \sqrt{\frac{2\Delta P_p}{\rho_p}}, \quad (10)$$

де  $\rho_p$  — щільність потоку, що рухається за рахунок перепаду тиску, кг/м<sup>3</sup>.

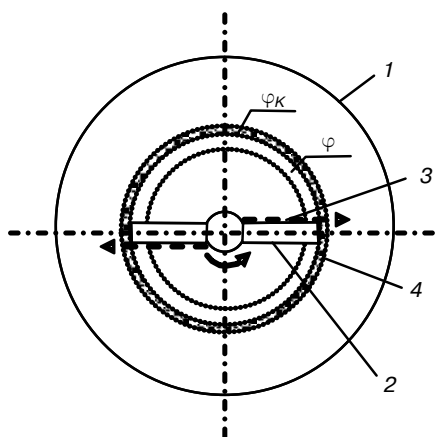
Рухаючись від отвору лопаті мішалки до турбулізованого радіального потоку, газ проходить через шар газорідинної суміші, що в стаціонарному режимі має певний постійний питомий газовміст  $\varphi_K$ . Цей шар має форму кільця, внутрішній діаметр якого дорівнює діаметру мішалки (рис. 3). Газ витискає суміш цього шару, змішується з нею і потім входить у турбулізований потік, газовміст якого  $\varphi_p$  визначається середнім газовмістом газорідинної суміші в центральній частині об'єму робочого середовища апарата, яка рухається до лопаті мішалки зверху і знизу. Тому практично швидкість газу  $w_r$  (м/с) складає:

$$w_r = \pi d \sqrt{\frac{[n^2(1-\varphi) - n_0^2] \rho \xi_0}{\rho(1-\varphi_K)}} \quad (11)$$

або

$$\begin{aligned} w_r &= \pi d \sqrt{\frac{1-\varphi}{1-\varphi_K}} \sqrt{\left(n^2 - \frac{n_0^2}{1-\varphi}\right) \xi_0} = \\ &= K_\varphi \pi d \sqrt{\left(n^2 - \frac{n_0^2}{1-\varphi}\right) \xi_0}, \end{aligned} \quad (12)$$

де  $\varphi_K$  — питомий газовміст газорідинної суміші на радіусі дії мішалки, м<sup>3</sup> газу/м<sup>3</sup> газорідинної суміші;  $\varphi$  — питомий газовміст турбулізованого потоку на радіусі дії мішалки, м<sup>3</sup> газу/м<sup>3</sup> газорідинної суміші.



**Рис. 3.** Схема розподілу питомого газовмісту біля отвору лопаті: 1 — корпус апарата; 2 — мішалка; 3 — турбулізований радіальний потік; 4 — кільце газорідинної суміші на відстані радіуса мішалки

Тоді витрата газу (насосна продуктивність мішалки)  $V$ , м<sup>3</sup>/с, складає:

$$\begin{aligned} V_r &= \gamma K_\varphi z S_0 \pi d \sqrt{\left(n^2 - \frac{n_0^2}{1-\varphi}\right) \xi_0} = \\ &= \lambda_1 z S_0 \pi d \sqrt{\left(n^2 - \frac{n_0^2}{1-\varphi}\right) \xi_0}, \end{aligned} \quad (13)$$

де  $S_0$  — площа отвору лопаті мішалки, м<sup>2</sup>;  $\gamma$  — коефіцієнт витрати газу;  $\lambda_1$  — узагальнений коефіцієнт витрати;  $z$  — число лопатей мішалки.

За експериментальними даними співвідношення питомого газовмісту турбулізованого радіального потоку  $\varphi$  і газорідинної суміші на радіусі дії мішалки  $\varphi_K$  практично постійне за різних режимів і приблизно дорівнює 0,5, а максимальне значення  $\varphi_K$  в робочому режимі не перевищує 0,7 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, тому значення коефіцієнта  $K_\varphi$  може змінюватись у межах 1,0–1,47. Питомий газовміст турбулізованого радіального потоку під час контакту з газом, що виходить з отвору лопаті мішалки, при вході в газорідинну суміш зростає і дорівнює питомому газовмісту цієї суміші. Тому максимальне значення коефіцієнта  $K_\varphi$  практично ще менше вказаного.

Враховуючи, що в разі невеликої витрати газу питомий газовміст турбулізованого радіального потоку незначний, а з підвищенням витрат газу значення  $n^2$  значно більше значення  $n_0^2/(1-\varphi)$ , під час попереднього аналізу експериментальних результатів застосовувались наступні рівняння:

$$w_r \approx K_\varphi \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}; \quad (14)$$

$$V_r \approx \lambda_1 z S_0 \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}. \quad (15)$$

На рис. 4 наведений приклад залежності від

комплексу  $\pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}$  середньої швидкості руху газу через отвори гладких циліндричних лопатей за однакової глибини занурення мішалки  $h_{ГС}$ , розрахованої з використанням експериментальних даних:

$$w_c = \frac{V_{ГЕ}}{z S_0} = \frac{4 V_{ГЕ}}{z \pi d_0}, \quad (16)$$

де  $V_{ГЕ}$  — виміряна витрата газу, м<sup>3</sup>/с;  $d_0$  — діаметр отвору лопаті мішалки, м; а на рис. 5 — залежність експериментальної насосної продуктивності мішалок від комплексу  $z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}$ .

Характер залежностей, що розглядаються, свідчить про певні особливості гідродинамічного процесу.

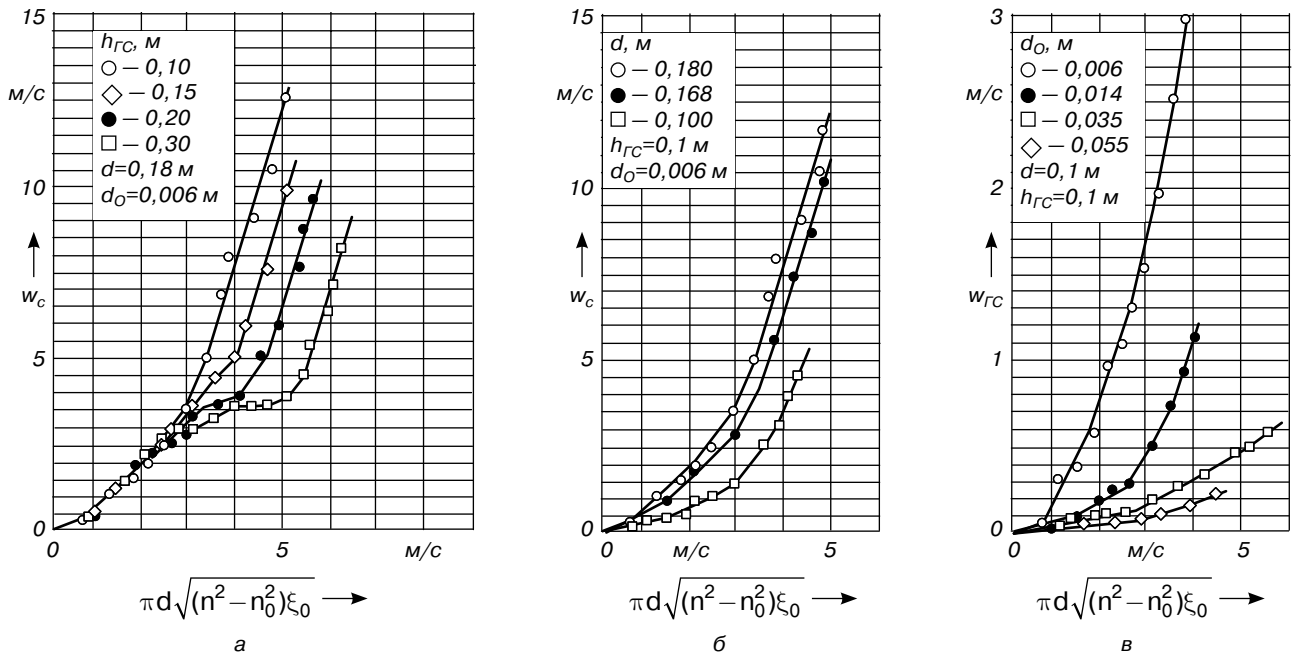


Рис. 4. Залежність середньої швидкості газу в отворах лопатей мішалок від швидкості турбулізованого потоку

Для мішалки відносно великого діаметра ( $d=0,18$  м) спостерігаються три періоди гідродинамічного процесу, що відрізняються характером залежностей (рис. 4а і 5а). У першому періоді глибина занурення мішалки (гідростатичний тиск) не впливає на залежності швидкості газу в отворі лопаті мішалки і насосної продуктивності мішалки від швидкості турбулізованого радіального потоку, які мають практично лінійний характер. У другому періоді в разі зміни гідростатичного тиску характер залежності суттєво змінюється. У третьому періоді знову спостерігається близький до лінійного характер залежності, причому прискорення швидкості газу не залежить від глибини занурення мішалки, а швидкість газу стає значно більшою за швидкість турбулізованого потоку. В'язкість середовища до  $5 \cdot 10^{-3}$  Па·с практично не впливає на результати досліджень.

Враховуючи, що кожному із зазначених періодів відповідає певне поєднання питомого газомісту газорідної суміші на радіусі дії дії мішалки, що залежить від глибини її занурення, і швидкості газу, зміни характеру залежності можна пояснити існуванням двох режимів процесу. Перший режим відрізняється тим, що газ, виходячи з отвору лопаті мішалки, витісняє газорідну суміш. У цьому режимі швидкість газу залежить від щільності газорідної суміші на радіусі дії мішалки і визначається рівнянням (11). Другий режим відрізняється утворенням у газорідній суміші газових каналів, через які частина газу виходить до турбулізованого потоку у вигляді струменів. Такий режим можна назвати струменевим. Швидкість струменів

газу в цьому випадку залежить від щільності газу і визначається наступним рівнянням:

$$w_{r1} = \pi d \sqrt{\frac{[n^2(1-\varphi) - n_0^2] \rho \xi_0}{\rho_r}} \quad (17)$$

Тому насосна продуктивність мішалки в струменевому режимі складає:

$$V_r = [\lambda_1(1-K_S) + \lambda_2 K_S \sqrt{\frac{\rho}{\rho_r}}] S_0 z \pi d \sqrt{\left(n^2 - \frac{n_0^2}{1-\varphi}\right) \xi_0} \quad (18)$$

де  $K_S$  — доля площі перетину газового потоку, де газ рухається в струменевому режимі,  $m^2$ ;  $\lambda_2$  — коефіцієнт витрати струменевого потоку газу.

З урахуванням прийнятих припущень

$$\begin{aligned} V_r &\approx [\lambda_1(1-K_S) + \lambda_2 K_S] \sqrt{\frac{\rho}{\rho_r}} S_0 z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0} = \\ &= \lambda S_0 z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}, \end{aligned} \quad (19)$$

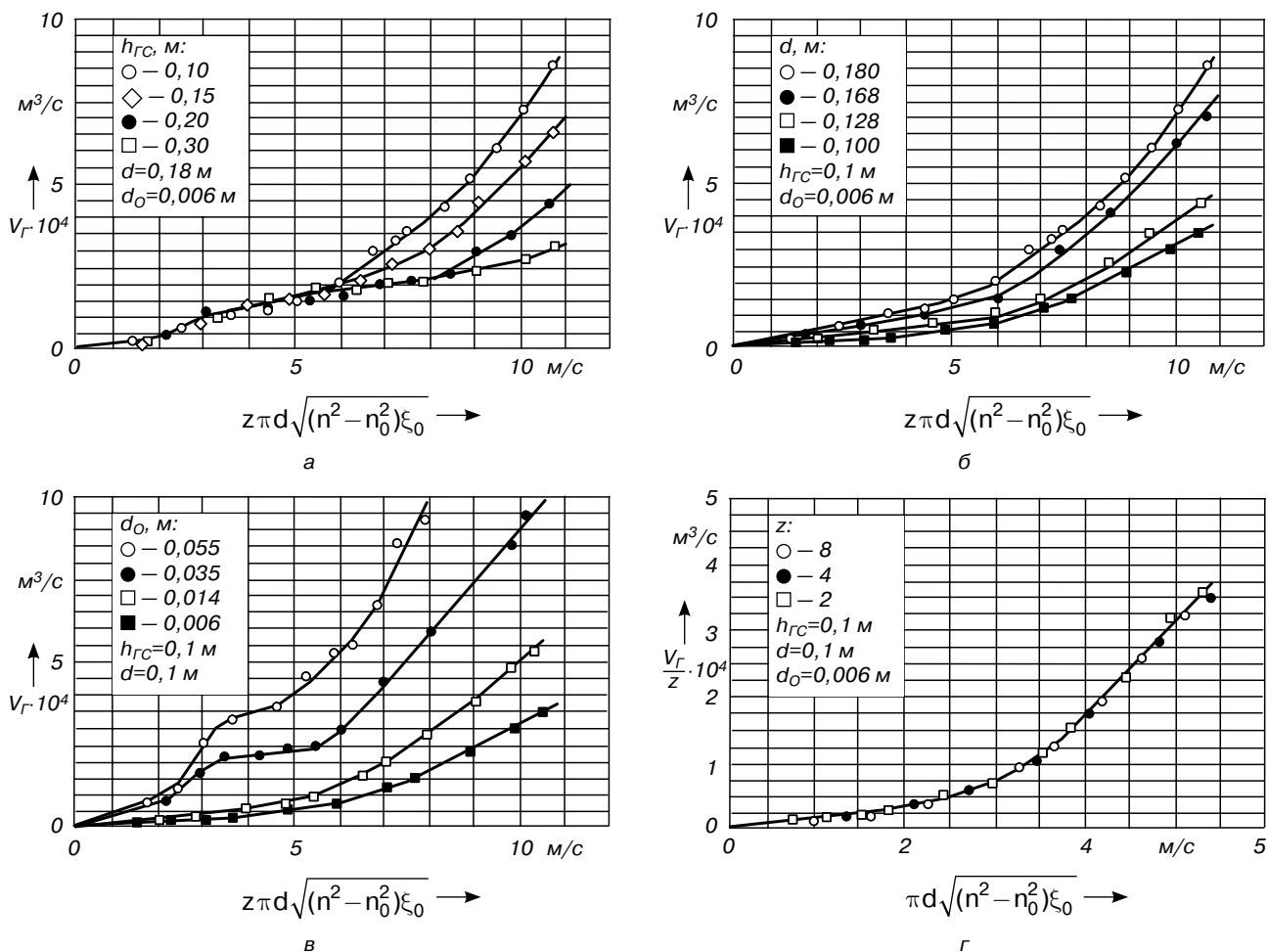
де  $\lambda$  — загальний коефіцієнт витрати газу.

Припускаючи, що доля площі перетину газового потоку, де газ рухається в струменевому режимі, пропорційна питомому газомісту газорідної суміші  $K_S = k \varphi_K$ , одержуємо рівняння:

$$\begin{aligned} V_r &\approx [\lambda_1(1-k \varphi_K) + \lambda_2 k \varphi_K] \sqrt{\frac{\rho}{\rho_r}} S_0 z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0} = \\ &= \lambda S_0 z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}. \end{aligned} \quad (20)$$

У разі збільшення діаметра отвору циліндричної лопаті мішалки спостерігається сут-





**Рис. 5.** Залежність насосної продуктивності мішалок від швидкості турбулізованого потоку (а, б і в —  $z=2$ ; г —  $z=2, 6, 8$ ; в'язкість середовища  $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$  Па·с)

теве падіння швидкості газу, розраховане за рівнянням (16), і збільшується насосна продуктивність (рис. 4в і 5в). Зміна режимів руху газу при цьому відбувається, як і у мішалок з діаметром отвору лопаті 0,006 м. Збільшення насосної продуктивності мішалки безумовно пов'язано зі зростанням площі турбулізованого потоку за рахунок збільшення висоти лопаті. Зміна ж режимів руху газу свідчить, що фактична швидкість руху газу значно більша, ніж розрахована, що може бути тільки у випадку, коли площа перетину потоку газу значно менша площі отвору лопаті мішалки. Крім того, зважаючи на характер залежності (рис. 4 і 5), у початковому періоді процесу площа перетину потоку газу поступово зростає. Тому в рівнянні насосної продуктивності мішалки слід використовувати не площу отвору її лопаті, а площу перетину газового потоку. Враховуючи, що швидкість газу за рівнянням 14 пропорційна середньозваженій швидкості турбулізованого потоку і у свою чергу є середньозваженою за фактичною площею перетину газового потоку, у рівнянні насосної продуктивності слід використовувати відповідну еквівалентну площу:

$$V_r \approx \lambda S_E z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}, \quad (21)$$

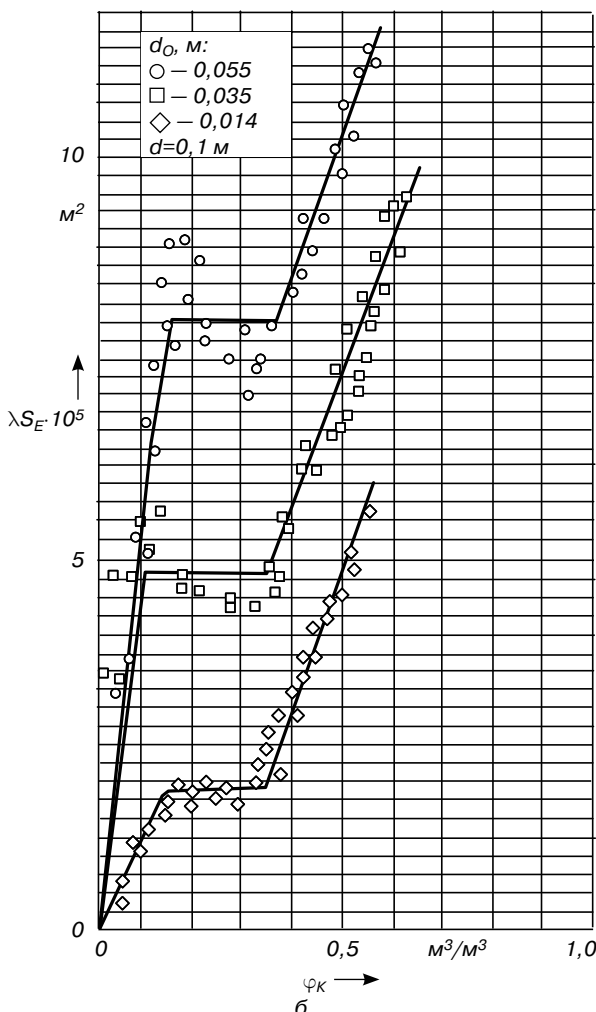
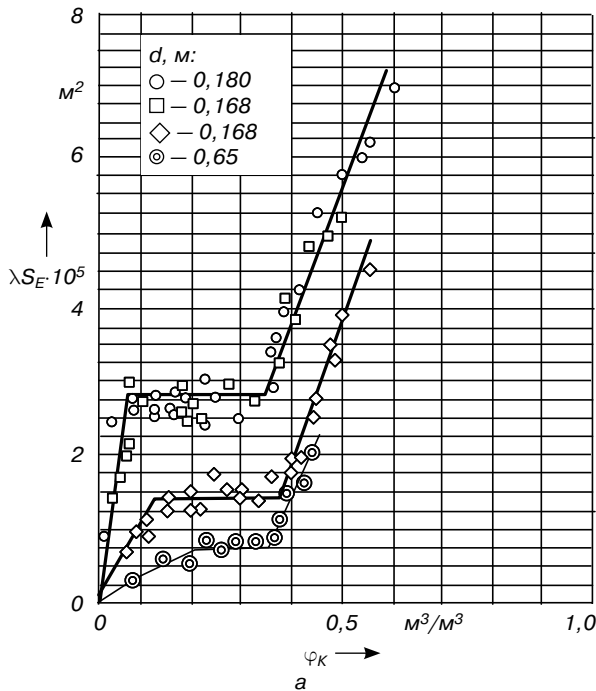
де  $S_E$  — еквівалентна площа перетину газового потоку,  $m^2$ .

Порівняння насосної продуктивності мішалки з числом лопатей 2 і мішалок з числом лопатей 4 і 8 (рис. 5г) показує, що за однакових умов насосна продуктивність мішалок, а значить і інші розглянуті показники в розрахунку на одну лопать, практично однакові.

Об'єктивність обох означених особливостей руху газу з отвору лопаті мішалки підтверджує характер залежності комплексу  $\lambda S_E$  від питомого газомісту газорідної суміші на радіусі дії мішалки, визначеного експериментально (рис. 6). Значення комплексу  $\lambda S_E$  були розраховані з використанням експериментальних даних щодо насосної продуктивності мішалки за рівнянням:

$$\lambda S_E \approx \frac{V_r}{z \pi d \sqrt{(n^2 - n_0^2) \xi_0}}. \quad (22)$$

У мішалок діаметром 0,100 і 0,065 м з отвором циліндричної лопаті діаметром 0,006 м

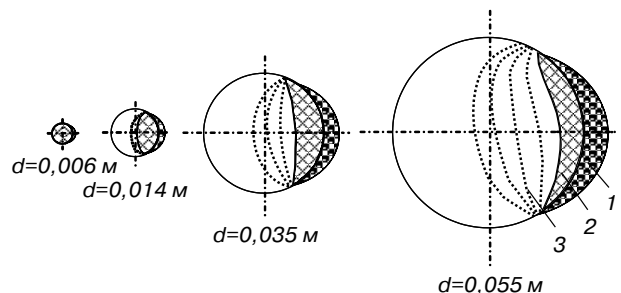


**Рис. 6.** Залежність комплексу  $\lambda S_E$  від питомого газозмісту газорідинної суміші на відстані радіуса мішалки ( $z=2$ ;  $h_{TC}=0,04-0,35$  м;  $n=2-22$  с $^{-1}$ ; в'язкість середовища  $1 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-3}$  Па·с; а —  $d_0=0,006$  м)

перехід у струменевий режим руху відбувається за еквівалентної площі перетину газового потоку, що менша площі отвору. У мішалок діаметром 0,180 і 0,168 м за такого ж діаметра отвору циліндричної лопаті перехід відбувається після того, як еквівалентна площа перетину газового потоку практично стає рівною площі отвору лопаті ( $S_0=2,825 \cdot 10^{-5}$  м $^2$ ). При цьому перед зміною режимів спостерігаються коливання значень комплексу  $\lambda S_E$  навколо величини  $\lambda S_E \approx 2,7 \cdot 10^{-5}$  м $^2$  у певному діапазоні питомого газозмісту газорідинної суміші (рис. 5а). Причиною цих коливань може бути уповільнення зростання еквівалентної площі газового потоку внаслідок зростання відстані її частин, що додаються, від турбулізованого потоку і відповідного підвищення гідравлічного опору на шляху газу від цих частин до потоку.

