

УДК 544.723

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

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

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

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

**Key words:** sump, landfill, treatment, neutralization

УДК 665.761/765

**М. А. ГЛИКИН**, д-р техн. наук, проф., Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк;  
**Ю. А. ШОВКОПЛЯС**, соискатель, Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк

## **ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАСПЛАВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ**

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

**Ключевые слова:** гудрон, конверсия, высокотемпературный теплоноситель.

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

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

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

Поэтому в качестве альтернативного способа переработки гудрона может стать организация процесса в расплаве высокотемпературного теплоносителя. Суть его заключается в следующем: гудрон после предварительной подготовки поступает в реактор, заполненный расплавленной средой (высокотемпературный теплоноситель), в качестве которой могут применяться металлы, соли или смеси солей. Именно в слое расплава и осуществляются химические превращения сырья, посредством, например, паровой конверсии высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав кислого гудрона. Применение расплавленной реакционной среды способствует равномерному тепло- и массообмену в реакторе, обеспечивая тем самым высокую степень превращения исходного сырья.

**Цель работы.** Целью работы является исследование влияния управляющих параметров на показатели процесса паровой конверсии углеводородов в среде расплава высокотемпературного теплоносителя [1, 4].

**Методика экспериментов.** Эксперименты проводились на лабораторной установке, представленной на рис. 1. Подготовка образцов гудрона для экспериментов производилась согласно [1]. Начальный состав исследуемого образца представлен в табл. 1.

Таблица 1 - Состав исследуемого образца кислого гудрона.

| Компонент                 | Содержание, % масс. |
|---------------------------|---------------------|
| Серная кислота            | 0,85                |
| Вода                      | 39,83               |
| Углеводороды              | 49,32               |
| Зольность                 | 10                  |
| Всего                     | 100                 |
| в т.ч. Сера (орг.+неорг.) | 5                   |

Установка состоит из реакционного узла (реактор 1 и печь 2 с газовой горелкой 6),

дозатора подачи воды 9, термопары 4, склянки Дрекселя 5 и узла сбора газовых продуктов (газосборник 7 и сосуд Мариотта 8). Все узлы лабораторной установки соединены герметично.

Навеска подготовленного кислого гудрона загружалась в реактор 1, в расплав высокотемпературного теплоносителя, в качестве которого применялся хлорид натрия и эвтектическая смесь хлоридов натрия и кальция. Температура в реакторе поддерживалась за счет сгорания природного газа в печи 2. В реактор подавалась вода с помощью шприцевого дозатора 9. Продукты реакции отводились из реактора через трубку для отвода газов 3. Анализ газообразных продуктов реакции осуществлялся с помощью газового хроматографа КРИСТАЛЛ-5000.2.

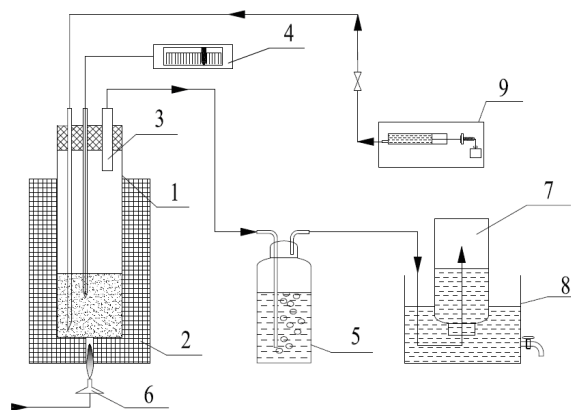


Рис. 1 - Схема экспериментальной установки процесса паровой конверсии кислых гудронов: 1 – реактор, 2 – печь, 3 – трубка для отведения продуктов реакции, 4 – термопара, 5 – склянка Дрекселя, 6 – газовая горелка, 7 – сборник газов, 8 – сосуд Мариотта, 9 – дозатор воды

Условия эксперимента следующие:

- температура процесса 850-900°C; отдельно был проведен эксперимент в эвтектической смеси  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  при температуре 505°C [2, 3, 5];
- концентрация сырья в расплаве 0,016 – 0,05г/г расплава;
- интервал отбора газовых проб 10- 60 минут;

- в качестве теплоносителя использовался расплав хлорида натрия и расплав эвтектической смеси NaCl+CaCl<sub>2</sub>;

- расход воды регулировался в пределах от 0,08 до 0,45 мл/мин.