У мішалок діаметром 0,100 м з отворами циліндричної лопаті діаметром 0,014–0,055 м перехід у струменевий режим руху газового потоку відбувається в разі коли еквівалентна площа перетину газового потоку менша, ніж площа отвору. У мішалок діаметром 0,100 м з отворами циліндричної лопаті діаметром 0,035 і 0,055 м еквівалентна площа перетину газового потоку і в струменевому режимі руху потоку залишається меншою від площі отвору газу (рис. 6б). В умовах, що розглядаються, еквівалентна площа газового потоку зростає до межі, коли відстань від неї до турбулізованого потоку газ не може подолати внаслідок великого гідравлічного опору, як показано на рис. 7. Перед зміною режимів для цих мішалок також спостерігаються значні коливання значень комплексу  $\lambda S_E$ . Крім вищезрозглянутого, причиною цих коливань є також значна різниця гідростатичного тиску вгорі і знизу лопаті.

Газові канали утворюються в разі певного поєднання швидкості газу і питомого газозмісту газорідинної суміші на радіусі дії мішалки. З розглянутого виходить, що важливими факторами, від яких залежить режим руху газового потоку з



**Рис. 7.** Схема формування газового потоку в отворах гладких циліндричних лопатей з отворами різного діаметра: 1 — перетин турбулізованого радіального потоку; 2 — перетин газового потоку; 3 — криві рівного перепаду тиску

отвору лопаті мішалки, є питомий газівміст газорідинної суміші на радіусі дії мішалки і швидкість турбулізованого радіального потоку.

Згідно з одержаними результатами (рис. 6а) для мішалок діаметром 0,180 і 0,168 м та отвором лопаті діаметром 0,006 м можна прийняти  $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ . Тоді рівняння (20) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \lambda S_E &= (1 - k\varphi_K + k\varphi_K \sqrt{\frac{\rho}{\rho_G}}) S_E = \\ &= (1 + 26,84k\varphi_K) S_E, \end{aligned} \quad (23)$$

де  $k$  — коефіцієнт, що відображає співвідношення площі перетину струменя газу і загальної площі газового потоку в отворі лопаті мішалки,  $m^2$ .

Відповідно до рис. 6а

$$\lambda S_E = S_E + 18 \cdot 10^{-5} (\varphi_K - 0,35). \quad (24)$$

З рівнянь (23) і (24) випливає, що

$$k = 0,67 \cdot 10^{-5} \frac{\varphi_K - 0,35}{S_E \varphi_K}. \quad (25)$$

Як видно з наведеного рівняння, коефіцієнт  $k$  зростає в разі підвищення питомого газівмісту газорідинної суміші, а площа перетину струменя газу в отворі лопаті мішалки  $k\varphi_K S_E$  залежить тільки від питомого газівмісту газорідинної суміші на радіусі дії мішалки і за постійного газівмісту залишається однаковою для газових потоків з різною площею перетину.

Використовуючи рівняння (21) і (24), можна розрахувати насосну продуктивність мішалок з гладкими циліндричними лопатями, але для цього необхідно спочатку визначити питомий газівміст газорідинної суміші на радіусі дії мішалки.

Теоретично повна компенсація кінетичної енергії турбулізованого радіального потоку газом, що виходить з лопаті мішалки, відбувається за умови, що

$$\Delta P_{\Pi} = 0,5\pi^2 n^2 d^2 \rho (1 - \varphi_{\Pi}) \xi_0 = \rho g (h_{ГC} + \Delta h), \quad (26)$$

де  $\Delta h$  — гідравлічний опір, м (для води  $\Delta h = 0,015$  м).

Цій умові відповідає максимально можливий (потенційний) питомий газівміст турбулізованого радіального потоку під час входу в газорідинну суміш на радіусі дії мішалки

$$\varphi_{\Pi} = 1 - \frac{2g(h_{ГC} + \Delta h)}{\pi^2 d^2 n^2 \xi_0}. \quad (27)$$

Враховуючи, що

$$\frac{2g(h_{ГC} + \Delta h)}{\pi^2 d^2 \xi_0} = n_0^2, \quad (28)$$

рівняння (27) набуває вигляду:

$$\varphi_{\Pi} = 1 - \frac{n_0^2}{n^2} = \frac{n^2 - n_0^2}{n^2}, \quad (29)$$

тобто,  $\varphi_{\Pi}$  виражає співвідношення робочого і повного перепаду тиску і є своєрідним критерієм подібності, що однозначно визначає таке поєднання швидкості газу і питомого газівмісту газорідинної суміші на радіусі дії мішалки, за якого відбувається перехід процесу в режим струменевого руху газу на виході з отвору лопаті мішалки.

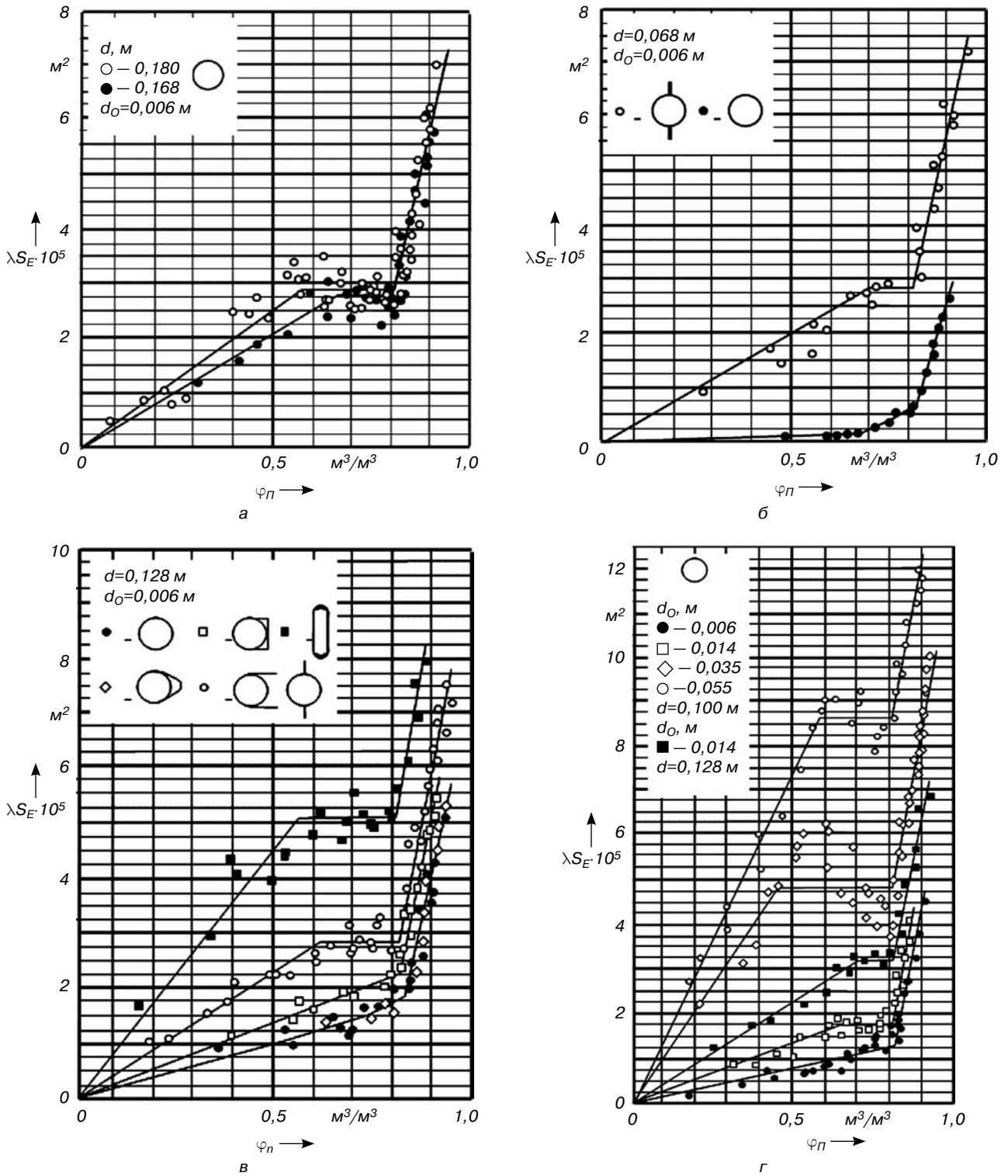
Приклади залежності комплексу  $\lambda S_E$  з рівняння (21) від  $\varphi_{\Pi}$  наведені на рис. 8. Під час струменевого режиму за всіх розглянутих умов процесу спостерігається лінійна залежність комплексу  $\lambda S_E$  від потенційного питомого газівмісту газорідинної суміші на радіусі дії мішалки, і лінії  $\lambda S_E = f(\varphi_{\Pi})$  мають практично однаковий тангенс кута нахилу до осі  $\varphi_{\Pi}$  ( $32,5 \cdot 10^{-5} m^3/m^2$ ) незалежно від розмірів мішалок і конфігурації лобової частини їх лопатей.

У разі встановлення горизонтальних пластин на циліндричній лопаті мішалки діаметром 0,128 м і діаметром отвору 0,006 м (рис. 8в, 9 і 10в) значення комплексу  $\lambda S_E$  і насосна продуктивність мішалки збільшуються приблизно в два рази. При цьому довжина пластин практично не впливає на ці показники. Це свідчить про те, що на звичайній циліндричній лопаті турбулізований потік формується тільки на частині півкола лобової сторони лопаті, а в разі встановлення пластин — практично на всьому півколі ( $\approx 0,5\pi d_0$ ) (рис. 10а і 10в).

Установка вертикальних ребер на циліндричну лопать мішалки діаметром 0,065 м аналогічно впливає на значення комплексу  $\lambda S_E$  і насосну продуктивність мішалки (рис. 8б, 9, 10а і 10б). Висота ребер практично не впливає на насосну продуктивність.

Для мішалки з прямокутною формою лобової частини лопаті спостерігається певне підвищення значення комплексу  $\lambda S_E$  і насосної продуктивності в порівнянні з мішалкою з гладкими циліндричними лопатями (рис. 8в, 9, 10а і 10г), що пов'язано зі зростанням висоти радіального турбулізованого потоку.

У мішалки з краплевидною формою лобової частини лопаті спостерігається значне падіння насосної продуктивності в порівнянні з мішалкою з гладкими циліндричними лопатями (рис. 8), і значення комплексу  $\lambda S_E$  таких мішалок практично однакове (рис. 8в і 10д). Така особливість є наслідком того, що висота турбулізованого радіального потоку у мішалок, що порівнюються, практично однакова, але значення коефіцієнтів  $\xi_0$  значно відрізняються — для лопаті з краплевидною формою лобової частини  $\xi_0 = 0,34$ , а у гладкої циліндричної лопаті  $\xi_0 = 0,69$ .

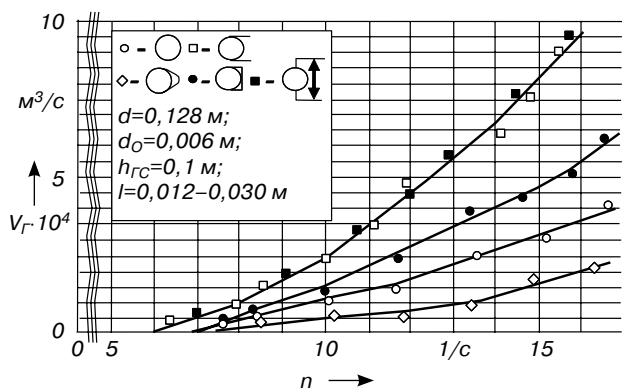


**Рис. 8.** Залежність комплексу  $\lambda S_E$  від потенційного питомого газомісту газорідної суміші на радіусі дії мішалки:  $z=2$ ;  $h_{FC}=0,04-0,35$  м;  $n=2-22$  с $^{-1}$ ; в'язкість середовища  $1 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-3}$  Па·с; висота лопатей з вертикальними ребрами  $0,012-0,030$  м; у щілинній лопаті висота отвору  $0,02$  м, ширина отвору  $0,004$  м

Одержані результати приводять до висновку щодо недоцільності використання мішалок з гладкими циліндричними лопатями. Замість них раціонально використовувати циліндричні лопаті з ребрами або з горизонтальними пластинами. Оптимальними є плоскі порожнисті

(щілинні) лопаті, ширина щілини яких визначає площу отвору, близьку еквівалентній площі перетину газового потоку (рис. 8в і 10е).

В усіх випадках, коли перед переходом процесу в струменевий режим спостерігається певна стабілізація значень комплексу  $\lambda S_E$ ,



**Рис. 9.** Залежність насосної продуктивності мішалок з різним профілем лобової частини лопаті від частоти обертання

такий перехід відбувається за  $\varphi_{П(0)} \approx 0,81 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , що відповідає співвідношенню  $n/n_0 \approx 2,3$ . Для мішалок діаметром 0,180 і 0,168 м з діаметром отвору лопаті 0,006 м за цих умов  $\lambda S_E \approx 2,7 \cdot 10^{-5} - 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ , що відповідає площі отвору лопаті мішалки при  $\lambda_1 = 1$ .

З цього виходить, що

$$\lambda S_E = S_0 + 32,5 \cdot 10^{-5} (\varphi_{П} - 0,81) \quad (30)$$

або

$$\lambda S_E = S_E + 32,5 \cdot 10^{-5} (\varphi_{П} - 0,81). \quad (31)$$

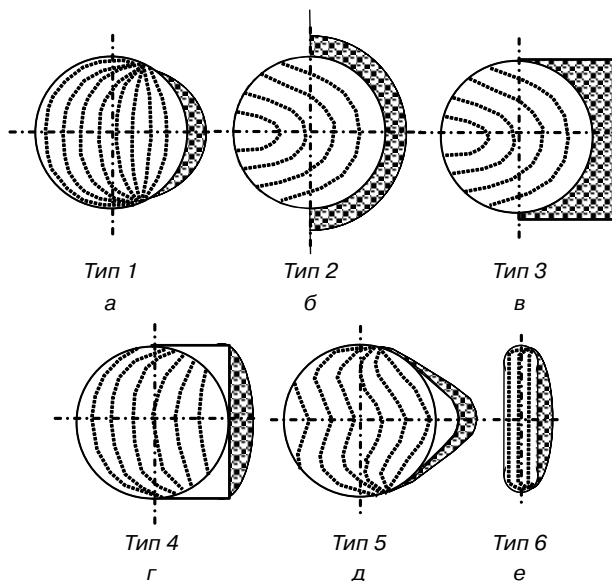
За результатами експериментальних даних еквівалентна площа перетину газового потоку перед початком струменевого режиму пропорційна квадрату діаметра мішалки:

$$\frac{S_E}{d_0} = K d^2, \quad (32)$$

звідки

$$S_E = K d^2 d_0, \quad (33)$$

при  $S_E \geq S_0$ , де  $K$  — коефіцієнт пропорційності.



**Рис. 10.** Схема формування площі перетину газового потоку в отворах лопатей з різною формою лобової частини лопаті: а — гладка циліндрова (тип 1); б — циліндрова з вертикальними ребрами (тип 2); в — циліндрова з горизонтальними пластинами в лобовій частині (тип 3); г — з прямокутною лобовою частиною (тип 4); д — з краплевидною лобовою частиною (тип 5); е — щілинна (тип 6); 1 — турбулізований радіальний потік; 2 — криві рівного перепаду тиску

У циліндричних лопатей: гладких і з краплевидною лобовою частиною  $K=0,155$ ; з прямокутною лобовою частиною  $K=0,225$ ; з горизонтальними пластинами або з вертикальними ребрами  $K=1,06$ ; у щілинних лопатей  $K=0,155$ .

Насосну продуктивність відцентрово-ежекційних мішалок у робочому режимі можна розрахувати використовуючи рівняння (21), (27) або (29), (31) і (33).

Таблиця

**Порівняння результатів розрахунку і експерименту**

n, 1/c	w <sub>р</sub> , м/с	φ <sub>п</sub>	V <sub>р</sub> · 10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	V <sub>Е</sub> · 10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	n, с <sup>-1</sup>	w <sub>р</sub> , м/с	φ <sub>п</sub>	V <sub>р</sub> · 10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	V <sub>Е</sub> · 10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с
Тип 1; d=0,18 м; ξ <sub>0</sub> =0,5; d <sub>0</sub> =0,006 м; S <sub>Е</sub> =2,825 · 10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=2									
h <sub>ГС</sub> =0,1 м; n <sub>0</sub> =3,76 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГС</sub> =0,30 м; n <sub>0</sub> =6,24 с <sup>-1</sup>				
5,83	1,78	0,64	10,05	9,10	8,33	2,20	0,47	12,43	14,28
6,67	2,20	0,72	12,43	11,10	9,22	2,72	0,57	15,37	16,67
7,33	2,52	0,77	14,23	14,30	10,03	3,14	0,64	17,74	16,82
8,33	2,97	0,82	18,71	20,00	10,86	3,56	0,69	20,11	18,33
9,20	3,36	0,86	29,89	28,60	13,32	4,71	0,79	26,61	25,12
10,00	3,70	0,88	37,73	38,30	14,25	5,12	0,81	28,93	27,20
12,50	4,64	0,92	59,37	58,80	16,33	6,04	0,83	41,97	38,67
13,30	5,10	0,93	68,58	71,40	17,54	6,56	0,86	58,38	56,23

Продовження табл.

п, 1/с	W <sub>p</sub> , м/с	φ <sub>n</sub>	V <sub>p</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	V <sub>E</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	п, с <sup>-1</sup>	W <sub>p</sub> , м/с	φ <sub>n</sub>	V <sub>p</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	V <sub>E</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с
Тип 1; d=0,1 м; ξ <sub>0</sub> =0,84; d <sub>0</sub> =0,006 м; S <sub>E</sub> =0,93·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=2									
h <sub>ГС</sub> =0,05 м; n <sub>0</sub> =3,92 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГС</sub> =0,1 м; n <sub>0</sub> =5,21 с <sup>-1</sup>				
6,25	1,40	0,60	2,60	2,22	6,68	1,20	0,39	2,23	1,80
6,67	1,55	0,66	2,89	2,63	7,55	1,57	0,52	2,92	2,22
7,53	1,85	0,73	3,44	4,17	8,37	1,89	0,61	3,51	3,33
9,17	2,39	0,82	6,00	7,35	9,17	2,17	0,68	4,04	5,00
9,98	2,64	0,84	10,05	8,70	10,85	2,74	0,77	5,10	7,13
12,55	3,43	0,90	26,87	24,20	12,53	3,28	0,83	9,66	11,10
13,33	3,67	0,91	30,68	27,80	13,58	3,61	0,85	16,10	14,30
14,23	3,94	0,92	35,49	35,70	14,20	4,04	0,87	22,10	19,80
Тип 1; d=0,1 м; ξ <sub>0</sub> =0,84; d <sub>0</sub> =0,006 м; S <sub>E</sub> =0,93·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=4									
h <sub>ГС</sub> =0,07 м; n <sub>0</sub> =4,49 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГС</sub> =0,26 м; n <sub>0</sub> =8,07 с <sup>-1</sup>				
6,73	1,45	0,56	5,37	5,20	9,76	1,58	0,32	5,88	3,75
8,13	1,95	0,70	7,25	7,70	11,08	2,19	0,53	8,13	11,10
9,81	2,51	0,79	9,35	10,20	12,52	2,76	0,58	10,25	14,20
10,91	2,86	0,83	21,42	21,20	14,31	3,40	0,68	12,66	15,60
12,43	3,34	0,87	38,47	36,80	16,15	4,03	0,75	15,00	18,30
14,85	4,08	0,90	62,90	58,22	18,10	7,54	0,80	28,05	25,10
Тип 1; d=0,1 м; ξ <sub>0</sub> =0,84; d <sub>0</sub> =0,055 м; S <sub>E</sub> =8,53·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=2									
h <sub>ГС</sub> =0,09 м; n <sub>0</sub> =4,98 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГС</sub> =0,25 м; n <sub>0</sub> =7,90 с <sup>-1</sup>				
6,85	1,35	0,47	23,11	26,00	10,92	2,17	0,48	37,00	32,30
7,62	1,66	0,57	28,33	32,65	11,75	2,50	0,55	42,70	36,00
8,37	1,94	0,65	33,05	36,50	12,53	2,80	0,60	47,76	38,80
9,20	2,28	0,71	38,00	38,45	13,40	3,11	0,65	53,16	43,50
10,08	2,52	0,76	43,05	45,50	14,32	3,44	0,70	58,66	50,00
11,68	3,04	0,82	53,80	64,50	16,21	4,08	0,76	69,53	61,56
13,33	3,56	0,86	72,40	87,00	18,45	4,80	0,82	85,00	79,92
14,28	3,85	0,88	83,20	92,60	20,10	5,32	0,84	101,13	97,24
Тип 2; d=0,068 м; ξ <sub>0</sub> =0,97; d <sub>0</sub> =0,006 м; b=0,026 м; S <sub>E</sub> =2,825·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=2									
h <sub>ГС</sub> =0,07 м; n <sub>0</sub> =6,14 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГС</sub> =0,17 м; n <sub>0</sub> =9,06 с <sup>-1</sup>				
10,45	1,75	0,66	9,89	7,85	11,10	1,33	0,33	7,50	5,31
12,13	2,17	0,74	12,23	15,60	12,86	1,89	0,50	10,67	10,70
15,33	2,91	0,84	22,10	25,33	15,40	2,58	0,65	14,57	17,50
19,06	3,74	0,90	43,00	40,26	18,83	3,30	0,76	18,65	24,13
20,05	3,95	0,91	48,09	51,15	21,90	4,53	0,83	31,48	35,70
Тип 3; d=0,128 м; ξ <sub>0</sub> =0,90; d <sub>0</sub> =0,006 м; S <sub>E</sub> =2,825·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=2									
h <sub>ГС</sub> =0,1 м; n <sub>0</sub> =3,94 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГС</sub> =0,26 м; n <sub>0</sub> =6,09 с <sup>-1</sup>				
7,28	2,33	0,71	13,18	14,10	7,23	1,49	0,29	8,39	2,70
8,45	2,85	0,78	16,09	17,14	8,60	2,31	0,50	13,07	4,50
9,87	3,45	0,84	26,22	25,07	10,05	3,05	0,63	17,21	14,87
10,92	3,88	0,87	37,06	36,63	11,60	3,76	0,72	21,25	19,48
12,02	4,33	0,89	47,75	46,78	13,13	4,43	0,78	25,03	23,79
13,18	4,79	0,91	58,43	57,52	14,30	4,93	0,82	30,64	27,56
14,30	5,24	0,92	67,07	64,34	16,25	5,74	0,86	51,09	48,14

Закінчення табл.

n, 1/с	w <sub>p</sub> , м/с	φ <sub>n</sub>	V <sub>p</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	V <sub>E</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	n, с <sup>-1</sup>	w <sub>p</sub> , м/с	φ <sub>n</sub>	V <sub>p</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с	V <sub>E</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /с
Тип 4; d=0,128 м; ξ <sub>0</sub> =0,66; d <sub>0</sub> =0,006 м; S <sub>E</sub> =2,21·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup> ; Z=2									
h <sub>ГC</sub> =0,07 м; n <sub>0</sub> =3,95 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГC</sub> =0,16 м; n <sub>0</sub> =5,67 с <sup>-1</sup>				
5,33	1,17	0,45	5,16	2,6	8,35	2,00	0,54	8,85	7,10
6,77	1,80	0,66	7,94	5,50	10,07	2,72	0,68	12,00	8,30
8,42	2,43	0,78	10,74	12,64	11,72	3,35	0,77	14,82	13,00
10,03	3,01	0,84	19,20	20,10	13,37	3,96	0,82	20,77	18,00
11,72	3,61	0,89	34,73	33,41	14,55	4,38	0,85	30,19	25,00
13,33	4,16	0,91	45,42	42,88	15,70	4,79	0,87	36,69	33,68
14,47	4,55	0,93	54,22	49,96	17,23	5,32	0,89	51,11	48,18
Тип 5; d=0,128 м; ξ <sub>0</sub> =0,36; d <sub>0</sub> =0,006 м; Z=2; S <sub>E</sub> =1,52·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup>					Тип 6; d=0,130 м; ξ <sub>0</sub> =0,80; b=0,02 м; b <sub>1</sub> =0,004 м; Z=2; S <sub>E</sub> =5,23·10 <sup>-5</sup> м <sup>2</sup>				
h <sub>ГC</sub> =0,1 м; n <sub>0</sub> =6,22 с <sup>-1</sup>					h <sub>ГC</sub> =0,17 м; n <sub>0</sub> =5,22 с <sup>-1</sup>				
8,52	1,40	0,47	4,25	2,30	5,83	0,95	0,20	9,94	8,71
10,20	1,95	0,63	5,91	5,50	6,67	1,52	0,44	15,87	13,86
11,87	2,44	0,72	7,40	6,10	7,50	1,97	0,52	20,57	17,92
13,45	2,87	0,79	8,72	8,30	8,33	2,37	0,61	24,80	21,74
14,90	3,26	0,82	12,03	15,31	9,17	2,75	0,68	28,80	27,23
16,23	3,61	0,85	20,36	21,73	10,00	3,11	0,73	32,57	31,12
17,87	4,04	0,88	30,27	28,65	11,67	3,81	0,80	39,85	41,22
19,33	4,41	0,90	38,10	39,71	12,72	4,23	0,83	50,26	49,10
21,46	4,95	0,92	49,07	52,14	13,33	4,48	0,85	57,60	57,14
Примітка: V <sub>p</sub> — розрахунок; V <sub>E</sub> — експеримент									

Приклади порівняння експериментальної і розрахункової продуктивності відцентрово-ежекційних мішалок газорідних апаратів наведені в таблиці.

**Висновки**

У результаті проведених досліджень встановлений механізм руху газу з отворів лопатей відцентрово-ежекційних мішалок газорідних апаратів і визначені принципові положення ме-

тоду розрахунку насосної продуктивності таких мішалок у робочому режимі.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. — М.: "Химия", 1971. — 784 с.
2. Башта Т.М. Гидравлика, гидромашины и гидроприводы: Учебник для машиностроительных вузов / Т.М. Башта, С.С. Руднев, Б.Б. Некрасов и др. — М.: Машиностроение, 1982. — 428 с.

УДК 661.725:678.05:65.018.2

Рецензент:  
Попов Є.В. — д.т.н., професор кафедри екології  
Інституту хімічних технологій Східноукраїнського  
національного університету ім. В. Даля

## ВИБІР ФІЛЬТРУВАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ РОЗДІЛЕННЯ ПЕНТАЕРИТРИТУ І ДИПЕНТАЕРИТРИТУ

О.О. Демченко, к.т.н.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету  
ім. В. Даля, м. Рубіжне

*Досліджені зміни складу сумішей пентаеритриту і дипентаеритриту під час фільтрування на перегородці з тканини за різних температур (фракційна кристалізація) і на центрифугі з перегородкою з металевої сітки. Дипентаеритрит проходить через сітку у вигляді аморфного осаду, що має ознаки міжмолекулярного комплексу продуктів, і розпадається в разі нагрівання фугату до температури кипіння. Осад дипентаеритриту в охолодженому фугаті добре фільтрується. Визначені константи фільтрування аморфного осаду фугату й осаду дипентаеритриту. Отримані результати дозволяють вибрати фільтрувальне обладнання для ефективного розділення продуктів.*

*Исследованы изменения состава смесей пентаэритрита и дипентаэритрита при фильтровании на перегородке из ткани при разных температурах (фракционная кристаллизация) и на центрифуге с перегородкой из металлической сетки. Дипентаэритрит проходит через сетку в виде аморфного осадка, имеющего признаки межмолекулярного комплекса продуктов, и распадается при нагревании фугата до температуры кипения. Осадок дипентаэритрита в охлажденном фугате хорошо фильтруется. Определены константы фильтрования аморфного осадка фугата и осадка дипентаэритрита. Полученные результаты позволяют выбрать фильтровальное оборудование для эффективного разделения продуктов.*

Пентаеритрит і дипентаеритрит, які широко використовують у виробництві лакофарбових матеріалів і полімерів, утворюються одночасно під час конденсації формальдегіду і ацетальдегіду в присутності натрій гідроксиду. Конденсацію проводять в розведених водних розчинах, тому для виділення продуктів необхідно поспідовно проводити процеси випаровування реакційних розчинів і охолодження залишків. У всіх випадках основними компонентами цих осадів є пентаеритрит і дипентаеритрит. Решта продуктів добре розчиняються у воді або містяться в реакційній суміші в незначній кількості. Масове співвідношення пентаеритриту і дипентаеритриту в осадах залежить від умов конденсації [1]. Для розділення, виділення й очищення пентаеритриту і дипентаеритриту запропоновані різні способи. Не дивлячись на ряд істотних відмінностей, всі вони передбачають фільтрування продуктів з використанням фільтрів або центрифуг. Проте дані, необхідні й достатні для вибору фільтрувального обладнання, що забезпечує ефективне розділення сумішей пентаеритриту і дипентаеритриту різного складу на індивідуальні компоненти, у літературі відсутні. Тому було проведено дослідження процесу фільтрування осадів таких сумішей з метою їх розділення на пентаеритрит і дипентаеритрит.

Для отримання осадів, що містять різну кількість пентаеритриту і дипентаеритриту,

конденсацію формальдегіду і ацетальдегіду в присутності натрій гідроксиду проводили в реакторах періодичної дії, напівперіодичної дії і реакторі змішування.

У реакторі періодичної дії за молярного співвідношення формальдегіду, ацетальдегіду, натрій гідроксиду і води 8:1:1,2:70 отримані суміші пентаеритриту і дипентаеритриту з масовою часткою пентаеритриту не менше 0,96. В апарат із сорочкою для охолодження і мішалкою завантажували формалін, водний розчин натрій гідроксиду і за температури 15 °С і інтенсивного перемішування швидко вносили до реакційного розчину ацетальдегід. Потім реакційний розчин витримували протягом двох годин за температури, що поступово зростала до 35–40 °С. Вихід пентаеритриту в розрахунку на моль ацетальдегіду складав 82,3%, дипентаеритриту — 3,4%. Після завершення процесу реакційний розчин нейтралізували мурашиною кислотою. Надмірний формальдегід відганяли на колонці ректифікації під тиском 0,2 МПа.

У реакторі напівперіодичної дії за молярного співвідношення формальдегіду, ацетальдегіду, натрій гідроксиду і води 5:1:1,2:70 отримані суміші пентаеритриту і дипентаеритриту з масовою часткою пентаеритриту 0,86. В апарат із сорочкою для охолодження і мішалкою завантажували формалін, водний розчин натрій гідроксиду і за інтенсивного перемішування в реакційний розчин протягом однієї години вво-



дили ацетальдегід. Під час проведення процесу температура підвищувалася від 15 до 38–40 °С. Для видалення залишку формальдегіду реакційний розчин нагрівали до 90–92 °С і в момент його фарбування в жовтуватий колір нейтралізували мурашиною кислотою. Вихід пентаеритриту в розрахунку на моль ацетальдегіду складав 75,6%, дипентаеритриту — 12,3%.

У реакторі змішування за молярного співвідношення формальдегіду, ацетальдегіду, натрій гідроксиду і води 4,3:1:1,2:50 отримали суміш пентаеритриту і дипентаеритриту з масовою часткою пентаеритриту 0,69.

В апарат із сорочкою для охолодження і мішалкою за інтенсивного перемішування безперервно завантажували формалін, водний розчин натрій гідроксиду і ацетальдегід у кількості, що забезпечує час перебування реакційного розчину в реакторі одну годину. Температура реакційного розчину дорівнювала 38–42 °С. Для видалення залишку формальдегіду реакційний розчин, що виходить із реактора, нагрівали до 90–92 °С і в момент його фарбування в жовтуватий колір нейтралізували мурашиною кислотою. Вихід пентаеритриту в розрахунку на моль ацетальдегіду складав 61,2%, дипентаеритриту — 27,4% [2].

У всіх дослідях звільнений від формальдегіду реакційний розчин випаровували за атмосферного тиску, нагріваючи його до температури кипіння 115 °С (щільність залишку після випаровування 1350 кг/м<sup>3</sup> за температури 20 °С). Залишки розчину зливали в апарат з мішалкою і сорочкою для охолодження водою і шляхом перемішування охолоджували, поступово знижуючи температуру до заданого значення. Осади фільтрували на фільтрі із тканини за температури 20, 50 і 70 °С, підтримуючи постійний залишковий тиск в ємності для збирання фільтрату 0,03 МПа (0,3 ат), і на центрифугі з фільтрувальною перегородкою з металеві сітки 72 меш за температури 20 °С.

Вміст пентаеритриту і дипентаеритриту в розчинах і осадах визначали методом ГРХ [3]. Отримані результати наведені в табл. 1.

У всіх проведених дослідях у фільтраті і в розчині фугату були суміші пентаеритриту і дипентаеритриту з однаковою масовою часткою пентаеритриту 0,89–0,91. Як видно, фракційна кристалізація (фільтрування суспензії за різної температури) не призводить до помітної зміни складу суміші продуктів, у яких масова частка пентаеритриту знаходиться в межах 0,84–0,92. За більшої масової частки пентаеритриту в суміші і підвищення температури фільтрування осади збагачуються пентаеритритом, а за меншої — дипентаеритритом. Наприклад, у разі фракційної кристалізації суміші пентаеритриту і дипентаеритриту з масовою часткою пента-

еритриту 0,96 утворюється осад, що практично не містить дипентаеритриту, у разі використання суміші з масовою часткою пентаеритриту 0,86 — осад, склад якого практично не відрізняється, а в разі використання суміші з масовою часткою пентаеритриту 0,69 — осад з підвищеним вмістом дипентаеритриту. Це пов'язано з тим, що співвідношення показників розчинності пентаеритриту і дипентаеритриту практично не залежить від температури, тому фракційна кристалізація і фільтрування не придатні для розділення сумішей пентаеритриту і дипентаеритриту з масовою часткою пентаеритриту менше 0,92. У разі збільшення вмісту дипентаеритриту утворюються дисперсні осади, що містять аморфну фракцію, яка має властивості гелю і значно збільшує опір осадів, що не дозволяє отримувати продукт з низьким вмістом натрій форміату.

Під час фільтрування на центрифугі з фільтрувальною перегородкою із сітки, на ній, незалежно від складу початкової суміші, залишається осад з масовою часткою пентаеритриту 0,94–0,99, а у фугат переходить аморфний осад, у якому масова частка пентаеритриту в суміші з дипентаеритритом складає 0,43. Фільтрування осадів на центрифугі з фільтрувальною перегородкою із сітки є ефективним способом розділення сумішей пентаеритриту і дипентаеритриту. Проте значна частина продуктів залишається у фугаті у вигляді їх суміші.

Властивості аморфного осаду у фугаті і постійність його складу свідчать, що пентаеритрит і дипентаеритрит утворюють сполуку (комплекс) із співвідношенням 1,5 моль пентаеритриту на 1 моль дипентаеритриту. Ймовірно, такий комплекс утворюється за рахунок водневих зв'язків між молекулами, і на утворення таких зв'язків, характерних для нерегулярних полімерів, указують ІЧ-спектри сумішей, отриманих під час сумісної кристалізації пентаеритриту і дипентаеритриту [4].

Літературні дані щодо утворення і властивостей комплексу пентаеритриту і дипентаеритриту суперечливі.

У патенті [5] аморфна суміш пентаеритриту і дипентаеритриту з температурою плавлення 185–190 °С розглядається як міжмолекулярний комплекс пентаеритриту і дипентаеритриту з молярним співвідношенням речовин 4:1. Склад комплексу визначено нітрацією з отриманням суміші тетранітрату пентаеритриту і гексанітрату дипентаеритриту. Комплекс не розпадається під час нагрівання до температури 106 °С і розділяється на пентаеритрит і дипентаеритрит за температури 135 °С в гліцерині, за температури 127 °С — в ізоаміловому спирті, за температури 82 °С — в ізопропіловому спирті. Масова частка води в спиртах від 0,05 до 0,07.

Таблиця

**Зміна складу сумішей пентаеритриту і дипентаеритриту  
в разі фільтрування і центрифугування суспензій**

Реактор періодичної дії				
Залишок після випаровування				
0,96				
Фільтр (фільтрувальна перегородка — тканина)		Центрифуга (фільтрувальна перегородка — сітка)		
Температура суспензії, °С				
20	50	70	20	
Масова частка пентаеритриту в суміші				
Фільтрат		Розчин фугату		Осад фугату
0,91	0,91	0,89	0,91	0,43
Осад		Осад на сітці		
0,97	0,98	1,00	0,99	
Напівперіодичний реактор				
Залишок після випаровування				
0,86				
Фільтр (фільтрувальна перегородка — тканина)		Центрифуга (фільтрувальна перегородка — сітка)		
Температура суспензії, °С				
20	50	70	20	
Масова частка пентаеритриту в суміші				
Фільтрат		Розчин фугату		Осад фугату
0,91	0,91	0,89	0,91	0,43
Осад		Осад на сітці		
0,83	0,84	0,78	0,96	
Реактор змішування				
Залишок після випаровування				
0,69				
Фільтр (фільтрувальна перегородка — тканина)		Центрифуга (фільтрувальна перегородка — сітка)		
Температура суспензії, °С				
20	50	70	20	
Масова частка пентаеритриту в суміші				
Фільтрат		Розчин фугату		Осад фугату
0,91	0,91	0,89	0,91	0,43
Осад		Осад на сітці		
0,65	0,61	0,35	0,94	

Наголошується, що за такої обробки грубі або розтягнуті кристали сирого пентаеритриту перетворюються на октаедри. Таке швидке перетворення має місце за температури близько 108 °С, незалежно від того, який спирт використовується. За температури нижче 75–80 °С ніякі зміни не спостерігаються, і тільки деяка зміна помітна за температури близько 80 °С.

За даними патенту [6] комплекс розділяється у воді за температури 145 °С. Масове співвідношення комплексу і води 1:0,6. Процес проводиться в автоклаві протягом 35 хв. Розчин

охладжується, осад пентаеритриту відділяється фільтруванням і промивається водою.

У роботі [7] показано, що в разі внесення додаткового дипентаеритриту комплекс розпадається за температури кипіння водного розчину і за атмосферного тиску.

Як видно, дані щодо складу комплексу, отримані в дослідах і наведені в цитованих роботах, істотно відрізняються, але співпадають у підтвердженні утворення комплексу.

Враховуючи викладене, можна припустити, що комплекс пентаеритриту і дипентаеритриту

утворюється і розпадається в розчинах за високої температури внаслідок оборотної реакції формування комплексу. У разі такої взаємодії маса комплексу, що утворюється, повинна визначитися рівноважними концентраціями його компонентів у розчині. У залишках реакційних розчинів після випаровування за температури 115–100 °С концентрація пентаеритриту і дипентаеритриту максимальна, що сприяє зсуву рівноваги в бік формування комплексу. У разі охолодження розчинів концентрація продуктів значно знижується, і за низької температури комплекс не розпадається, а переходить в осад. Тоді слід чекати, що в разі нагрівання у воді осаду фугату, відокремленого фільтруванням, або фугату, розбавленого промивною водою, концентрація пентаеритриту в якому значно нижча, ніж у залишках реакційних розчинів після випаровування, встановиться рівновага, яка відповідає низькій концентрації пентаеритриту, і значна частина комплексу розпадеться на пентаеритрит і дипентаеритрит.

Правомірність такого припущення підтверджують отримані експериментальні дані. У разі нагрівання фугату, що містить промивну воду, до температури кипіння і подальшого охолодження до температури 20–40 °С випадає осад з масовою часткою дипентаеритриту 0,88, пентаеритриту — 0,03 і трипентаеритриту — 0,08.

Властивості отриманого за такою операцією осаду дипентаеритриту і початкового аморфного осаду фугату, що визначають умови фільтрування, значно відрізняються.

Відомо [8], що швидкість фільтрування за постійного перепаду тиску залежить від тиску й опору фільтрувальної перегородки і осаду:

$$w = \frac{\Delta P}{R_{\Pi} + R_0}, \quad (1)$$

де  $\Delta P$  — тиск, Па;  $R_{\Pi}$  — опір фільтрувальної перегородки,  $m^{-1}$ ;  $R_0$  — опір осаду,  $m^{-1}$ .

Опір фільтрувальної перегородки і опір осаду розраховуються за рівняннями:

$$R_{\Pi} = \frac{\Delta P S_{\Phi} N}{\mu}, \quad (2)$$

$$R_0 = \frac{2 \Delta P S_{\Phi}^2 V_0 h_0}{\mu V} M, \quad (3)$$

де  $S_{\Phi}$  — площа поверхні фільтрування,  $m^2$ ;  $\mu$  — в'язкість рідини, Па·с;  $V_0$  — об'єм осаду, що утворюється під час проходження 1  $m^3$  фільтрату,  $m^3$ ;  $h_0$  — висота шару осаду, м;  $V$  — об'єм фільтрату, що пройшов через фільтр за час  $\tau$ ,  $m^3$ ;  $M$  — константа, що характеризує опір осаду,  $c/m^6$ ;  $N$  — константа, що характеризує

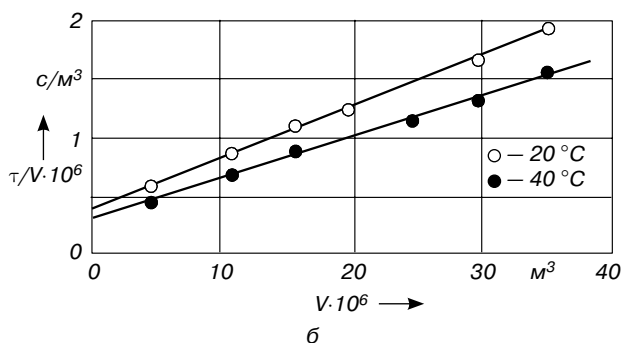
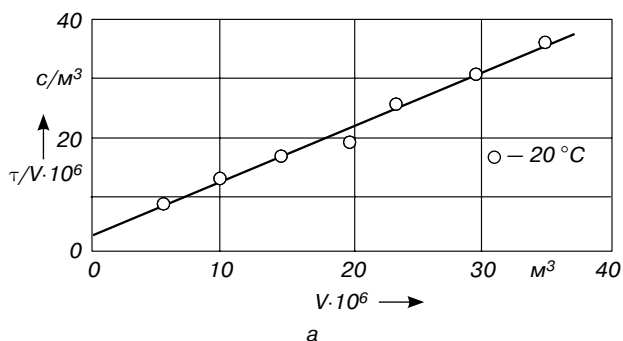
опір фільтрувальної перегородки,  $c/m^3$ , а константи  $M$  і  $N$  — з використанням експериментальних даних за рівнянням фільтрування в разі постійного перепаду тиску:

$$\frac{\tau}{V} = MV + N, \quad (4)$$

де  $\tau$  — час фільтрування, с.

Результати проведеного експериментального визначення константи  $M$  для аморфного осаду фугату (комплекс) і осаду дипентаеритриту наведені на рисунку.

Для аморфного осаду фугату константа  $M=0,95$ , для осаду дипентаеритриту за температури 20 °С  $M=0,063$ , а за температури 40 °С  $M=0,049$ . Враховуючи, що досліди із фільтрування осадів проводили в однакових умовах, а опір фільтрувальної перегородки незначний, швидкість фільтрування аморфного осаду фугату приблизно в 15 разів менше швидкості фільтрування осаду дипентаеритриту. Крім того, відфільтрований аморфний осад значно забруднений маточним розчином (вологість більше 40%). У разі збільшення перепаду тиску, наприклад під час фільтрування на фільтр-пресі, такий осад ущільнюється і швидкість фільтрування різко знижується. У разі фільтрування на центрифугі ущільнення осаду призводить до повного припинення процесу. На відміну від аморфного осаду фугату осад дипентаеритриту добре фільтрується також на фільтр-пресі.



**Рисунок.** Експериментальне визначення константи  $M$  під час фільтрування: а — аморфного осаду фугату; б — осаду дипентаеритриту

Все ж відфільтрований осад дипентаеритриту потребує очищення від залишків натрій форміату, який обумовлює зольність продукту. Зазвичай, для такого очищення необхідно проводити перекристалізацію продукту в демінералізованій воді. Очистити осад дипентаеритриту від залишків натрій форміату можна також промиванням демінералізованою водою його суспензії. У цьому разі можна також використовувати йоннообмінні смоли. Проте після перекристалізації дипентаеритриту або промивання його суспензії утворюється аморфний осад, швидкість фільтрування якого практично не відрізняється від швидкості фільтрування осаду фугату. У цих випадках для виділення промитого осаду дипентаеритриту необхідно використовувати відстійну центрифугу.

У той же час у разі промивання осаду дипентаеритриту на фільтрі швидкість фільтрування практично не змінюється, тому очищення дипентаеритриту можна проводити промиванням осаду безпосередньо на фільтрі демінералізованою водою за масового співвідношення промивної води й осаду 10–15:1.