**Обсуждение результатов.** Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Результаты экспериментальных исследований

| №  | Среда   | Концентрация сырья в расплаве, г/г | Расход воды, мл/мин | τ, мин | Состав газов, %об. |                |      |                 |                 |   |
|----|---|------------------------------------|---------------------|--------|--------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|---|
|    |   |                                    |                     |        | H <sub>2</sub>     | O <sub>2</sub> | CO   | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| 1  | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 0,025                              | 0,08                | 10     | 16,94              | 2,2            | 4,5  | 13,34           | 10,68           | 41,62   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 28,92              | 0              | 25,2 | 5,07            | 11,95           | 11,31   |
|    |   |                                    |                     | 40     | 27,88              | 0              | 0,6  | 2,24            | 11,44           | 13,92   |
| 2  | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 0,017                              | 0,15                | 5      | 16,48              | 2,73           | 4,94 | 7,32            | 6,35            | 9,3   |
|    |   |                                    |                     | 15     | 28,68              | 2,13           | 5,55 | 4,36            | 5,77            | 5,16  |
|    |   |                                    |                     | 25     | 31,87              | 2,45           | 3,7  | 2,28            | 7,91            | 2,27  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 17,26              | 13,85          | 0,93 | 0,8             | 5,77            | 0,77  |
| 3  | эвтектика<br>(NaCl+CaCl <sub>2</sub> )<br>(t=505°C) | 0,025                              | 0,15                | 5      | 12,32              | 15,05          | 1,3  | 0,2             | 4,95            | 3,11  |
|    |   |                                    |                     | 15     | 15,08              | 10,76          | 5,55 | 0,22            | 5,61            | 7,73  |
|    |   |                                    |                     | 25     | 18,16              | 10,23          | 3,7  | 0,28            | 7,09            | 5,25  |
|    |   |                                    |                     | 35     | 25,49              | 5,01           | 0,93 | 0,2             | 4,95            | 4,58  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 30,8               | 1,07           | 0    | 0,38            | 9,56            | 2,94  |
| 4  | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 1,5                                | 0,15                | 10     | 20,92              | 7,19           | 4,94 | 8,78            | 6,43            | 11,31   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 31,87              | 4,69           | 2,47 | 0,86            | 8,08            | 2,63  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 35,05              | 0,21           | 1,23 | 1,37            | 7,91            | 1,29  |
| 5  | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 0,05                               | 0,15                | 10     | 8,42               | 13,31          | 2,7  | 6,8             | 9,28            | 20,74   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 23,75              | 2,06           | 27   | 15,61           | 11,19           | 8,41  |
|    |   |                                    |                     | 40     | 29,43              | 0              | 10,8 | 2,21            | 12,71           | 6,53  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 30,98              | 0              | 0    | 0,72            | 9,03            | 1,74  |
| 6  | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 0,025                              | 0,33                | 10     | 24,79              | 0,45           | 2,7  | 11,65           | 12,71           | 29,44   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 62,67              | 0              | 1,2  | 1,5             | 12,21           | 2,47  |
|    |   |                                    |                     | 40     | 55,3               | 0              | 0    | 0,43            | 10,43           | 1,89  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 55,3               | 0              | 0    | 36,5            | 8,77            | 1,74  |
| 7  | NaCl<br>(t=850°C)                                   | 0,05                               | 0,33                | 10     | 19,54              | 8,63           | 1,23 | 0,92            | 7,42            | 0   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 19,44              | 5,97           | 3,39 | 2,11            | 8,57            | 1,56  |
|    |   |                                    |                     | 30     | 22,09              | 6,6            | 4,01 | 2,31            | 5,28            | 1,13  |
|    |   |                                    |                     | 40     | 0                  | 0              | 1,54 | 1,21            | 3,96            | 0,51  |
| 8  | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 0,05                               | 0,33                | 10     | 32,04              | 0              | 0    | 3,24            | 4,95            | 1,23  |
|    |   |                                    |                     | 20     | 31,87              | 0              | 0    | 3,01            | 9,4             | 1,28  |
|    |   |                                    |                     | 30     | 36,11              | 0              | 0    | 1,29            | 8,41            | 0,62  |
|    |   |                                    |                     | 40     | 32,93              | 0              | 0    | 0,8             | 5,77            | 0,87  |
|    |   |                                    |                     | 50     | 33,46              | 0              | 0    | 1,54            | 5,28            | 0,88  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 25,49              | 0              | 0    | 0,66            | 3,96            | 0,66  |
| 9  | NaCl<br>(t=950°C)                                   | 0,05                               | 0,33                | 10     | 16,01              | 3,54           | 12   | 5,73            | 9,66            | 67,28   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 24,79              | 0              | 24,6 | 0,76            | 8,9             | 21,32   |
|    |   |                                    |                     | 40     | 25,3               | 0              | 30,6 | 5,14            | 11,06           | 9,43  |
| 10 | NaCl<br>(t=900°C)                                   | 0,025                              | 0,45                | 10     | 23,55              | 1,48           | 7,8  | 17,18           | 13,73           | 55,98   |
|    |   |                                    |                     | 20     | 33,56              | 0              | 4,5  | 2,34            | 13,22           | 7,11  |
|    |   |                                    |                     | 40     | 29,95              | 0              | 0    | 0,21            | 11,44           | 0,87  |
|    |   |                                    |                     | 60     | 28,92              | 0              | 0    | 0,25            | 8,39            | 0   |

Согласно данным таблицы, в начальный период проведения эксперимента наблюдается

выход значительного количества углеводородных газов, предположительно, вследствие отрыва боковых цепей высокомолекулярных ароматических веществ. Однако, это явление имеет место лишь при температуре процесса 850-900°C, в то время, как выход углеводородных газов (в частности, метана) при проведении процесса конверсии в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и кальция в несколько раз ниже.