Результати проведених досліджень дають можливість здійснювати раціональний вибір фільтрувального обладнання для розділення різного складу сумішей пентаеритриту і дипентаеритриту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Белкин Д.И. Исследование зависимости выхода пентаэритрита и дипентаэритрита от начальных условий реакции конденсации формальдегида и ацетальдегида / Д.И. Белкин // Журнал прикладной химии. — 1979. — Т. 52. — С. 237–239.
2. Пат. № 59565 Україна, МПК С07С 31/24. Спосіб одержання пентаеритриту / О.О. Демченко, Д.І. Белкін. Заявл. 28.09.2010; Опубл. 25.05.2011.
3. Smith B. Gas chromatographie analysis of mono-, di- and tripentaerythritol in the form of their trimethylsilyl ethers / B. Smith, L. Gullberg // Acta Chem. Scand. — 1965. — Vol. 19. — № 3. — P. 605–611.
4. Акира Х. Кристаллизация пентаэритрита / Х. Акира // Сикидзай кикайси. — 1959. — Т. 32. — С. 107–109.
5. Пат. 2251236 США, МКИ С07С 43/13. Double compound of pentaerythritol and dipentaerythritol / J.A. Wyler, E.A. Wernett. Заявл. 28.03.40; Опубл. 29.07.41.
6. Пат. 2288929 США, МКИ С07С 31/24. Purification of pentaerythritol / J.A. Wyler. Заявл. 12.06.40; Опубл. 07.07.42.
7. Пат. 2448566 США, С07С 43/00. Process of obtaining dipentaerythritol from mixtures containing same / J.A. Wyler. Заявл. 11.03.44; Опубл. 07.09.48.
8. Щенникова О.Б. Расчет и выбор оборудования химико-фармацевтической промышленности / О.Б. Щенникова. СПб.: Изд-во СПХФА, 2004. — 88 с.

УДК 678.027

Рецензент:

Сокольський О.Л. — к.т.н., доцент кафедри хімічного полімерного та силікатного машинобудування Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"

## ПРОЦЕС ВИСОКОШВИДКІСНОЇ КАСКАДНОЇ ДИСКОВО-ШЕСТЕРЕННОЇ ЕКСТРУЗІЇ

*Р.О. Мітусов, М.П. Швед, к.т.н., Д.М. Швед*

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

*Проаналізовані переваги використання високошвидкісних каскадних схем екструзії. Проведена порівняльна характеристика високошвидкісних каскадних дисково-шестеренних і дисково-черв'ячних екструдерів.*

*Проанализированы преимущества использования высокоскоростных каскадных схем экструзии. Проведена сравнительная характеристика высокоскоростных каскадных дисково-шестеренных и дисково-червячных экструдеров.*

Все зростаючі обсяги виробництва та перероблення полімерних матеріалів вимагають від галузі полімерного машинобудування

все ширшого використання ресурсо- та енергозберігаючих технологій. Основними напрямками розвитку полімерного обладнання

є інтенсифікація процесів, їх автоматизація та інтелектуальне забезпечення.

Одним із найпоширеніших методів перероблення полімерів є екструзія, яка ґрунтується на безперервному переведенні полімеру із твердого стану у в'язкотекучий з подальшим продавлюванням розплаву через формувальний інструмент. При цьому одночасно виконуються наступні операції: живлення твердим полімером, його стискання та плавлення, подальше перемішування розплаву, створення тиску та дозування. Для реалізації названих процесів найчастіше використовують одночерв'ячні, двочерв'ячні чи комбіновані екструдери, у яких наведені операції виконуються одночасно одним робочим органом — черв'яком, який по довжині умовно розділяється на окремі функціональні зони з відповідною геометрією (зони живлення, плавлення та дозування). Слід зауважити, що злагоджена робота цих зон залежить від властивостей полімеру, геометрії робочого органу, температури та тиску. Всі названі параметри тісно пов'язані між собою, і коливання будь-якого із них призводить до коливання інших параметрів і, як наслідок, до коливання продуктивності, що вимагає від виробників встановлювати більші допуски на геометричні розміри, що призводить до перевитрати сировини й енергії. Черв'ячні екструдери конструктивно достатньо прості і, незважаючи на їх вузьку спеціалізацію, будуть і надалі широко застосовуватись в промисловості.

Одним із сучасних способів досягнення високих показників продуктивності є використання процесу високошвидкісної екструзії, яка надійно зарекомендувала себе у двочерв'ячних екструдерах за швидкостей обертання шнеків 200–500 об/хв, в окремих випадках — до 1000 об/хв включно. В одношнекових екструдерах процес високошвидкісної екструзії в промислових масштабах почав використовуватись з 1995 року на швидкостях до 1500 об/хв, тоді як швидкість обертання черв'яка в традиційних одношнекових екструдерах складає 50–150 об/хв.

Більшість проектів високошвидкісних екструдерів були створені німецькими компаніями Battenfeld і Reifenhauer [1, 2].

Компанія Battenfeld займається створенням високошвидкісних одношнекових екструдерів з діаметром шнека 75 мм, які можуть експлуатуватись зі швидкістю обертання шнека до 1500 об/хв, що забезпечує продуктивність до 2200 кг/год [3].

Перевагами таких високошвидкісних екструдерів є :

- значне зменшення споживання енергії (на 30–45%);
- підвищення температури розплаву в разі зміни швидкості обертання шнека від 200 до 1000 об/хв не більше ніж на 2 °С.

Під час перероблення пластмас методом екструзії все частіше використовуються нові полімери, легуючі добавки, композиційні матеріали з наповнювачами, барвниками, які суттєво змінюють реологічні характеристики сировини і режими перероблення. При цьому розроблення рецептур у більшості випадків виконується самими виробниками, що ставить перед машинобудівниками задачі створення більш універсального обладнання для перероблення, якими є каскадні екструдери. У таких екструдерах процес екструзії поділений на окремі каскади (стадії) з можливістю автономного управління ними.

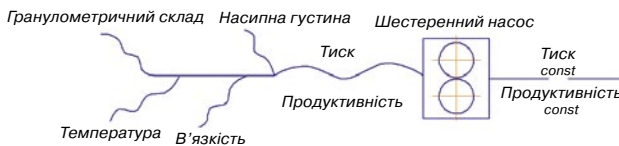
Це дозволяє встановлювати раціональні режими роботи виділених операцій у разі якісного ведення всього технологічного процесу. Апаратне оформлення каскадів залежить від конкретного призначення екструдера, і, як правило, на першій стадії встановлюється екструдер, який має високі змішувальні характеристики (двочерв'ячний, дисковий чи одночерв'ячний зі спеціальними змішувальними елементами), на другій стадії до останнього часу, в основному, використовувався одночерв'ячний дозуючий екструдер. Слід зазначити, що процес дозування за допомогою в'язкісного черв'ячного насоса є недосконалим, тому що продуктивність і коливання такого насоса суттєво залежать від стабільності тиску, в'язкості та температури розплаву. Намагання покращити гомогенізацію та стабілізувати тиск за рахунок підвищення опору формуючого інструменту призводить до зниження продуктивності, підвищеної дисипації енергії і небажаного росту температури розплаву. До того ж, у всіх екструдерах, де в якості дозуючої зони використовується кінцева частина черв'яка, ефективність перекачування є низькою і не перевищує 10%, решта енергії розсіюється у вигляді теплоти, а недостатня жорсткість напірної характеристики та коливання продуктивності призводять до перевитрат сировини та енергії, які можуть перевищувати 5–8% від номінально запланованих [4].

З метою створення умов для інтенсифікації та стабілізації процесу екструзії, а також ресурсоенергозощадження розроблена система каскадної екструзії та створений каскадний дисково-шестеренний екструдер [5], особливою якою є встановлення на першій стадії дискового екструдера з обмеженим живленням. Такий екструдер працює в "голодному" режимі і забезпечує кероване інтенсивне дисперсійне плавлення і диспергуюче змішування в авантажувально-пластикувальній зоні дискового екструдера за рахунок зміни частоти обертання черв'ячно-дискової частини. У дисковій зоні дистрибутивне перемішування забезпечується за рахунок можливості зміни ве-

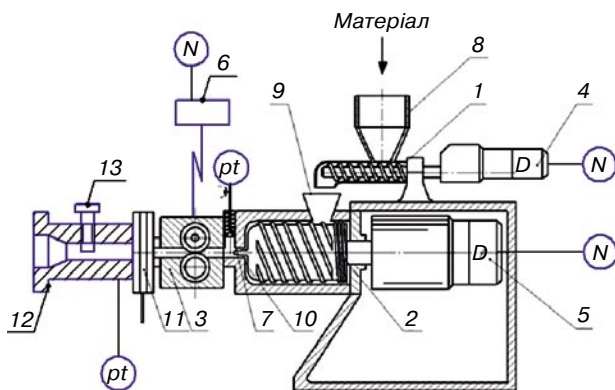
личини робочого зазору дискового екструдера за незмінної продуктивності. На другій стадії використовується модернізований об'ємний шестеренний насос, який встановлюється між дисковим екструдером і формувальною головою. Такий насос, маючи жорстку напірну характеристику, виконує подвійну роль. По-перше, він слугує як дроселюючий пристрій, відсікаючи всі можливі пульсації на вході в насос, по-друге, створює стабільний тиск і високу точність дозування розплаву (рис. 1), що дозволяє випускати продукцію з меншими допусками на геометричні розміри зі значною економією сировини й енергії, що і є головною економічною підставою використання шестеренних насосів для дозування розплавів полімерів.

Шестеренні насоси також дають змогу знімати деяке навантаження з основного екструдера (дискового чи черв'ячного), дозволяючи йому працювати за нижчого тиску і, отже, з меншим виділенням теплоти тертя. Це може в результаті дати заощадження енергії або збільшення продуктивності, якщо обмежуючим чинником є висока температура.

Принципова схема каскадного черв'ячно-дисково-шестеренного екструдера, до складу якого входять шнековий дозатор полімеру 1, дисковий екструдер 2 і нагнітальний дозуючий шестеренний насос 3, наведена на рис. 2.



**Рис. 1.** Схематичне представлення причини пульсації продуктивності під час екструзії



**Рис. 2.** Схема каскадного черв'ячно-дисково-шестеренного екструдера: 1 — шнековий дозатор; 2 — дисковий екструдер; 3 — шестеренний насос; 4, 5, 6 — приводи обертових органів екструдера і насоса; 7 — компенсатор; 8 — бункер; 9 — завантажувальна горловина; 10 — торцевий робочий зазор дискового екструдера; 11 — фільтр; 12 — формувальний інструмент; 13 — болт; N — датчик вимірювання потужності; pt — датчик вимірювання тиску і температури

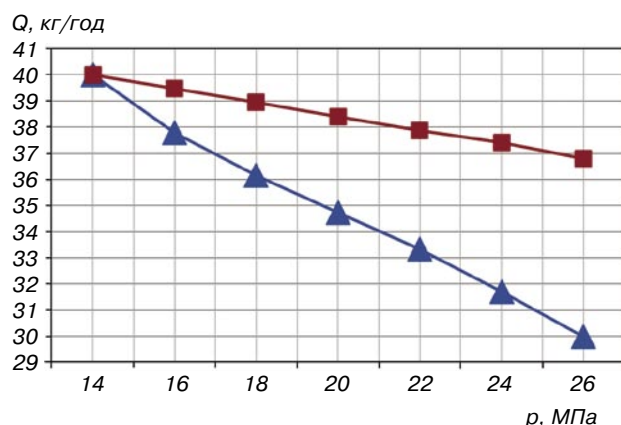
Особливістю такого екструдера є те, що всі три пристрої оснащені приводами 4, 5, 6 з можливістю безступінчастого регулювання кутової швидкості робочих органів, а також те, що між дисковим екструдером і шестеренним насосом встановлено компенсатор 7, який має зворотний зв'язок з приводом дозатора та узгоджує продуктивність дозатора і шестеренного насоса. Перероблюваний полімер з бункера 8 дозується в завантажувальну горловину 9 дискового розплавлювача-гомогенізатора, де він захоплюється багатозахідною гвинтовою нарізкою завантажувально-пластикувальної зони, розігрівається за рахунок енергії дисипації і у вигляді напіврозплаву надходить у торцевий робочий зазор 10 дискового екструдера, де завершується дисперсійне плавлення полімеру і його гомогенізація. Під дією вакууму, створеного в шестеренному насосі, та тиску, який забезпечується завантажувально-пластикувальною зоною та ефектом Вайссенберга, розплав заповнює міжзубні западини шестерень, які під час обертання забезпечують сталу продуктивність і тиск розплаву, необхідний для проходження розплаву крізь фільтр 11 та формувальний інструмент 12.

Екструдер у такому апаратному оформленні створено вперше, хоча шестеренний насос використовувався і раніше як дозуючий пристрій, наприклад, під час виробництва поліамідних і штапельних волокон, але використання шестеренного насоса для перероблення високов'язких розплавів полімерів вивчено недостатньо, і тому цей напрямок потребує подальшого дослідження в складі технологічних ліній для виробництва плоских плівок із високов'язких полімерів у разі дозування цих полімерів за високих тисків і температур.

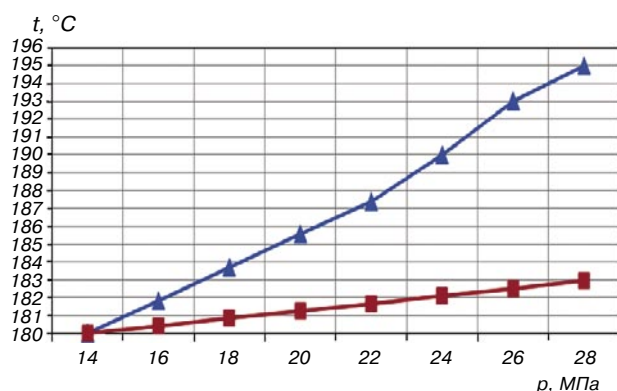
Каскадні черв'ячно-дисково-шестеренні екструдери вирізняються високим змішувальним ефектом і відносно низькою енергоємністю. Вони також характеризуються незначним часом перебування матеріалу в зоні перероблення, суттєвими регульованими швидкостями зсуву, легкістю забезпечення економічного адіабатичного режиму процесу екструзії та ефективним переробленням вихідної сировини майже довільного виду: гранули, частинки після подрібнення або агломерування тощо.

На рис. 3 і 4 наведені результати досліджень за одних і тих же умов коливання продуктивності та температури в каскадному дисково-черв'ячному екструдері, де створення тиску та дозування виконується черв'ячним насосом, і дисково-шестеренному екструдері, де створення тиску та дозування виконується шестеренним насосом [6].

Із наведених даних видно, що в разі зміни опору формувального інструменту від 14 до



**Рис. 3.** Графік залежності продуктивності від зміни тиску в дисково-шестеренному і дисково-черв'ячному екструдерах: **▲** — залежність Q, кг/год, від p, МПа, в дисково-черв'ячному екструдері; **■** — залежність Q, кг/год, від p, МПа, в дисково-шестеренному екструдері



**Рис. 4.** Графік залежності температури від зміни тиску в дисково-шестеренному і дисково-черв'ячному екструдерах: **▲** — залежність t, °C від p, МПа, в дисково-черв'ячному екструдері; **■** — залежність t, °C, від p, МПа, в дисково-шестеренному екструдері

26 МПа продуктивність в дисково-черв'ячному екструдері знижується на 25%, а в дисково-шестеренному екструдері — на 8%, що свідчить про значно вищу жорсткість напірної характеристики в дисково-шестеренному екструдері. Із даних, наведених на графіках, також видно, що за номінального тиску 20 МПа і коливань в

межах  $\pm 0,5$  МПа продуктивність змінюється в дисково-черв'ячному екструдері на  $\pm 0,4$  кг/год, а в дисково-шестеренному екструдері — на  $\pm 0,15$  кг/год. Підвищення температури в екструдерах обох типів наведено на рис. 4, із якого видно, що в разі однакової зміни тиску у формувальному інструменті температура в дисково-черв'ячному екструдері зросла на  $15^\circ\text{C}$ , а в дисково-шестеренному — на  $3^\circ\text{C}$ . Питома витрата енергії за однакових умов складала в дисково-черв'ячному екструдері  $0,25$  кВт/(кг·год), а в дисково-шестеренному —  $0,18$  кВт/(кг·год), тобто на 28% менше.

Таким чином, екструдер каскадний дисково-шестеренний дає можливість гнучко керувати процесом екструзії в разі оптимізації однієї або декількох операцій.

Сталий тиск на виході з насоса та його жорстка напірна характеристика значно зменшують пульсацію тиску та продуктивності, що дає змогу зменшити допуски на геометричні розміри виробів і таким чином зекономити полімер і енергію.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Сайт battenfeld-cincinnati [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://www.battenfeld-cincinnati.com/>
2. Сайт reifenhauser [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://www.reifenhauser.com/>
3. Все о переработке пластмасс [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://plastweb.ru/>
4. Рауендааль К. Экструзия полимеров [Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина]. — СПб.: Профессия, 2006. — 768 с.
5. Швед М.П. Каскадний дисково-шестеренний екструдер для переробки полімерних матеріалів / М.П. Швед, Д.М. Швед, Н.В. Мурдід, І.О. Мікульонок // Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2009. — № 2. — С. 74–77.
6. Швед М.П. Переваги використання каскадних схем та дозуючих шестеренних насосів при екструзії полімерів / М.П. Швед, Д.М. Швед, І.В. Луценко, А.С. Богатир // Технологический аудит и резервы производства. — 2013. — № 1/2(9). — С. 21–24.

УДК 621.65

Рецензент:  
Склабинский В.И. — д.т.н., профессор  
Сумского государственного университета

## СВОБОДНОВИХРЕВЫЕ НАСОСЫ ТИПА “TURO”. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

И.В. Криштоп, В.Ф. Герман, к.т.н., А.Г. Гусак, к.т.н.

Сумской государственной университет

*Рассмотрена возможность расширения области применения свободновихревых насосов (СВН) в химической промышленности путем замены конструкции корпуса насоса. Проведены численные исследования, результаты которых указывают на целесообразность применения в СВН корпуса с двойным спиральным отводом. Проведены натурные испытания исследуемых конструкций корпусов СВН, по результатам которых получены напорные и энергетические характеристики этих насосов.*

*Розглянута можливість розширення області застосування вільновихрових насосів (ВВН) у хімічній промисловості шляхом заміни конструкції корпусу насоса. Проведені чисельні дослідження, результати яких вказують на доцільність використання у ВВН корпусу з подвійним спіральним відводом. Проведені натурні випробування досліджуваних конструкцій корпусів ВВН, за результатами яких отримані напірні та енергетичні характеристики цих насосів.*

### Введение

Химическая промышленность традиционно является одной из ведущих отраслей экономики, которая обеспечивает необходимым сырьем внутренние потребности страны и производит конкурентоспособный товар для мировых рынков. Актуальной задачей этой отрасли является техническое перевооружение многих ведущих предприятий. Это касается и используемого во многих химических технологических процессах насосного оборудования.

Зарубежная практика [1] показывает, что в химической и нефтехимической промышленности целесообразно применять свободновихревые насосы (СВН) (рис. 1).

Наличие свободного пространства в корпусе СВН первоначально определило применение этих насосов в случае транспортирования сред, в которых содержится большое количество комкообразных составляющих, например, осадков из центрифуг, резиновых гранул, кусков натуральных продуктов, щепы, макулатуры и т. п. При этом не возникает засорение СВН, наблюдающееся при использовании центробежных насосов. Значительно улучшается работа этих насосов при транспортировании суспензий с короткими синтетическими или натуральными нитями при химической переработке целлюлозы, поскольку в центробежных насосах короткие волокна застревают в щели переднего уплотнения рабочего колеса (РК), и работа насосов прекращается. В СВН нет такой щели из-за отсутствия переднего уплотнения РК, и тем самым обеспечивается беспрепятственная и непрерывная транспортировка волокнистых суспензий.

Длинные волокна в перекачиваемом продукте всегда являются проблемой при транспортировании, поскольку в уплотняющей щели РК они образуют длинные хвосты и наматываются на лопасти колеса. Вскоре они перекрывают всасывающий трубопровод, транспортирование продукта прекращается и, как следствие, необходимо останавливать насос, демонтировать всасывающий трубопровод и проводить их очистку. Поскольку в СВН есть свободная камера, а РК расположено в расточке корпуса, насос обеспечивает непрерывное перекачивание волокнистых смесей без наматывания волокон на лопасти колеса.

В некоторых химических процессах в перекачиваемой среде встречаются клейкие вещества, которые при использовании центробежных насосов проникают в переднюю щель РК, затвердевают в ней и стопорят насос. В этом случае необходимо разбирать и очищать насос, а это требует больших затрат. Аналогично ведут себя и насыщенные растворы солей, которые кристаллизуются при охлаждении из-за перерывов в работе или аварийной остановки насоса. Это также приводит к закупориванию насоса и дополнительным затратам на его очистку. За счет наличия свободной камеры в СВН кристаллы выпадают непосредственно в ней, не нарушая подвижности РК. После остановки, несмотря на выпадение кристаллов, СВН можно сразу запускать в работу.

Кроме этого, из-за простоты конструкции СВН упрощаются ремонты и сокращается время их проведения и количество запасных деталей, что снижает затраты на обеспечение жизненного цикла этих насосов. Простота конструкции обеспечивает хорошие условия для



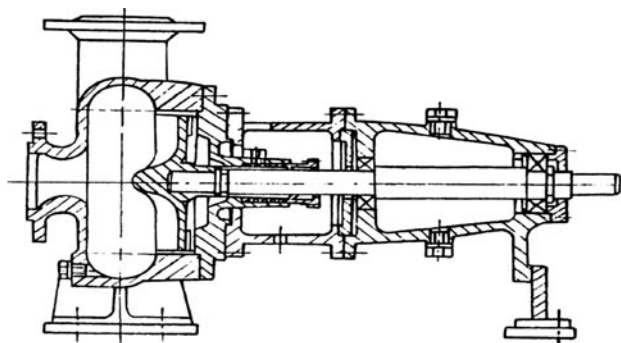


Рис. 1. Свободновихревой насос типа "Turo" [2]

покрытия деталей проточной части защитной футеровкой, необходимой при перекачивании агрессивных сред. Футеровка или её замена может проводиться непосредственно в ремонтных мастерских химических предприятий.

Из-за отсутствия переднего щелевого уплотнения РК, СВН могут применяться в установках с прерывистой подачей транспортируемой среды, что характерно для некоторых химических процессов. Опыт эксплуатации СВН показывает, что они характеризуются равномерной работой и меньшей нагрузкой на уплотнения вала и подшипники насоса.

Наряду с основными достоинствами, в работе [3] отмечается и главный недостаток этих насосов — более низкая экономичность (КПД составляет  $\eta=0,38-0,58$ ). Максимальный КПД СВН был получен при коэффициентах быстроходности  $n_s=80-120$ .

Данная работа посвящена поиску путей повышения экономичности и усовершенствованию конструкции СВН типа "Turo" высокой быстроходности до  $n_s>140$ .

#### Постановка задачи исследования

Считается, что РК является основным элементом насоса, определяющим величину энергии, передаваемой жидкости. Однако, как показали исследования [4], корпус СВН имеет не меньшее значение в процессе передачи энергии и определении оптимального режима его работы. С ростом ширины корпуса повышается скорость действия насоса. При очень большой ширине корпуса происходит снижение КПД, аналогичное снижение наблюдается при слишком малой ширине корпуса (узких свободных камерах).

Даже значительное изменение конструктивных параметров насоса [5] вызывает сравнительно небольшое изменение коэффициента быстроходности. Наибольшего значения КПД ( $\eta>0,5$ ) этих насосов можно достичь в ограниченном диапазоне  $n_s$  [6]. При малых коэффициентах быстроходности, а это узкие свободные камеры, СВН теряет главное свое преимущество — широкие проходные кана-

лы. При  $n_s>140$  экономичность насоса резко уменьшается.

На данный момент существует необходимость в разработке СВН высокой быстроходности [6]. Решение этой задачи требует поиска новых подходов при проектировании. Сегодняшняя практика решения этой задачи основывается на использовании насосов других конструктивных схем с близкими к рассматриваемым СВН эксплуатационными качествами. Однако эти насосы во многом уступают свободновихревым.

Для решения поставленной задачи было предложено внести изменения в конструкцию отводящего устройства и применить корпус с двухзаходным спиральным отводом (рис. 2). Данное конструктивное исполнение позволяет увеличить площадь расчетного сечения отвода, а значит, и его пропускную способность. Эффект достигается тем, что каждая спиральная камера рассчитывается на половинный объем подачи насоса. При этом уменьшается общая ширина свободной камеры и увеличивается КПД насоса, поскольку его максимальный уровень сдвигается в область оптимальных значений  $n_s$ . Кроме этого, применение двухзаходного спирального отвода позволяет уравновесить радиальную силу и уменьшить нагрузки на подшипники вала [6].

#### Описание численного исследования

Предварительная проверка работоспособности насоса предложенной конструкции выполнялась численным решением математической модели течения жидкости в насосе при помощи программного продукта ANSYS CFX университетской версии. В работе [7] подтверждена



Рис. 2. СВН с двухзаходным спиральным отводом

адекватность применения данного программного продукта при исследованиях СВН.

РК было рассчитано по методике [6] на параметры: расход  $Q=125 \text{ м}^3/\text{ч}$ , напор  $H=28 \text{ м}$ , частота вращения  $n=3000 \text{ об/мин}$ . Коэффициент быстроходности насоса  $n_s=167$ . Для проведения численного эксперимента было спроектировано три варианта корпусов СВН (рис. 3). Проточная часть (ПЧ) насоса № 1 состояла из корпуса с кольцевым каналом постоянного сечения ( $B=80 \text{ мм}$ ,  $D_{\text{вых}}=90 \text{ мм}$ ), в насосе № 2 использовался корпус со спиральным каналом постоянной ширины ( $B=80 \text{ мм}$ ,  $D_{\text{вых}}=90 \text{ мм}$ ), в насосе № 3 — корпус с двухзаходным спиральным отводом меньшей ширины ( $B=65 \text{ мм}$ ,  $D_{\text{вых}}=90 \text{ мм}$ ). Каждая из спиралей в варианте корпуса № 3 была рассчитана на подачу  $Q_{\text{сп}}=Q/2$ . В этом случае коэффициент быстроходности полуспиральной камеры составил  $n_s=112$ .

Расчетное исследование было выполнено с помощью пакета CFX-13.0 [8, 9]. Расчетная область была разделена на две части: свободную камеру и РК. Построение расчетной сетки проводилось с использованием сеточного генератора ICEM CFD 13. Расчетная сетка в свободной камере насчитывала 360 тыс. ячеек, в РК — 340 тыс. ячеек. Топология расчетных сеток представлена на рис. 4.

При расчетах на входе в свободную камеру задавался массовый расход, на выходе — статическое давление. Изменение положения границ входа и выхода не оказывало заметного влияния на результаты расчета.

Для замыкания уравнений Рейнольдса была использована стандартная SST модель Ментера [10]. Как известно, эта модель обес-

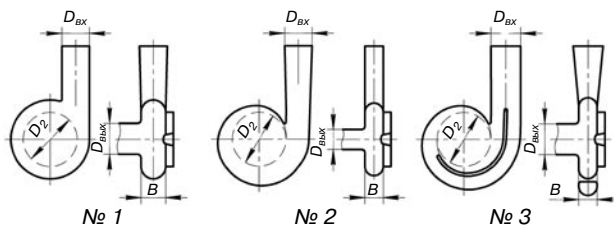


Рис. 3. Варианты исследуемых проточных частей СВН

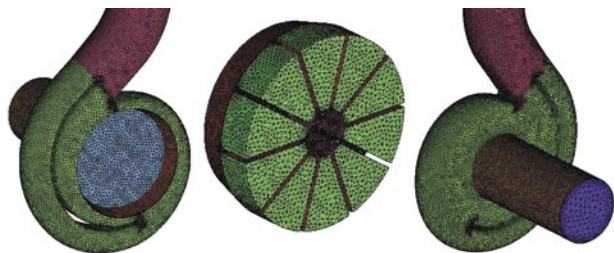


Рис. 4. Топология расчетных сеток в свободной камере и РК

печивает повышенную точность при моделировании отрывных и закрученных течений.

Все расчеты проводились в нестационарной постановке задачи с усреднением результатов по времени. Расчет в нестационарной постановке выполнялся для двух оборотов РК. Шаг расчета был принят таким, который позволял определять параметры течения при повороте РК на 5 градусов.

Численный эксперимент позволил получить напорные и энергетические характеристики исследуемых конструкций СВН (рис. 4). Расчет характеристик модельных ПЧ проводился в диапазоне подач от  $0,5 Q_{\text{опт}}$  до  $1,25 Q_{\text{опт}}$ .

Исследования показали, что значение напоров на расчетном режиме для корпусов № 1 и 3 было примерно одинаковым и составило 30 м, для насоса с корпусом № 2 — 31 м. Расхождение напоров составляет примерно 3%. Меньшее значение напора в насосе с корпусом № 3 можно объяснить увеличением гидравлического потерь за счет установки в отводе разделительной перегородки.

Кривая КПД СВН с корпусом № 3 находится выше кривой корпуса № 1 и имеет более пологую форму. Значение КПД в насосе с корпусом № 3 выше остальных на 2%. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности использования СВН типа “Turo” с корпусом № 3. Оптимальный режим работы СВН с корпусами № 1 и 2, по результатам расчета, сместился в сторону меньших подач.

Увеличение КПД для СВН с двухзаходным спиральным отводом можно объяснить уменьшением количества вихревых зон в камере насоса на выходе из РК (рис. 6).

Картинки распределения давлений в отводах СВН на плоскости, проходящей через середину камеры, представлены на рис. 7.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что в насосе с корпусом № 1 наб-

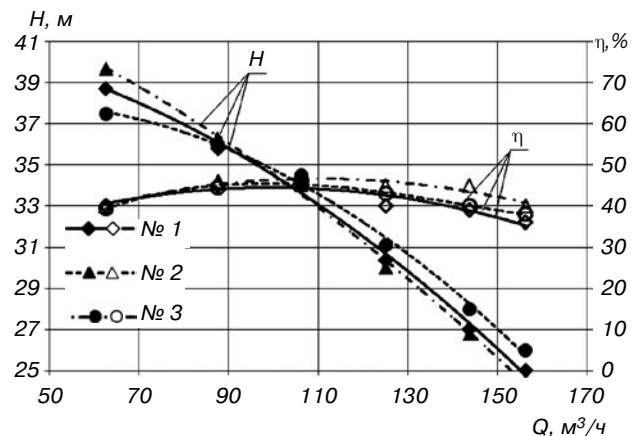
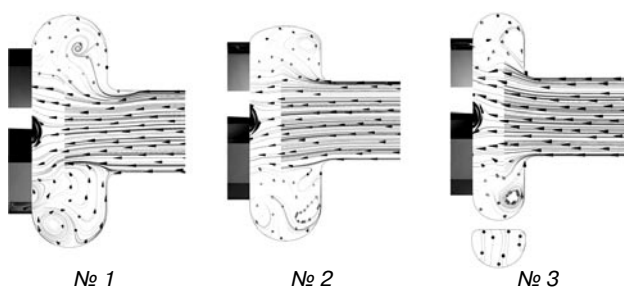
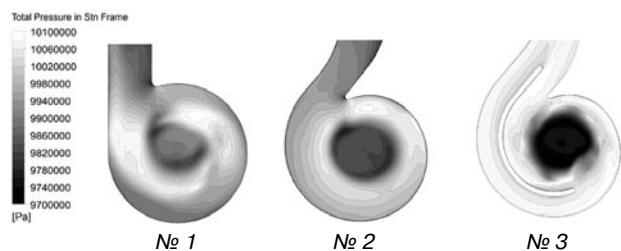


Рис. 5. Напорные и энергетические характеристики исследованных корпусов СВН



**Рис. 6.** Изображение течения жидкости в отводах СВН с разными корпусами



**Рис. 7.** Распределение давлений в отводах СВН

людається нерівномірність поля давлень в розглянутому сеченні, що призводить до зростання радіальної сили, діючої на ротор насоса. Це можна пояснити постійністю величини площі поперечного сечення отводу. Для корпусу № 2, який має спіральний отвод, ця нерівномірність частково усунута.

Радіальна сила сведена к минимуму, однако это справедливо только для номинального режима. На нерасчетных режимах значение радиальной силы будет возрастать. В случае применения СВН с двухзаходным спиральным отводом распределение давления в отводе более равномерное, и значение радиальной силы на нерасчетных режимах должно уменьшиться [6].

Анализ полученных результатов показывает, что корпус насоса с двухзаходным спиральным отводом № 3 является более предпочтительным для СВН с высоким коэффициентом быстроходности по сравнению с корпусом № 1, имеющим кольцевой отвод. Недостатком корпуса с двухзаходным спиральным отводом является сложность его изготовления.

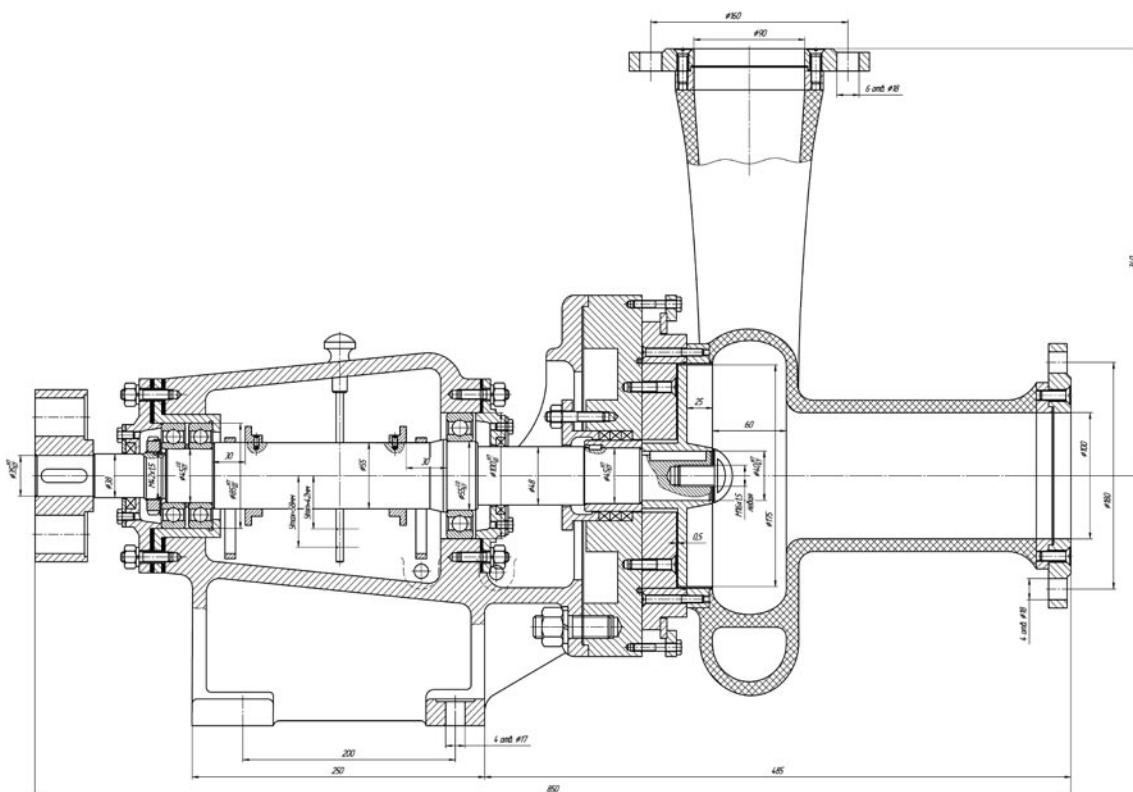
**Описание экспериментального исследования**

Для проведения экспериментальной части исследования был создан испытательный стенд, работающий по схеме с замкнутым контуром циркуляции воды.

Экспериментальный насос консольного типа с осевым подводом рабочей жидкости представлен на рис. 8.

На экспериментальном стенде были проведены испытания моделей № 1 и 3.

Экспериментальные модели корпусов СВН изготавливались с применением композитных материалов. Корпусные детали формировались последовательным нанесением слоев



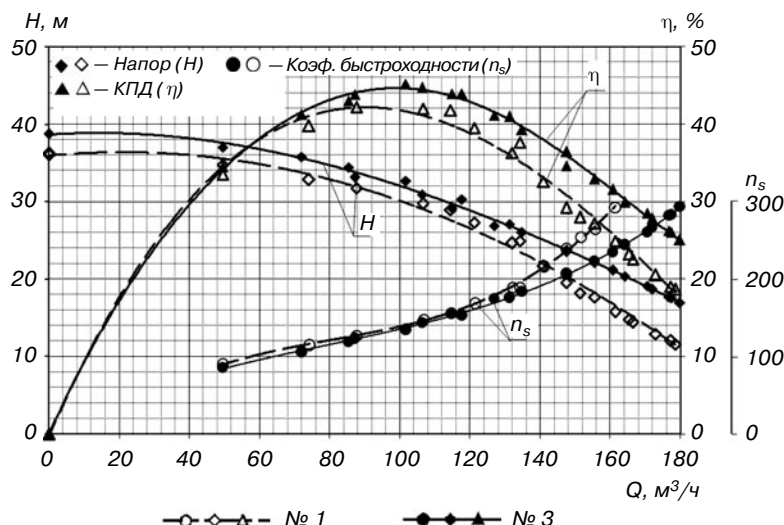


Рис. 9. Характеристики СВН с модельными корпусами № 1 и 3

стекломата, пропитанных полиэфирной смолой, на заранее подготовленную матрицу прочной части корпуса насоса.

Порядок проведения исследований, а также выполнение всех необходимых замеров выполнялись в соответствии с ГОСТ 6134-87.

Полученные в ходе проведения эксперимента напорные и энергетические характеристики представлены на рис. 9.

Опыты показали, что напор СВН с корпусом № 3 ( $H=28$  м) на расчетном режиме на 2 м превышает напор насоса с корпусом № 1. Уровень КПД насоса с корпусом № 1 составил 42%, а с корпусом № 3 — 44%. Уменьшение ширины камеры в корпусе № 3 с разделительным языком позволило повысить уровень КПД на 2%. Полученные данные подтверждают результаты расчетных исследований.

### Выводы

В результате проведенного анализа установлено, что свободновихревые насосы могут быть использованы во многих технологических процессах химической промышленности.

Изучено также влияние различных типов отводов на напорную и энергетическую характеристики СВН.

По результатам численных исследований установлена предпочтительность СВН, имеющих корпус с двухзаходным спиральным отводом.

Использование в конструкции СВН двухзаходного спирального отвода повышает КПД насоса на 2%, и при этом уравнивается радиальная сила в насосе и уменьшаются нагрузки на подшипники.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Heinrich W. Freistrompumpen in chemieanlagen [Текст] / W. Heinrich // Chemie — Anlagen — Verfahren. — 1972. — № 8. — S. 69–73.
2. Egger E. Verstoppingsvrije wer-velwaaierpompen [Текст] / E. Egger // Klaarmeester. — 1976. — bd 11, № 2. — P. 2.
3. Bak E. Ekonomiczne przeslanki stosowania pomp o swobodnym przeplywie do podnoszenia mieszaniny wody i cial stalych [Текст] / E. Bak // Prace Instytutu Maszyn Przeplywowych : Zeszyt 67–68, 1975. — S. 235–241.
4. Rokita J. Wpływ geometrycznych cech konstrukcyjnych na parametry pracy pomp o swobodnym przepływie / J. Rokita [Текст] // Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej. — 1975. — No. 420. — S. 43–65.
5. Корбутовский А.А. Влияние геометрии отвода на рабочие параметры свободновихревого насоса [Текст] / А.А. Корбутовский // Исследование, расчет и технология изготовления гидромашин: ВНИИГидромаш: сбор. науч. тр. — 1977. — С. 40–52.
6. Герман В.Ф. Свободновихревые насосы [Текст] : учеб. пособие / В.Ф. Герман, И.А. Ковалев, А.И. Котенко; под общ. ред. А.Г. Гусака. — 2-е изд., перераб. и доп. — Сумы: Сумский государственный университет, 2013. — 159 с.
7. Михайлов А.К. Лопастные насосы. Теория, расчет и конструирование [Текст] / А.К. Михайлов, В.В. Малюшенко. — М.: Машиностроение, 1977. — 288 с.
8. Krishtop I. Numerical Approach for Simulation of Fluid Flow in Torque Flow Pumps [Текст] / I. Krishtop, V. German, O. Gusak, S. Lugova, A. Kochevsky // Trans Tech Publications Inc.: "Applied Mechanics and Materials". — 2014. — V. 440. — P. 43–51.
9. Герман В.Ф. Влияние различных способов доводки рабочего колеса на картину течения и характеристики свободновихревого насоса типа "TURO" [Текст] / В.Ф. Герман, О.М. Кочевский, О.Э. Щеляев // Проблемы машиностроения. — 2007. — № 1. — С. 24–31.
10. ANSYS CFX 10.0 SolverModels. Release 10.0 [Электронный ресурс]. — 2008. — 549 p. — Режим доступа : www/ URL: http:// ansys.com/

УДК 544.1.544.47, 547.1

Рецензент:  
Кашковський В.І. — к.х.н., пров. наук. співроб.,  
зав. відділу органічного та нафтохімічного синтезу  
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

## МЕХАНОАКТИВАЦІЯ ПРОМИСЛОВОГО МІДЬ-ЦИНК-АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ОДЕРЖАННЯ МЕТАНОЛУ

Н.Ю. Хімач, Є.В. Полункін, к.х.н., С.Л. Мельникова, к.х.н.,  
В.О. Євдокименко, к.х.н., \*В.В. Кременицький, к.т.н.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ,  
\*Технічний центр НАН України, м. Київ

*Розглянутий вплив способів механічної активації (удар та зсув) каталізатора СНМ-У на його продуктивність та питому каталітичну активність у порівнянні з гранульованим у процесі синтезу метанолу за атмосферного тиску. Встановлено, що показники активності каталізатора, активованого *in situ* шляхом механічного удару за умов наявності ефективною добавки, значно перевищують відповідні результати, отримані в разі активації каталізатора під дією механічного зсуву. Застосування механічних методів активації каталізатора дозволяє знизити температуру ініціювання реакції та оптимальну температуру реакції синтезу на 20–30 °С. Значення продуктивності каталізатора, одержані за умов активації *in situ* за температури 220 °С та тиску 0,1 МПа, наближаються до результатів, одержаних у промисловості за температури 220 °С та тиску 9,0 МПа. Результати дослідження свідчать, що механоактивація каталізатора — перспективний крок на шляху до спрощення технологічного оформлення процесу синтезу метанолу.*

*Рассмотрено влияние способов механической активации (удар и сдвиг) катализатора СНМ-У на его производительность и удельную каталитическую активность в сравнении с гранулированным в процессе синтеза метанола при атмосферном давлении. Установлено, что показатели активности катализатора, активированного *in situ* посредством механического удара при условии наличия эффективной добавки, значительно превосходят соответствующие результаты, полученные при активации катализатора под воздействием механического сдвига. Применение механических методов активации катализатора позволяет снизить температуру иницирования реакции и оптимальную температуру реакции синтеза на 20–30 °С. Значения производительности катализатора, полученные в условиях активации *in situ* при температуре 220 °С и давлении 0,1 МПа, приближаются к результатам, полученным в промышленности при температуре 220 °С и давлении 9,0 МПа. Результаты исследований свидетельствуют, что механоактивация катализатора — перспективный шаг на пути к упрощению технологического оформления процесса синтеза метанола.*

Каталізатори для синтезу метанолу поділяють на дві групи: цинк-хромові та мідьвмісні (цинк-мідь-алюмінієві та цинк-мідь-хромові) [1, 2]. До 60-х років минулого сторіччя промисловий синтез метанолу здійснювався, головним чином, у присутності цинк-хромових каталізаторів за тисків 25,0–40,0 МПа та температур 380–400 °С. Після 1959 року почався новий період у розвитку мідьвмісних каталізаторів, який завершився промисловим та економічно ефективним синтезом метанолу за низьких тисків і температур. Розроблені майже одночасно фірмами ICI в Біллінгемі та Lurgi у Франкфурті-на-Майні мідьвмісні каталізатори були успішно застосовані в промисловому синтезі метанолу за низького тиску. Каталізатори, що мають у своєму складі мідь, більш активні, ніж цинк-хромові — максимальна активність їх спостерігається за температури 220–260 °С. У силу цієї особливості каталізатори на основі міді називають низькотемпературними. До цієї групи належить мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор СНМ-У, промислове виготовлення якого налагоджено в Україні (ТОВ «НПК Алвіго-КС», м. Северодонецьк).

Мідь-цинк-алюмооксидні каталізатори застосовують у виробництві аміаку, метанолу, водню,

під час гідрування складних естерів та альдегідів, дегідрування циклогексанолу в циклогексанон, тонкого очищення природного, коксового та інших технологічних газів від сполук Сульфору, очищення газових сумішей від екологічно небезпечних речовин (оксидів Нітрогену, оксиду Карбону(II), органічних сполук) тощо [3–5].

Головні недоліки мідьвмісних каталізаторів — висока чутливість до каталітичних отрут, перегріву та поступова дезактивація в процесі експлуатації. Сучасні шляхи вдосконалення мідь-цинк-алюмооксидних каталізаторів спрямовані на підвищення їх активності, терміну експлуатації, а, в кінцевому рахунку, — на пом'якшення робочих умов та підвищення ККД процесів з використанням таких каталізаторів.

Одним із альтернативних способів підвищення активності каталізаторів, за літературними даними, може бути використання сили механічної дії [6–11]. Зокрема, відзначається, що механічна активація каталізатора *in situ* під час перебігу реакції сприяє регенерації поверхні каталізатора і звільненню її від твердих відкладень та коксу [10, 11]. Втім, незважаючи на велику кількість публікацій, одностайного

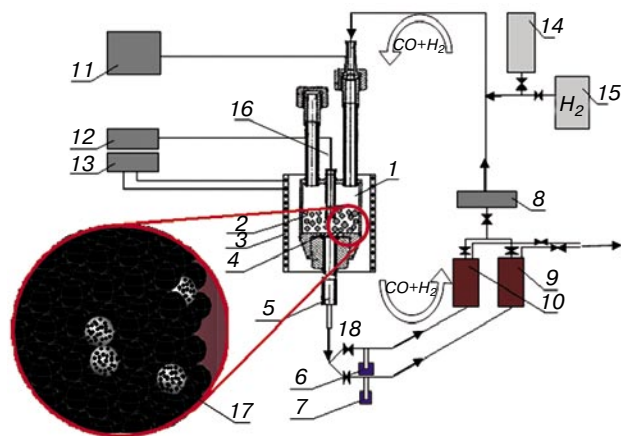
погляду на зв'язок механічної дії на каталізатор з його активністю досі не знайдено.

Мета цієї роботи — дослідження впливу механоактивації промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У (Україна) на перебіг реакції конверсії синтез-газу в метанол за атмосферного тиску.

Дослідження здійснювали на лабораторній установці з безградієнтним віброреактором, схема якої наведена на рис. 1.

Основний елемент установки — віброреактор (1) — циліндричний апарат ємністю 40 мл, виготовлений із нержавіючої сталі, розміщений в електропідігрівачі (3). Під дією генератора частотних коливань (11) віброреактор здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині, що забезпечує перебування досліджуваної каталітичної системи в умовах, близьких до умов ідеального змішування (вібророзріджений стан досліджуваної каталітичної системи) [12]. Металопорошковий фільтр з нержавіючої сталі (4) із середнім розміром пор 50 нм запобігає виносу часток твердої фази з реактора. На виході з реактора в посудині Дьюара з охолоджуючою сумішшю встановлені уловлювачі рідких продуктів синтезу (6, 7) з диметилформамідом виробництва фірми “Мерк”. Газові та рідкі продукти реакції аналізували методом газової хроматографії.

Віброреактор (1) на 50% об'єму заповнювали каталітичною системою (каталізатор, адгезований на поверхні інертного диспергуючого матеріалу). В якості інертного диспергуючого



**Рис. 1** Принципова схема лабораторної установки з безградієнтним віброреактором для дослідження конверсії синтез-газу: 1 — реактор; 2 — каталітична система; 3 — електропідігрівач; 4 — фільтр; 5 — вихід продуктів реакції з реактора; 6, 7 — уловлювачі рідких проб; 8 — перистальтичний насос; 9, 10 — ємності із синтез-газом, який циркулює в системі; 11 — генератор частотних коливань; 12 — блок контролю за температурою всередині реактора; 13 — блок нагріву електропідігрівача; 14 — ємність для синтез-газу; 15 — ємність для водню; 16 — термопара; 17 — скляні кульки з каталізатором СНМ-У (збільшене зображення); 18 — кран регулювання напрямків газових потоків

матеріалу використовували скляно-керамічні кульки діаметром 1–1,2 мм з різним “абрисом” поверхні — товарний матеріал з однорідною гладкою поверхнею та той же матеріал з неоднорідною шорсткою поверхнею, яка утворилася після його обробки розчином фтористого амонію. У ряді експериментів до каталітичної системи додавали 0,1% мас. ефективної добавки каталізатора від загальної маси завантаженого каталізатора. Порівняльні дослідження гранульованого промислового каталізатора (розмір гранул 0,4–0,6 мм) здійснювали в стаціонарному шарі трубчастого реактора з нержавіючої сталі, яким у цьому випадку було замінено віброреактор у лабораторній установці (рис. 1). Загальна маса досліджуваного каталізатора в обох випадках становила 0,9–1,0 г.

Конверсію синтез-газу досліджували за атмосферного тиску в діапазоні температур 160–280 °С в статично-циркуляційному режимі. Газову суміш подавали в реактор “зверху-вниз”. Циркуляцію газу з неконденсованими продуктами здійснювали за допомогою перистальтичного насоса типу LDIPLS-301 (8), (рис. 1). Швидкість циркуляції становила 11000 год<sup>-1</sup>, кратність циркуляції — 55, що, відповідно до [12], забезпечує перебіг реакцій навіть у стаціонарному шарі гранульованого каталізатора в безградієнтних умовах.

Для дослідів використовували газові суміші водню та оксиду вуглецю з мольним співвідношенням H<sub>2</sub>/CO від 1,8/1 до 4/1 з добавкою CO<sub>2</sub> до 4% об.

Каталізатор перед початком вимірювань відновлювали за атмосферного тиску в потоці суміші H<sub>2</sub>/Ar (30% H<sub>2</sub>), витримуючи 1 годину за об'ємної швидкості газу 10<sup>3</sup> год<sup>-1</sup> з поступовим підвищенням температури до 150 °С, після чого газову суміш заміняли робочою сумішшю і продовжували нагрівання (20–30 °С/год) до 240 °С. Для стабілізації активності каталізатора здійснювали його стандартну обробку робочою сумішшю протягом 8 годин за температури 240 °С.

### Результати експерименту

Механохімічну активацію каталізатора здійснювали дією сили двома способами:

1) механічним зсувом шляхом розтирання промислового каталізатора в ступці до початку дослідження;

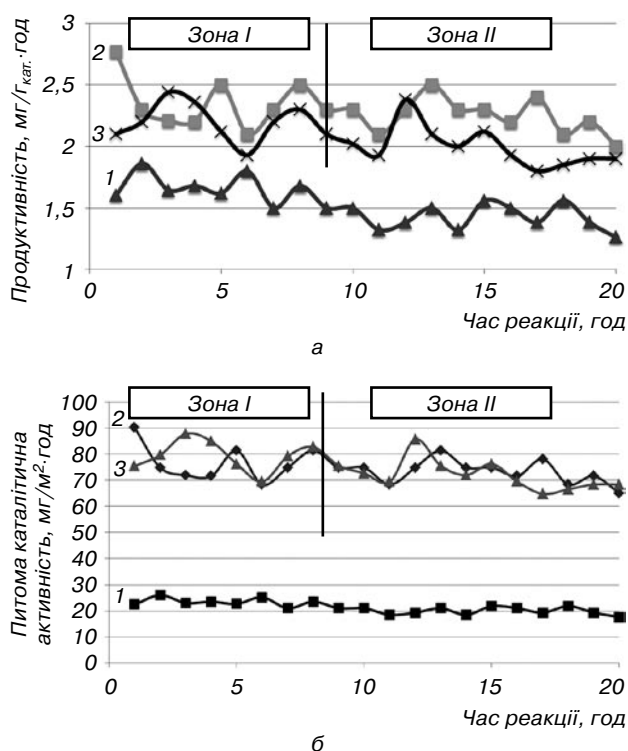
2) ударом *in situ* на частки попередньо розтертого каталізатора (активованого способом 1) під час перебігу реакції. Важливою умовою здійснення цього шляху активації є наявність часток каталізатора (який і буде піддаватися механоактивації) у просторі між двома кульками в момент їх співударяння в умовах вібрації реактора з різною потужністю.

Результати порівняльних досліджень каталізатора СНМ-У в різних варіантах перебігу процесу каталізу — у стаціонарному та вібророзрідженому режимах — у реакції одержання метанолу із синтез-газу за температури 220 °С наведені на рис. 2.

Рис. 2 ілюструє вплив механічної активації каталізатора під дією сили зсуву (механоактивація способом 1) на його продуктивність за метанолом. Накладання сили зсуву на частки каталізатора перед початком синтезу підвищує його продуктивність в реакції синтезу метанолу приблизно на 20–30% (рис. 2а, зона I, криві 2, 3) у порівнянні з гранульованим каталізатором (рис. 2а, крива 1). Перехід каталітичної системи зі стаціонарного (рис. 2а, зона I, криві 2, 3) у віброзріджений стан (рис. 2а, зона II, криві 2, 3) не впливає на активність каталізатора. Цей результат свідчить, що в умовах вібрації реактора в разі зіткнення кульок відсутня додаткова механічна активація нанесеного на поверхню кульок каталізатора (активація *in situ* не має місця). Одержаний результат не залежить від конфігурації поверхні скляно-керамічних кульок як носія каталізатора.

Якщо продуктивність каталізатора ( $\text{мг}_{\text{СН}_3\text{ОН}}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$ ) після механоактивації способом 1 перевищує відповідні дані для гранульованого зразка на 20–30%, то питома каталітична активність ( $\text{мг}_{\text{СН}_3\text{ОН}}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ) — приблизно в 2,5 рази (табл. 1, рис. 2б). Питому поверхню гранульованого та механоактивованого способом 1 каталізатора СНМ-У визначали методом теплової десорбції аргону. Було встановлено, що зі зменшенням розміру часток механоактивованого каталізатора його питома поверхня зменшується в порівнянні з гранульованим (табл. 1), що суперечить загальноприйнятій точці зору, за якою питома поверхня з диспергуванням матеріалу зростає. Отриманий результат пояснюється зміною будови кристалічної ґратки, зростанням концентрації дефектів з підвищеною каталітичною активністю в розрахунку на одиницю поверхні внаслідок дії сили зсуву. Про зв'язок дефектоутворення з каталітичною активністю йдеться в роботах [6–9].

Для дослідження впливу механічної активації каталізатора *in situ* (спосіб 2) до віброреактора з каталітичною системою вносили ефективну добавку (0,1% мас.) розтертого каталізатора (рис. 3).



**Рис. 2.** Зміна продуктивності (а) і питомої каталітичної активності (б) каталізатора СНМ-У за атмосферного тиску та температури 220 °С у часі: 1 — гранульований каталізатор у трубчастому реакторі в стаціонарних умовах; 2 — попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скляно-керамічні кульки (віброреактор); 3 — попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скляно-керамічні кульки, оброблені розчином  $\text{NH}_4\text{F}$  (віброреактор). Зона I — без вібрації реактора (стаціонарні умови); зона II — вібрація реактора з частотою 5 Гц

Рис. 3 ілюструє вплив механічної активації каталізатора *in situ* (механоактивація способом 2) на його продуктивність за метанолом. За наявності в системі ефективної добавки одразу після включення вібрації каталітичної системи спостерігаємо різкий скачок загальної продуктивності каталізатора (рис. 3, зона II, криві 1, 2, 3, 4). Цей ефект не залежить від часу

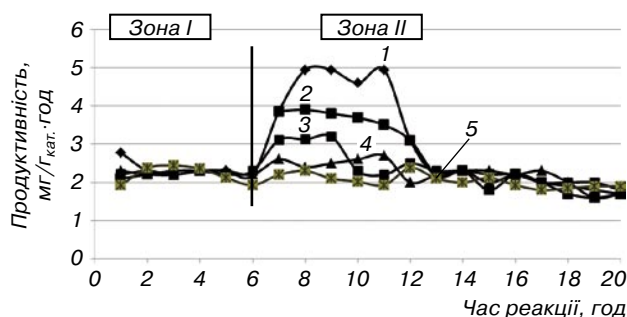
Таблиця 1

**Властивості каталізатора після його механообробки під дією сили зсуву**

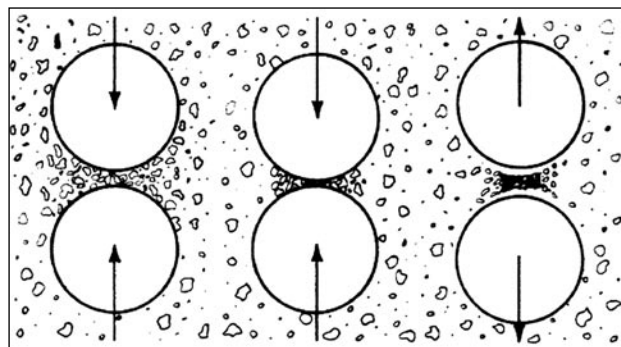
№ досліду	Характеристика каталізатора	Розмір часток каталізатора, мкм	Питома поверхня каталізатора, $\text{м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$	Питома каталітична активність каталізатора, $\text{мг}_{\text{СН}_3\text{ОН}}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	
				Стаціонарний стан	Віброзріджений стан
1	Гранульований	400–600	71,4	21,8–22,5	–
2	Розтертий та нанесений на поверхню необроблених кульок	0,5–1,0	30,74	73,5–75,5	73,5–75,5
3	Розтертий та нанесений на поверхню оброблених $\text{NH}_4\text{F}$ кульок	0,5–1,0	27,8	72,5–75	72,5–75

включення вібрації реактора (у межах 20 годин безперервного процесу). З метою отримання коректних результатів вібраційні коливання реактора включали в умови стабільної активності каталізатора в зоні I (рис. 3, 7-ма година). Значення продуктивності каталізатора в режимі вібрації реактора (рис. 3, зона II), спричинені внесенням до каталітичної системи 0,1% мас. ефективної добавки, розрахованої на загальну масу каталізатора в реакторі, у 1,5–2,0 раза перевищують значення продуктивності каталізатора за відсутності вібрації (рис. 3, зона I). Одержаний результат можна пояснити активацією часток ефективної добавки каталізатора в міжкульковому просторі шляхом механічного удару (активація способом 2) у точках стикання кульок, що рухаються. Уявлення про це явище дає схема, подана на рис. 4 [14].

Продуктивність каталізатора в умовах віброзрідження має екстремальну залежність від інтенсивності вібрації реактора (рис. 5). Оптимальна сила удару, згідно з отриманими даними, спостерігається за частоти коливань реактора 5 Гц. Суттєве зростання продуктив-



**Рис. 3.** Зміна продуктивності каталітичної системи з ефективною добавкою 0,1% каталізатора СНМ-У, попередньо розтертого в ступці, у часі за різної частоти вібрації реактора (тиск атмосферний, температура 220 °С). Зона I — за відсутності вібрації реактора; зона II — вібрація реактора з різною частотою. Криві 1–4 — каталітична система на немодифікованих кульках; частота вібрації: 1–5, 2–3, 3–4, 4–7 Гц. Крива 5 — каталітична система на модифікованих  $\text{NH}_4\text{F}$  кульках; частота вібрації 5 Гц

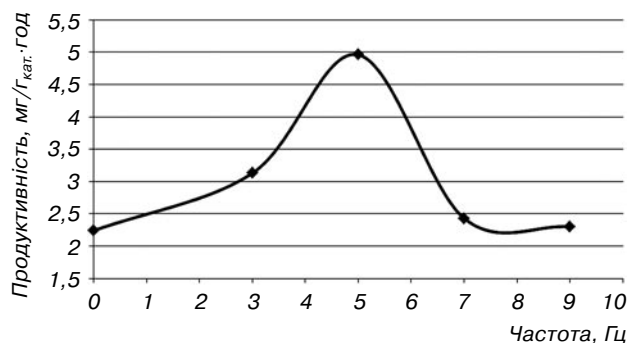


**Рис. 4.** Схема активації часток каталізатора *in situ* в міжкульковому просторі під час вібрації реактора за [14]

ності каталітичної системи в разі наявності в ній часток каталізатора у вигляді аерозолі спостерігалось в роботах [10, 11], автори яких пояснюють цей ефект утворенням активних наночасток аерозолі каталізатора розміром 10 нм і менше на межі стикання кульок під час удару (рис. 4), що було доведено експериментально [11]. Відомо, що зменшення розміру структурних елементів системи нижче 100 нм призводить до неочікуваної різкої зміни не лише геометричних, але й електронних властивостей [15]. Здійснене електронно-мікроскопічне дослідження каталізатора на поверхні інертного носія з гладкою поверхнею до та після реакції в присутності ефективної добавки каталізатора засвідчило наявність часток каталізатора, менших за 100 нм (рис. 6). Склад поверхні наночасток, як відомо, не відповідає стехіометричному складу хімічних сполук в об'ємі — на поверхні наночасток виникає атомна реконструкція та новий порядок розташування атомів [15–17]. Саме зміною структурних та електронних властивостей поверхні ефективної добавки каталізатора, ймовірно, пояснюється отриманий ефект різкого зростання його продуктивності (рис. 3). Значення продуктивності, віднесені до маси ефективної добавки каталізатора, за температури 220 °С і оптимальної частоти вібрації реактора становить 1,5  $\text{Г}_{\text{СН}_3\text{ОН}}/\text{Г}_{\text{кат.}}\cdot\text{ГОД}$  (табл. 2), що відповідає продуктивності каталізатора СНМ-У в промислових умовах за температур 220–260 °С і тиску 9,0 МПа [4].

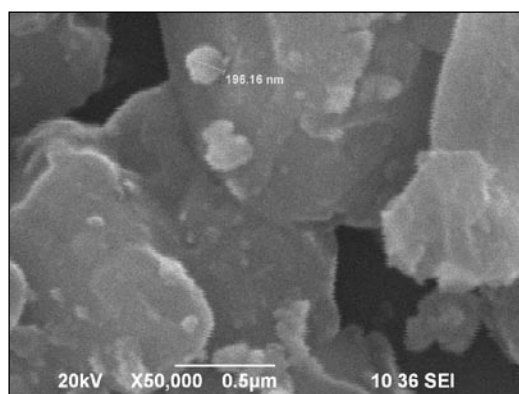
Підвищена продуктивність каталізатора (рис. 3, криві 1, 2, 3, 4), зумовлена механоактивацією ефективної добавки *in situ*, зберігається протягом 3–6 годин у залежності від частоти вібрації реактора, після чого падає до первинних значень, що можна пояснити агрегацією ультрадисперсних часток та ангільацією дефектів структури в часі.

Заміна товарних скляно-керамічних кульок з гладкою рівномірною поверхнею на кульки, оброблені  $\text{NH}_4\text{F}$ , з шорсткою поверхнею не дає вищезгаданого ефекту. У разі використання кульок із шорсткою поверхнею йде структурна

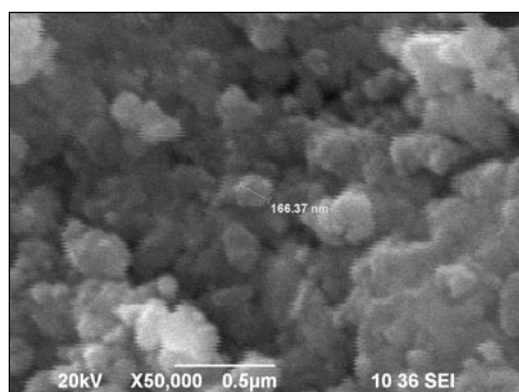


**Рис. 5.** Залежність продуктивності каталітичної системи з ефективною добавкою 0,1% каталізатора в міжкульковому просторі від частоти вібрації реактора за атмосферного тиску та температури 220 °С





а



б

**Рис. 6.** Електронні мікрофото знімки каталізатора, нанесеного на поверхню скляно-керамічних кульок, отримані методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ): а — до реакції; б — після реакції

зміна контакту (у порівнянні з кульками з гладкою поверхнею) між двома кульками в момент їх співударяння. Збільшення площі контакту двох кульок, що співударяються, і, як наслідок, зниження концентрації енергії на одиницю площі поверхні удару не спричиняє локальну механічну дію на частинку каталізатора. Сила удару в цьому випадку недостатня для механоактивації ефективною добавкою каталізатора *in situ* (рис. 3, крива 5, зона II).

Граничні теоретичні значення продуктивності каталізатора за метанолом у реакції конверсії синтез-газу в залежності від температури наведені на рис. 7 (крива 1). Ці дані, розраховані через константи рівноваги реакції утворення метанолу із CO і H<sub>2</sub>, визначені за рівнянням Тьомкіна з урахуванням асоціації молекул метанолу в паровій фазі [18]. Значення продуктивності каталізатора СНМ-У в різному стані, одержані експериментально, порівнювалися з теоретичними. Досліджені: гранульований каталізатор у стаціонарному шарі трубчастого реактора (крива 2); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скляно-керамічні кульки, оброблені розчином NH<sub>4</sub>F у віброреакторі з частотою вібрації 5 Гц (крива 3); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скляно-керамічні кульки без добавки (віброреактор, частота 5 Гц — крива 4); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скляно-керамічні кульки з ефективною добавкою каталізатора в умовах вібрації реактора з частотою 5 Гц (крива 5).

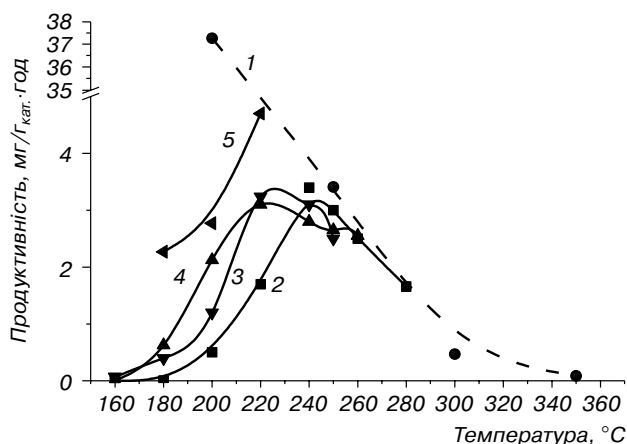
Залежність 5 (рис. 7) підтверджує скачок продуктивності для ефективною добавкою каталізатора за умов вібрації реактора в усьому досліджуваному інтервалі температур. За температури 220 °С ця залежність для каталітичної системи практично досягає максимальної термодинамічно ймовірної величини. Під час промислового процесу синтезу метанолу гранульований каталізатор СНМ-У [2–5] проявляє максимальну активність в межах 240–260 °С за високих тисків (5,0–10,0 МПа). В умовах досліду, що проводився, температура 220 °С є оптимальною для синтезу метанолу на нанесеному каталізаторі (рис. 7, криві 2–5). Стабільний активний стан каталізатора у віброреакторі зберігається в температурному інтервалі 210–240 °С, що унеможливає перегрів каталізатора, у той час як для гранульованого каталізатора (крива 2) спостерігаємо максимум за 240 °С і різке падіння в разі підвищення понад цієї температури з ймовірністю перегріву та дезактивації каталізатора.

Таким чином, механічна обробка каталізатора може бути застосована як один із способів активації промислового каталізатора СНМ-У

Таблиця 2

**Продуктивність каталізатора (мг<sub>СН<sub>3</sub>ОН</sub>/г<sub>кат.</sub>·год) за температури 220 °С і атмосферного тиску**

№ досліду	Носій каталізатора	Частота коливаний реактора, Гц	Продуктивність каталізатора, мг <sub>СН<sub>3</sub>ОН</sub> /г <sub>кат.</sub> ·ГОД	
			У розрахунку на загальну масу каталізатора в реакторі	У розрахунку на масу ефективною добавки
1	Необроблені	5	4,6–4,75	1517,8
2	скляно-керамічні	4	3,5–3,86	917,4
3	кульки	3	3,12–3,20	411,5
4		7	2,4–2,9	128,2
5		0	2,4–2,6	–
6	Скляно-керамічні кульки, оброблені NH <sub>4</sub> F	5	2,4–2,7	–



**Рис. 7.** Температурна залежність продуктивності каталізатора СНМ-У за атмосферного тиску: 1 — теоретична температурна залежність продуктивності; 2 — гранульований каталізатор у стаціонарному шарі трубчастого реактора; 3 — попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скляно-керамічні кульки, оброблені розчином  $\text{NH}_4\text{F}$  у віброреакторі з частотою вібрації 5 Гц; 4 — попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скляно-керамічні кульки (віброреактор, частота 5 Гц, без добавки); 5 — попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скляно-керамічні кульки з ефективною добавкою каталізатора в умовах вібрації реактора з частотою 5 Гц

під час синтезу метанолу, що призводить до зниження температури ініціювання конверсії синтез-газу та температури максимальної продуктивності каталізатора. Створення умов для механоактивації каталізатора *in situ* дозволяє за атмосферного тиску досягти показників, характерних для здійснення процесу одержання метанолу за високих тисків.

## ЛІТЕРАТУРА

- Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон. — М.: Химия, 1987. — 247 с.
- Караваев М.М. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Т. Шепелев. — М.: Химия, 1984. — 239 с.
- Овсієнко О.Л. Теоретичні і технологічні основи виробництва та експлуатації ефективних співосаджених каталізаторів багатоголієвої конверсії оксиду карбону(II): дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук / О.Л. Овсієнко. — К., 2013. — 323 с.
- Родин Л.М. Опыт эксплуатации каталізатора синтеза метанола СНМ-У / Л.М. Родин, О.Л. Овсієнко, Л.П. Какичев и др. // Химическая промышленность. — 2001. — № 10. — С. 3–8.
- Овсієнко О.Л. Влияние технологических режимов на производительность Cu-Zn-Al каталізатора синтеза диметилового эфира / О.Л. Овсієнко, Н.В. Черноус, Л.В. Павлий, Н.В. Нефедова // Тезисы докладов V Международной научно-технической конференции по катализу "Укркатализ-V" (К., 4–6 июля 2006 г.). — С. 209–212.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 302 с.
- Молчанов В.В. Механохимия катализаторов / В.В. Молчанов, Р.А. Буянов // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 5. — С. 476–493.
- Молчанов В.В. Природа влияния механохимической активации на каталитические свойства оксида цинка / В.В. Молчанов, Р.А. Буянов и др. // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45. — № 5. — С. 724–733.
- Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75. — № 3. — С. 203–216.
- Гликин М.А. Аэрозольный катализ / М.А. Гликин // Теорет. основы хим. технологии. — 1996. — Т. 30. — № 4. — С. 430–434.
- Гликин М.А. Гетерогенный катализ на пористой структуре и в аэрозоле / М.А. Гликин, Д.А. Кутакова, Е.М. Принь, И.М. Гликина, А.И. Волга // Катализ и нефтехимия. — 2000. — № 5–6. — С. 92–100.
- Членов В.А. Виброкипящий слой / В.А. Членов, Н.В. Михайлов. — М.: Наука, 1972. — 340 с.
- Кузнецов В.Д. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медьсодержащем катализаторе / В.Д. Кузнецов, Ф.С. Шуб, М.И. Темкин // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25. — № 3. — С. 606–613.
- Claudio L. De Castro, Brian S. Mitchell. Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles: Chapter 1. Nanoparticles from mechanical Attrition. Edited by M.-I. Varaton, 2002. — 15 p.
- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев — М.: Физматлит, 2007. — 414 с.
- Ростовщикова Т.Н. Межкластерное взаимодействие и катализ наноразмерными частицами металлов / Т.Н. Ростовщикова, В.В. Смирнов, В.М. Кожевин, Д.А. Ясин, С.А. Гуревич // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2. — № 1–2. — С. 47–60.
- Стрижак П.Е. Геометрический и электронный подходы к размерным эффектам в гетерогенном катализе / П.Е. Стрижак, А.И. Трипольский, Г.Р. Космамбетова, О.З. Диденко, Т.Н. Гурник // Кинетика и катализ. — 2011. — Т. 52. — № 1. — С. 131–142.
- Кузнецов В.Д. Равновесие синтеза метанола / В.Д. Кузнецов, Ф.С. Шуб, Т.В. Белашева, М.И. Темкин // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 11. — № 6. — С. 866–871.

УДК 66.021.1/628.33:621.357

Рецензент:  
Склабинский В.И. — д.т.н., профессор,  
зав. кафедрой процессов и оборудования  
химических и нефтеперерабатывающих производств  
Сумского государственного университета

## ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ЦИНКОВАНИЕ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УЛАВЛИВАНИЯ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ СТОКОВ ПРОМЫВНЫХ ВАНН

С.Б. Большанина, к.т.н., И.Г. Воробьева, к.т.н., А.А. Ляпощенко, к.т.н.,  
\*В.А. Сердюк, А.С. Пилипенко

Сумской государственной университет,  
\*ПАО «Сумской завод «Насосэнергомаш»

*Проведено технологическое обследование линии цинкования участка гальванических покрытий ПАО «Сумской завод «Насосэнергомаш». Экспериментально определен дисперсный состав осадка промывных ванн линии цинкования. Рассмотрены основные методы механической очистки стоков из промывных ванн гальванических цехов. Проведен их сравнительный анализ. Разработано несколько альтернативных технологических схем для очистки стоков из промывных ванн и улавливания ценных компонентов (оксида цинка). Численным моделированием проведены расчеты материальных и тепловых балансов с определением оптимальных проектных режимных параметров технологических процессов. Проведены технологические расчеты и осуществлен выбор основного технологического оборудования.*

*Проведено технологічне обстеження лінії цинкування ділянки гальванічних покриттів ПАТ «Сумський завод «Насосенергомаш». Експериментально визначений дисперсний склад осаду промивних ванн лінії цинкування. Розглянуті основні методи механічного очищення стоків з промивних ванн гальванічних цехів. Проведений їх порівняльний аналіз. Розроблено кілька альтернативних технологічних схем для очищення стоків з промивних ванн та вловлювання цінних компонентів (цинк оксиду). Чисельним моделюванням проведені розрахунки матеріальних і теплових балансів з визначенням оптимальних проектних режимних параметрів технологічних процесів. Проведені технологічні розрахунки та здійснений вибір основного технологічного обладнання.*

Цинкование — наиболее распространенный и экономичный процесс нанесения гальванических покрытий в машиностроении, который применяется для защиты железа и его сплавов от атмосферной коррозии. Достижения современной науки и техники в области технологий гальванического цинкования позволили получать яркие, блестящие цинковые покрытия с отличными противокоррозионными качествами. Но на такие покрытия тратится приблизительно 40% мировой добычи цинка [1]. Многие годы усилия исследователей были направлены на поиск и создание новых функциональных добавок к известным электролитам, улучшающих качество и свойства покрытий и характеристики технологических процессов. Однако в последнее время направленность работ стала в большей мере определяться необходимостью снизить токсичность гальванических технологий, сделать их более экологически безопасными. С этой целью были определены частично практически решенные и перспективные в решении этой проблемы

задачи усовершенствования гальванических производств, которые будут развиваться по следующим направлениям: снижение потребления воды, минимизация отходов производства, минимизация жидких стоков и содержащихся в них извлекаемых компонентов. Проблеме очистки стоков гальванических производств с рекуперацией воды, цветных металлов и других ценных компонентов из растворов и электролитов в последние несколько десятилетий уделено много внимания [2].

Перспективным направлением решения этой проблемы представляется разработка универсальных схем замкнутых процессов переработки однотипных промывных растворов с использованием в очистных установках технологического оборудования, работа которого основана на разных физико-химических принципах (инерционная сепарация, центрифугирование, фильтрация, сушка). При этом возможно применение как индивидуального оборудования, так и его комбинаций в составе технологических установок. Поэтому разра-

ботка оптимальной технологии очистки стоков промывных ванн с одновременным улавливанием ценных компонентов из остатков электролита из ванн гальванопокрытий представляется, бесспорно, актуальной.

В данной работе поставлена цель решить экологические проблемы путем уменьшения сброса ионов цинка со сточными водами из промывных ванн после цинкования в щелочных электролитах, что предполагает совершенствование схемы технологического процесса линии цинкования участка гальванических покрытий и разработку технологии очистки стоков промывных ванн с одновременным улавливанием ценных компонентов (оксида цинка) из остатков электролита из ванн цинкования, а также возврата их в технологический процесс. Для достижения поставленной цели последовательно решались следующие задачи исследований: проведен сравнительный анализ методов очистки стоков гальванических цехов и улавливания ценных компонентов из остатков электролита; с целью выбора рациональных методов и высокоэффективного оборудования для очистки стоков экспериментально определены химический и дисперсный составы, а также динамика их изменения в зависимости от продолжительности работы ванны; разработана технология очистки стоков промывных ванн и улавливания оксида цинка из остатков электролита из ванн цинкования; определены оптимальные режимные параметры на основе численного статического и динамического моделирования химико-технологических процессов (ХТП) с применением программных комплексов для термодинамического моделирования; выполнены технологические расчеты и осуществлен выбор необходимого основного технологического оборудования. При этом были успешно применены такие методы исследования, как атомно-адсорбционная спектрофотометрия, микроскопия, оптическая микрофотография, дисперсный анализ, дифференциальные методы математического анализа и интегрального исчисления, численные статические и динамические моделирования.

В условиях рассматриваемого производства гальванический участок включает несколько технологических линий, одной из которых является цинкование в растворе цинкатного электролита. Для нанесения цинковых покрытий используются щелочные растворы, содержащие оксид цинка, гидроксид натрия и блескообразующие добавки. Технологическая схема гальванического процесса может быть представлена в виде последовательных операций (стадий), проводимых в ваннах назначения: химическое обезжиривание в щелочном растворе, промывка в холодной воде; акти-

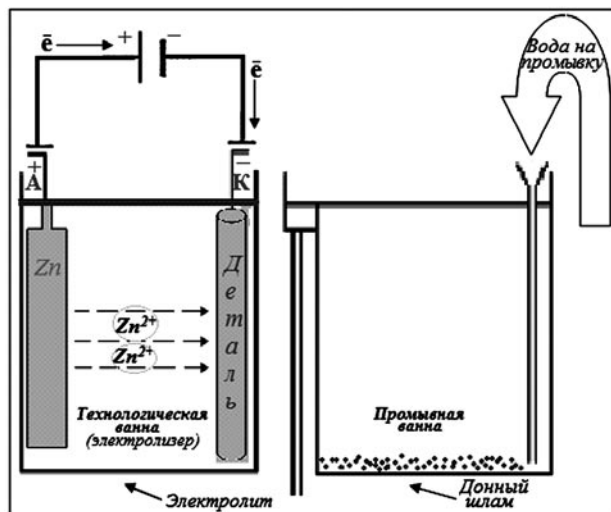


Рис. 1. Технологический узел цинкования и промывки

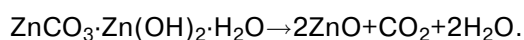
вирование или травление (если необходимо), промывка в холодной воде; цинкование, промывка в холодной воде; осветление (раствор хроматирования), промывка в холодной воде; пассивирование, промывка в теплой воде (температура не более 40 °С); сушка (температура не более 60 °С). Как следует из указанных этапов и стадий процессов нанесения покрытий, детали обрабатываются поочередно в нескольких растворах, имеющих различные составы, которые отличаются не только концентрациями веществ, но и различной кислотностью растворов. Кроме того, деталь, направляясь на промывку, выносит на поверхности тонкую плёнку щелочного раствора. Для предотвращения загрязнения последующих технологических растворов и обеспечения чистоты поверхности готовых изделий применяется межоперационная и окончательная промывки деталей. На рассматриваемом производстве промывка осуществляется объёмным способом.

По объёмному (погружному) способу детали погружаются в заполненные промывной водой ванны, где происходит удаление раствора, вынесенного из технологической ванны поверхностью деталей. На предприятиях используется наиболее распространенная схема промывки деталей после технологической ванны в ванне проточной промывки (рис. 1) [3]. Целью промывки является снижение концентрации ранее вынесенных в слое жидкости веществ на поверхности деталей до такой концентрации, которая не вредила бы работе последующей технологической ванны и не снижала бы качество готовых деталей. Это приводит к накоплению ионов в промывной ванне и выносу их из технологического раствора.

Для оценки потерь компонентов технологического раствора, попадающего в промывную

ванну, проводился анализ концентрации соединений цинка в течение всего промывного процесса. Полученные результаты доказывают неоднозначный характер изменения содержания ионов цинка, карбонатов и щелочи в зависимости от площади поверхности промываемых деталей, которая коррелируется с общим временем промывной операции. Установлено, что вначале содержание ионов цинка  $Zn^{2+}$  плавно возрастает за счет внесенного с поверхностью деталей технологического раствора. Одновременно промывная вода насыщается карбонатами вследствие поглощения  $CO_2$  из воздуха и гидрокарбонатных ионов ( $HCO_3^-$ ), изначально присутствующих в технической воде. При промывке каждой следующей детали концентрация ионов  $Zn^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$  достигает критической величины, превышающей произведение растворимости карбоната цинка. В этот момент в промывном растворе устанавливается рН, соответствующее осаждению ионов цинка в виде  $ZnCO_3$  (рН=8). Образование осадка  $ZnCO_3$  приводит к уменьшению концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в растворе промывной ванны, а концентрация NaOH, наоборот, увеличивается, благодаря внесению новых порций технологического раствора с деталями, поступающими на промывку. При наличии карбонатов это способствует насыщению раствора относительно карбонатов гидроксицинка и образованию труднорастворимых осадков  $[Zn_2(OH)_2(H_2O)]CO_3$  или  $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ . Химический состав осадка ванны промывания подтвержден методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии на спектрофотометре С115-М1 (ОАО «СЭЛМА», Украина) с электро-термическим атомизатором [5].

Как следует из анализа полученных данных состава осадка в ванне промывки, основным его компонентом является соединение карбоната гидроксицинка. Экспериментально было определено, что донный осадок (шлам) из воды промывных ванн содержит 2,74–4,37 г/л оксида цинка, 1,48–2,36 г/л карбоната кальция и 0,05–0,43 г/л песка. Установлено, что в промывных ваннах емкостью 300 л накапливается 1,5–1,6 кг осадка (в том числе больше 60% оксида цинка), из которого можно получить до 1 кг оксида цинка [8]. При этом ни в составе шлама, ни в растворе промывной ванны не обнаружены ионы железа. Данный факт позволяет упростить процесс отделения и последующего возврата в производство целевого компонента оксида цинка. Известно, что карбонат цинка и его гидроксокомплекс разлагается уже при 300 °С с образованием оксида цинка, углекислого газа и воды:



Полученный таким образом оксид цинка может быть утилизирован и использован повторно для приготовления рабочего технологического раствора.

После анализа известных методов и существующих технологий очистки и обезвреживания стоков гальванических производств для промышленной реализации предложено несколько альтернативных вариантов совокупности технологических стадий, которые включают гравитационное разделение, инерционную сепарацию (центрифугирование), фильтрацию, сушку осадка при температуре не менее 300 °С в течение 20–30 мин, измельчение с классификацией твердых компонентов осадка, а также соответствующее аппаратное оформление технологических процессов (отстойники, центрифуги, циклоны, фильтры, сушилки, дробилки, грохоты). При выборе методов и оборудования для очистки стоков от гетерогенных нерастворимых примесей следует учитывать природу их взаимодействия с растворителем и фракционный состав дисперсной фазы. Поэтому первоочередной задачей этого этапа исследований является определение дисперсного состава и формы взвешенных нерастворимых частиц в осадке из промывных ванн линии цинкования. Следует отметить, что сложность измерения размера частиц и, особенно, определение распределения их по размерам обратно пропорциональны самому их размеру. Дисперсный анализ осадка, образующегося в промывных ваннах линии цинкования гальванического цеха ПАО «Сумской завод «Насосэнергомаш», проведен экспериментально в лабораторных условиях Сумского госуниверситета методами микроскопии капельных проб и последующей цифровой обработкой полученных микрофото-

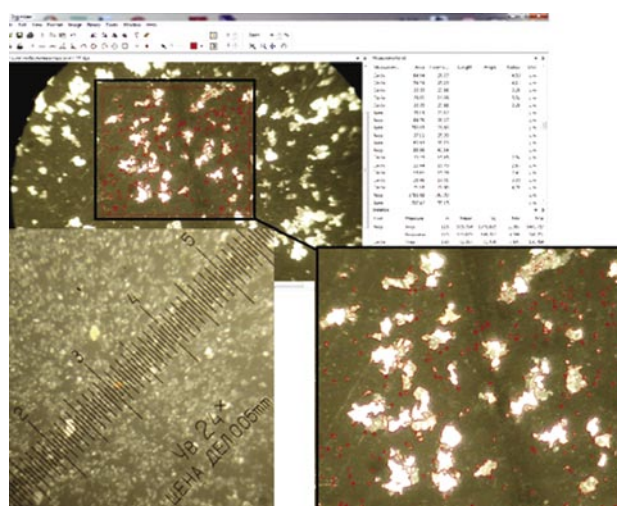


Рис. 2. Дисперсный анализ и цифровая обработка микрофотографий

графий. Для этого пробу с каплей суспензии на предметном стекле, после полного испарения из нее воды, исследовали с помощью микроскопа отсчетного типа МПБ-2 (максимальный диаметр области измерений 6,5 мм; цена деления 0,1 мм; 24x увеличение (2x увеличение объектива, 12x увеличение окуляра)) и биологического микроскопа МБУ-4 (увеличение от 56x до 300x). Микрофотографии с изображениями дисперсных частиц в “сухой” капле суспензии получены оптическим способом с использованием цифровой фотокамеры Fujifilm FinePix HS25EXR (матрица 16MP BSI EXR-CMOS 1/2", 60x увеличение (30x оптическое увеличение, 2x интеллектуальное цифровое увеличение), оптический стабилизатор).

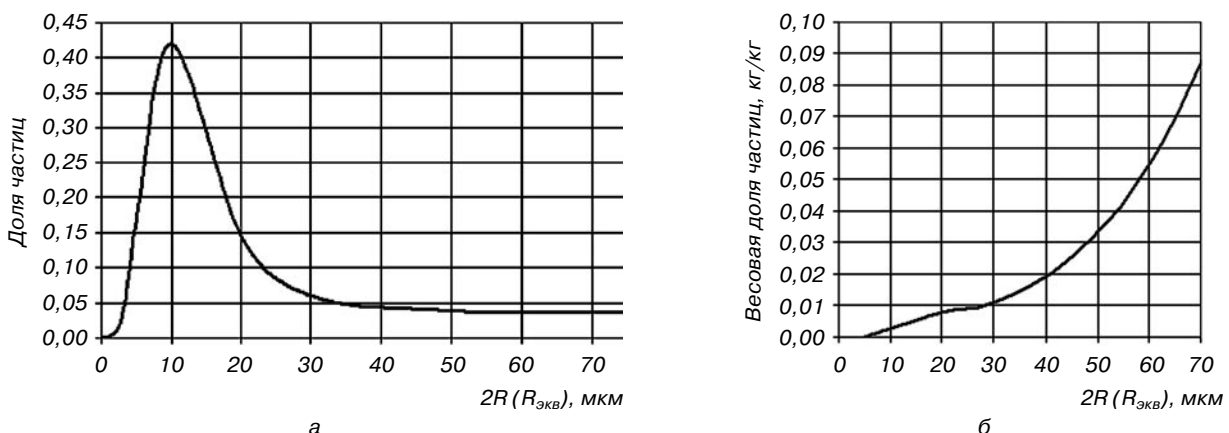
Для измерений выбрана прямоугольная область площадью  $8 \cdot 10^5$  мкм<sup>2</sup>, в которой обчислено 265 отдельных частиц с применением специального программного комплекса для анализа изображений со снимками дисперсных систем, который позволяет осуществить автоматическое выявление объектов (дисперсные частицы) с измерением их характеристик и точным расчетом их размеров (рис. 2).

Микроскопическим анализом подтверждены предыдущие предположения, что в осадке промывных вод встречаются нерастворимые твердые частицы, которые имеют как круглую форму с радиусом  $R$  (мкм), так и многоугольную неправильную пластинчатую форму (хлопья) с эквивалентным радиусом  $R_{\text{экв}}$  (мкм) (рис. 1а). На основе экспериментальных данных гистограммы распределения частиц по размерам из осадка промывных ванн в результате математического анализа полученных результатов построены интегральные и дифференциальные кривые функции плотности распределения дисперсных частиц по размерам.

Дисперсным анализом определено, что характер графической зависимости функции плотности распределения (дифференциальная

кривая расчетного распределения) частиц по размерам подчиняется логарифмически нормальному закону (рис. 3а). При выборе методов и оборудования для сепарации взвешенных нерастворимых дисперсных частиц следует обратить внимание на S-образный характер графической зависимости интегральной кривой функции весового распределения частиц (рис. 3б). В частности, перегиб ее происходит в пределах фракции  $2R(R_{\text{экв}}) = 20\text{--}30$  мкм, а для фракций  $2R(R_{\text{экв}}) > 30$  мкм наблюдается экспоненциальный рост весовой доли частиц. Поэтому для первой стадии механической очистки рекомендуется выбирать сепарационное оборудование, эффективно разделяющее суспензии с размерами дисперсных частиц  $2R(R_{\text{экв}}) > 30$  мкм. Учитывая сложность улавливания высокодисперсных частиц (фракции размером  $2R(R_{\text{экв}}) < 20$  мкм) и весовую долю высокодисперсной составляющей суспензии (до 0,012 кг/кг), ее улавливание нецелесообразно, исходя из совокупных технико-экономических показателей производства.

Учитывая результаты исследований, полученные рассмотренными методами, и обзор существующих промышленных технологий очистки и обезвреживания стоков гальванических производств, а также фракционный состав взвешенных частиц в стоках промывных ванн линии цинкования, можно заключить, что с высокой эффективностью представляется возможным извлечение ценных цинкосодержащих компонентов в процессе отстаивания (сгущения шлама) в комбинации с центрифугированием для уменьшения влагосодержания и дальнейшим высушиванием полученного шлама. Одновременно предлагается несколько альтернативных вариантов технологических стадий и соответствующего аппаратного оформления данных технологических процессов, которые отличаются принципом действия



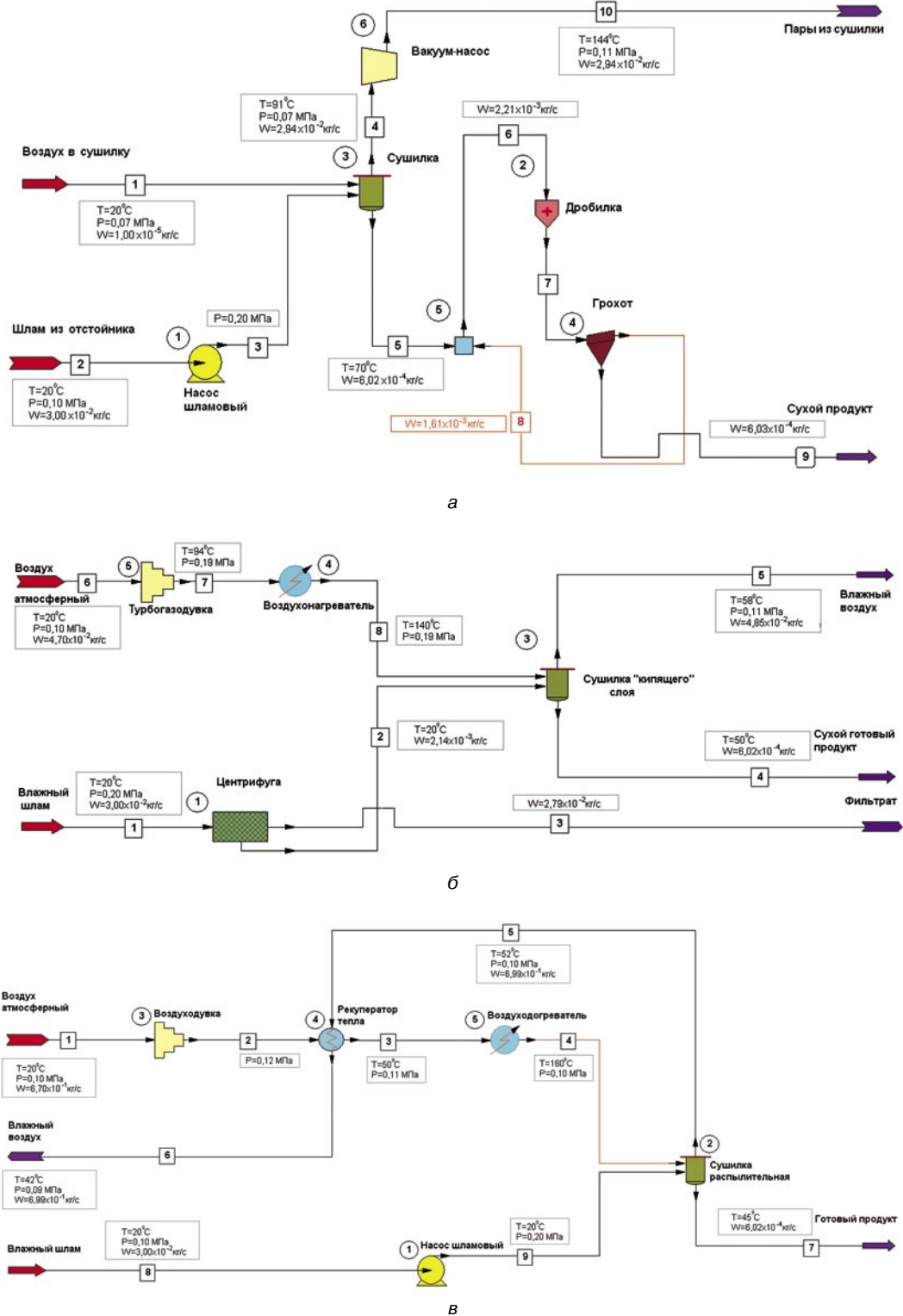
**Рис. 3.** Дифференциальная кривая расчетного распределения (а) и функция весового распределения (б) дисперсных частиц по размерам в осадке

машин и аппаратов, техническими характеристиками и другими показателями. Оптимальный выбор следует сделать после сравнительной оценки на основании комплексного критерия эффективности, который включает совокупность технико-экономических и технологических показателей. Для решения практических задач расчета, анализа, симуляции, оптимизации и синтеза расчетных технологических схем (рис. 4) применены современные САЕ-системы, которые представляют собой научно-практические интеллектуальные продукты компьютерной математики и инженерных расчетов, созданные на базе термодинамического моделирования, которые поддерживают статичное и динамическое моделирование ХТП. Для расчета технологического процесса выделения твердого осадка из суспензии, который происходит с неидеальными смесями без химических превращений в диапазоне температур от 275 до 425 К, выбрана методика расчета коэффициента равновесия UNIFAC (UNIVERSAL QUASICHEMICAL [6]) Functional-group Activity Coefficients [7]). Для определения энтальпии потоков принята расчетная модель скрытой теплоты, а для определения свойств газовой и паровой фаз — полиномиальная модель идеального газа. Основной целью моделирования ХТП является составление и решение уравнений материального и теплового балансов для расчета материальных и энергетических потоков, определение основных энергетических затрат на проведение технологического процесса, расчет технологического оборудования. Технологической особенностью процесса утилизации твердого осадка из шлама промывных ванн технологической линии цинкования участка гальванических покрытий ПАО «Сумской завод «Насосэнергомаш» является достаточно низкая производительность по исходному сырью, что делает нецелесообразным организацию технологической линии на основе непрерывных стационарных ХТП. Поэтому в качестве оптимального способа очистки стоков, сепарации твердого осадка и извлечения ценных цинкосодержащих компонентов разработана технология, основанная на применении периодических процессов и соответствующего оборудования. Для этого предлагается дополнительно установить специальный сборник шлама (в качестве такого сборника могут выступать сами промывные ванны), где будет происходить хранение, накопление и уплотнение шлама. При накоплении шлама в емкости-сгустителе следует периодически запускать установку утилизации твердого осадка. Такой подход позволяет оптимально подобрать типовое технологическое оборудование, а также сделать технологический про-

цесс достаточно гибким и эффективно эксплуатировать установку в широком диапазоне в зависимости от производительности гальванических ванн по шламовым смесям. Расчетные модели (рис. 4) составлены, исходя из условия, что исходное сырье (увлажненный шлам) подается на установку регенерации твердого осадка непрерывно в количестве 100 кг/час. Таким образом, выбранная условная производительность установки 100 кг/час по увлажненному шламу позволит легко интерполировать основные результаты расчета на другую производительность по исходному сырью. В расчетных моделях приняты следующие исходные данные и допущения: сырье (влажный шлам) поступает на переработку непрерывно в количестве 100 кг/час; температура сырья 20 °С; температура атмосферного воздуха 20 °С; в установке отсутствуют потери тепла в окружающую среду; атмосферное давление 0,1 МПа; конечная влажность сухого продукта 0,3% масс. На стадии сушки отсутствует унос твердых частиц сухого материала с отработанным влажным воздухом.

На основе выбранных расчетных моделей методом численного моделирования определены основные режимные параметры работы технологического оборудования, физико-химические свойства сырья, готового продукта, вспомогательных веществ и промежуточных получаемых продуктов (рис. 4). На основе полученных расчетных параметров ХТП проведено сравнение технических характеристик для всех вариантов с оценкой энергетических затрат расходов (таблица), свойств готового продукта и побочных отходов производства, характеристик основного технологического оборудования, основных режимных параметров эксплуатации технологического оборудования.

Существенным преимуществом установки с контактной сушкой является то, что используемое в ней технологическое оборудование имеет незначительные размеры и может эффективно использоваться при сравнительно малой производительности по перерабатываемому сырью. Для интенсификации процесса сушки осадка и повышения производительности валковой сушилки процесс рекомендуется проводить под вакуумом. Конструкция валковой сушилки может быть одно- или двухвалковой. Обогрев барабанов валков может быть электрический или за счет циркулирующего теплоносителя. Для снижения тепловой нагрузки на распылительную сушилку и одновременно сокращения необходимого времени пребывания капель высушиваемой смеси в аппарате, а также соответственно уменьшения массогабаритных характеристик самой сушилки



**Рис. 4.** Расчетная технологическая схема установки для переработки стоков промывных ванн линии цинкования: а — контактной сушкой с последующим измельчением кускового осадка; б — центрифугированием с последующей сушкой в кипящем слое; в — распылительной сушкой

ки целесообразно вязкую иловую суспензию перед сушкой предварительно подогреть в теплообменнике. Наиболее компактной представляется разработанная установка с применением стадий центрифугирования и сушки.

Как видно из сравнительной характеристики, которая приведена в таблице, наименьшие удельные затраты энергии на процесс переработки влажного шлама обеспечивает вариант с центрифугированием и последующей сушкой



Таблиця

**Энергетические затраты на утилизацию твердого осадка из промывных ванн линии цинкования (ПАО “Сумской завод “Насосэнергомаш”)**

Вариант технологической схемы	Общие энергозатраты при производительности 100 кг/ч по исходной суспензии, кДж	Удельные расходы энергии на 1 кг исходной суспензии, кДж/кг
Контактная сушка с последующим измельчением кускового осадка	78,91	0,789
Центрифугирование с последующей сушкой в кипящем слое	5,7	0,057
Распылительная сушка	88,59	0,886

в кипящем слое (рис. 4б). Такие низкие удельные расходы энергии объясняются наличием стадии предварительного обезвоживания шлама в осадительной центрифуге, что позволяет уменьшить количество жидкости, которую необходимо удалить на стадии сушки.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Проскуркин Е.В.* Диффузионные цинковые покрытия / Е.В.Проскуркин, Н.С. Горбунов — М.: Металлургия, 1972. — 248 с.
2. *Косолапова И.А.* Рекуперация цинка электролизом в технологии очистки сточных вод гальванических производств: Автореф. Дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / И.А. Косолапова. — Новосибирск, 1994. — 19 с.
3. *Большанина С.Б.* Оценка технологических потерь при сбросе в сточные воды техногенных отходов гальванического цинкования / С.Б. Большанина, Л.И. Марченко, Л.М. Миронович, И.Г. Воробьева // Курск: Известия Юго-западного государственного университета, 2014. — № 3(54). — С. 117–122.
4. *Большанина С.Б., Марченко Л.И.* Дослідження можливості очищення стічних вод при гальванічному цинкуванні // Матеріали 3-го міжнародного конгресу “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”. — Львів, 17–19 вересня, 2014. — С. 100.
5. *Большанина С.Б.* Гальванічне цинкування. Виділення оксидів Цинку із стічних вод / С.Б. Большанина, І.Г. Воробйова, Л.І. Марченко, Д.В. Міляєва // Хімічна промисловість України. — 2014. — № 6. — С. 44–47.
6. *Abrams D.S.* Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems / D.S. Abrams, J.M. Prausnitz // AIChE Journal. — 1975. — № 21(1). — P. 116–128.
7. *Fredenslund Aage.* Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures / Aage Fredenslund, Russell L. Jones, John M. Prausnitz // AIChE Journal. — 1975. — Vol. 21. — P. 1086.

**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі  
Огляд інноваційних розробок у виробництві аміачної селітри**

*Технологічний огляд 2014 р.  
Обсяг документу — 127 с. Ціна — 3600 грн з ПДВ (або договірна)  
Розробник: Осипенко І.А.  
Тел. / факс: 8 (0472) 37-41-65, 37-04-66*

В огляді дана сучасна оцінка інноваційних розробок у виробництві аміачної селітри. Приведена характеристика традиційної технології отримання аміачної селітри та розглянуті інноваційні рішення щодо вдосконалення основних стадій виробництва, а саме: стадії нейтралізації, стадії упарювання, оптимізація стадії гранулювання.

Детально розглянуті новітні розробки в області поліпшення споживчих характеристик аміачної селітри. Наведені інноваційні рішення для конструкцій обладнання та апаратури, які використовуються у виробництві аміачної селітри. Висвітлені технологічні аспекти виробництва стабілізованої аміачної селітри. Виконаний огляд існуючих технологій виробництва стабілізованої аміачної селітри та інноваційних розробок у цій області. Розглянута ситуація з виробництвом аміачної селітри у світовому масштабі.

*E-mail: niitehim@uch.net. Вебсайт: http://niitehim.ck.ua*

**ШАНОВНІ КОЛЕГИ!****ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі  
найновіші аналітичні та технологічні огляди:****Аналіз виробництва і споживання хлору в Україні  
та країнах ближнього зарубіжжя**

*Кон’юнктурно-аналітичний огляд 2015 р.*

*Обсяг — 47 с. Ціна — договірна*

*Розробник: Бочарнікова Я.В.*

*Тел. / факс: 8 (0472) 37-41-65, 37-04-66*

Огляд містить коротку характеристику світового ринку хлору, структуру його споживання та рівень споживчого попиту. Розглянуті сучасний стан виробництва і споживання хлору в європейських країнах, зовнішньоторговельні операції в окремих країнах Європи в кількісних та вартісних показниках.

Розглянуті загальний стан виробництва хлору в Російській Федерації, основні товаровиробники, їхня частка на російському ринку та ціни на товарний продукт; проблеми галузі та шляхи модернізації хлорних виробництв; перспективи споживчого ринку; зовнішньоекономічна діяльність (експортні та імпорتنі операції в 2012–2014 рр.) Також надано коротку характеристику ситуації на ринку хлору в країнах СНД.

Проаналізовані сучасний стан виробництва та споживання хлору в Україні, зовнішня торгівля (зовнішньоторговельне сальдо країни, експорт та імпорт у кількісних та вартісних показниках, основні експортери та імпортери хлору в 2012–2014 рр.); прогноз виробництва та споживання в короткостроковій перспективі.

**Ільменітовий, титаномагнетитовий та апатитовий концентрати: видобуток,  
виробництво, споживання у світі та на ключових регіональних ринках**

*Кон’юнктурно-аналітичний огляд 2015 р. Обсяг — 242 с.*

*Ціна 6000 грн (або договірна; можливе придбання окремих розділів)*

*Розробники: Резніченко В.М., Соколенко Л.М., Осипенко І.А.*

*Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65*

Основні розділи огляду:

- Ільменітовий концентрат — характеристика родовищ у світі та країнах СНД; кон’юнктура світового ринку (Китай, Європа) та країн СНД (РФ, Україна, Казахстан); споживання ільменітового концентрату у світі.

- Титаномагнетитовий концентрат — стан, проблеми розвитку та освоєння мінерально-сировинної бази титаномагнетитових родовищ у світі та регіонах; характеристика ключових родовищ світу (Канада, США, країни Африки, Австралії, Океанії, Азії та СНД); аналіз тенденцій у видобутку титаномагнетитових руд та виробництві титаномагнетитових концентратів у країнах СНД (Росія, Україна, Казахстан); титаномагнетитові руди — перспективна сировинна база сучасної металургії; комплексна переробка титаномагнетитів з отриманням промислово значимих продуктів: середньо- і високотитанистих шлаків, рідкісних металів; оцінка споживчої можливості використання титаномагнетитового концентрату Кропивнянського апатит-ільменіт-титаномагнетитового родовища; оцінка поточної кон’юнктури і перспектив розвитку світового ринку титаномагнетитів.

- Апатитовий концентрат — загальний аналіз і оцінка світових запасів родовищ фосфатної сировини; геологорозвідувальні роботи фосфатної сировини на сучасному етапі; стан і можливості освоєння мінеральної бази апатитовмісної сировини у світі та регіонах (країни СНД, Африки, Азії, Америки, Європи); технологія переробки апатитових руд; сфери застосування апатитового концентрату; апатитові руди, що містять рідкоземельні метали та перспективи їх комплексного використання; загальна характеристика найбільших світових регіональних ринків апатитового концентрату (Бразилія, В’єтнам, Південно-Африканська Республіка); аналіз кон’юнктури ринку апатитового концентрату в країнах Європи (характеристика імпорту фосфатної сировини в країнах ЄС та потенційні споживачі); аналіз кон’юнктури ринку апатитового концентрату в Російській Федерації (поточний стан найбільших російських виробників — ВАТ “Апатит” Групи “ФосАгро”, Ковдорський ГЗК

ВАТ “МХК “ЄвроХім”, ГЗК “Оленячий Струмок” Групи “Акрон”; експортні операції, ціноутворення та споживчий ринок у сегменті); сучасний стан ринку апатитового концентрату в Україні (аналіз структури імпорту фосфатної сировини в Україні, характеристика основних споживчих ринків — фосфорних і складних добрив, синтетичних мийних засобів); характеристика вартості українських вантажопотоків; оцінка споживчої можливості використання апатитового концентрату Кропивнянського апатит-ільменіт-титаномангнетитового родовища; тенденції світового ринку фосфорних добрив у 2014 р. та прогноз світового споживання фосфатної сировини, оцінка динаміки світових цін на фосфатну сировину та їх ціновий прогноз.

### **Мінерально-органічні комплексні добрива на основі субстрату торфу. Аналіз стану виробництва в Україні та перспективи внутрішнього товарного ринку**

*Аналітичний огляд.  
Обсяг — 155 с. Ціна — 3600 грн (з ПДВ) або договірна  
Огляд розроблений у січні 2015 р.  
Розробник: Соколенко Л.М.  
Тел./факс: (0472) 37-41-65*

Основні розділи огляду: загальна характеристика добрив на основі субстрату торфу, що містять переважну мінеральну складову; результати інформаційного пошуку щодо наявності наукових розробок у сфері їх виробництва та впровадження в Україні та світі; сировинні аспекти виробництва мінерально-органічних комплексних добрив на основі субстрату торфу; аналіз виробництва і споживання торфу (паливного і сільськогосподарського призначення) в Україні; сучасний стан виробництва мінеральних добрив в Україні, баланс попиту і пропозиції на ринку в 2014 р., короткий аналіз цінової кон'юнктури; сучасний стан ринку мінерально-органічних комплексних добрив в Україні; виробництво і зовнішня торгівля органо-мінеральними добривами в Україні; перспективи споживання органо-мінеральних добрив в Україні; технологічні аспекти виробництва та застосування мінерально-органічних комплексних добрив, що містять торф (торфоаміачних, торфомінерально-аміачних, торфомінеральних та нових видів комплексних торфомінеральних); гранулювання торфовмісних органо-мінеральних добрив; економічні аспекти використання мінеральних та органо-комплексних добрив.

### **Сучасний стан виробництва та споживання субстратів торфу в Україні**

*Аналітичний огляд 2014 р. Обсяг — 53 с. Ціна договірна  
Розробник: Деева О.О., Резніченко В.М.  
Тел./факс: (0472) 37-94-43, 37-64-89*

Все більше любителів та професійних фермерів у світі вибирають органічні методи землеробства. Їх головна мета — виростити свіжу й екологічно чисту продукцію для своєї родини та для продажу. Застосовувати природні методи виробництва можна для садівництва, вирощування декоративних культур, зелені на підвіконні або квітів на балконі.

Останніми роками органічні методи почали застосовуватися і в закритому ґрунті для вирощування рослин на штучних безземельних субстратах у контейнерах. На субстратах торфу отримують найбільш якісну і дешеву продукцію.

Багаторічний досвід показує, що якість рослин, вирощених на торф'яних субстратах, значно вища, ніж на інших ґрунтах. Тому торф вважається найбільш надійною основою для субстратів.

Субстрат — це складна композиція органічних та мінеральних матеріалів, які доповнюють один одного і в комплексі створюють ідеальні умови для розвитку рослини. У рецепти спеціальних субстратів включають грубі добавки: кокосове та торф'яне волокно, мелену хвойну кору, стебла вереску, різаний сфагнум, деревне вугілля, перліт, вермикуліт, цеоліт.

У цій роботі розкрита кон'юнктура українського ринку субстратів торфу. Представлені дані щодо основних виробників субстратів торфу в Україні, асортимент продукції, що випускається, цінова ситуація на ринку, структурування ринку торф'яних субстратів по основних споживчих сегментах, зовнішньоекономічна діяльність (експортні та імпорتنі поставки в розрізі основних фірм-постачальників та фірм-споживачів). Також в огляді розглядається ситуація в основних споживаючих галузях, а саме: тепличне овочівництво, квітникарство, садівництво (розмноження декоративних і плодово-ягідних культур живцюванням), ландшафтний дизайн та озеленення.

*E-mail: niitehim@uch.net. Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>*

## **ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі найновіші аналітичні та технологічні огляди:**

### **Ринок гуматів України: аналіз виробництва та споживання**

*Аналітичний огляд 2014 р.*

*Обсяг – 67 с. Ціна договірна*

*Розробник: Бочарнікова Я.В.*

*Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65, 37-94-43*

Огляд містить загальні відомості щодо гумінових кислот та їх сполук, сировинні аспекти виробництва гуматів та характеристики різних видів гумінових препаратів (їх переваги та недоліки), основні та новітні технології вилучення гуматів, сфери застосування препаратів на основі гуматів та вплив гумінових добрив на родючість ґрунтів. Проаналізована ситуація на українському ринку гумінових препаратів, їх виробництво і внутрішнє споживання в Україні в 2010–2014 рр. Представлені основні виробники, асортимент та цінова ситуація на внутрішньому ринку гумінових препаратів, зовнішньоекономічна діяльність в сегменті цих препаратів (експортні та імпорتنі операції в 2010–2014 рр., вартісні показники), особливості споживчого ринку.

Розглянута сфера нормативно-правового регулювання в галузі поводження з гуміновими препаратами в Україні. Також поданий повний реєстр дозволених до використання на території України препаратів з гуміновою складовою.

### **Секторальний аналіз стану виробництва та споживання гумових виробів в Україні**

*Кон'юнктурно-аналітичний огляд*

*Обсяг – 203 с. Вартість договірна*

*Розробник: Канюка І.В.*

*Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65*

Кон'юнктурно-аналітичний огляд розроблений у грудні 2014 р. Розробка включає загальну характеристику стану галузі за період 2011–2014 рр. та у розрізі окремих підприємств-товаровиробників (близько 30) із зазначенням обсягів виробництва та реалізації продукції основних товарних груп.

В огляді виконаний аналіз забезпечення галузі основною сировиною — натуральним та синтетичним каучуком в 2012–2014 рр., наведені кількісні та вартісні показники імпорту каучуку в Україну, представлена географічна структура поставок, зазначені частки провідних компаній імпортерів та кінцевих споживачів у загальному обсязі поставок.

У другому розділі огляду розкрито сучасний стан та тенденції товарного виробництва гумових виробів в Україні в розрізі товарних груп продукції, наведено динаміку обсягів виробництва та основні тенденції.

Огляд також включає детальний аналіз зовнішньої торгівлі України гумовими виробами: обсяги експорту та імпорту в кількісних та вартісних показниках, географію поставок, основних експортерів та імпортерів на вітчизняному ринку.

Заключний розділ кон'юнктурно-аналітичного огляду містить дані щодо обсягів споживання гумових напівфабрикатів та виробів в Україні в розрізі основних товарних груп продукції, означені основні тенденції в споживанні гумових виробів на вітчизняному ринку, їх причини та наслідки в короткостроковій перспективі.

*E-mail: niitehim@uch.net.*

*Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>*