С увеличением расхода воды естественным образом увеличивается выход водорода. Аналогичное явление наблюдается и при увеличении концентрации углеводородов в расплаве. Это явление указывает на то, что поверхность взаимодействия водяного пара и конвертируемых углеводородов остается достаточной для обеспечения высокой степени превращения исходного сырья и косвенным образом свидетельствует о равномерности распределения реагентов в расплаве. Во всех случаях процесс приобретает черты стационарного на 20 минуте эксперимента, и в дальнейшем существенного изменения состава газообразных продуктов конверсии не происходит.

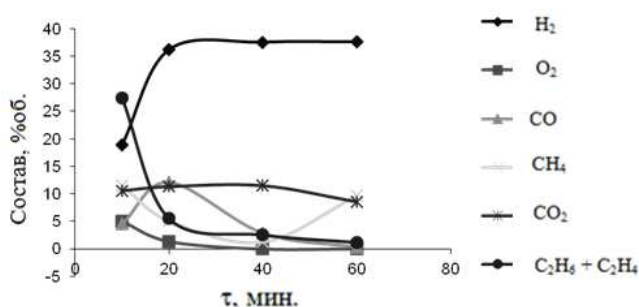


Рис. 2 - Влияние времени проведения процесса паровой конверсии на состав газообразных продуктов

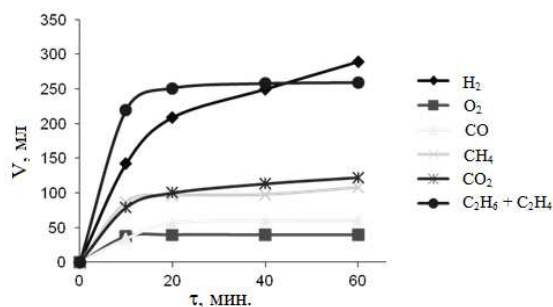


Рис. 3 - Влияние времени проведения процесса паровой конверсии на объемный выход газов

На графике (рис. 2) показана усредненная зависимость состава газообразных продуктов паровой конверсии углеводородов от времени проведения эксперимента. Из представленных зависимостей видно, что в ходе процесса существенно изменяется только содержание водорода в продуктах реакции; в меньшей степени изменяется выход монооксида углерода и углеводородных газов.

График (рис. 3) отражает усредненную зависимость объемного выхода газов от времени проведения паровой конверсии углеводородов. Из него следует, что выход газов в ходе стационарного процесса ( $\tau > 18$  мин) остается постоянным.

При определении кажущегося значения энергии активации для процесса паровой конверсии углеводородов использовался графический метод линеаризации уравнения Аррениуса.

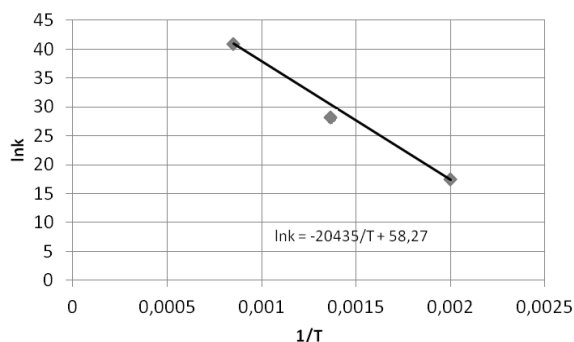


Рис.4 - Графическая зависимость логарифма константы скорости реакции паровой конверсии от обратной температуры

$$E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha = -8,31 \cdot (-20435) \approx 170 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, кажущееся значение энергии активации процесса паровой конверсии углеводородов в исследуемом интервале температур составило  $\sim 170$  кДж/моль.

**Выводы.** В ходе проведенных исследований было установлено влияние температуры, состава высокотемпературного теплоносителя, а также концентрации сырья на состав газообразных продуктов паровой конверсии высокомолекулярных углеводородов, содержащихся в кислом гудроне.

**Список литературы:** 1. Глікін М. А., Шовкопляс Ю. О., Тарасов В. Ю. та ін. Дослідження процесу знесульфурення кислих гудронів. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. - № 17 (188), ч.1. – 2012. – С. 94-98. 2. Гликин М. А., Тарасов В. Ю. Окисление углерода кислородом воздуха в жидком высокотемпературном теплоносителе. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Науковий журнал. - № 5(111), ч.2, – 2007. - С. 149-152. 3. Шовкопляс Ю. О., Тарасов В. Ю. Исследование физико-химических свойств прудовых кислых гудронов. // Материалы VII Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 3-10 июня 2011г., Варна, Болгария, т. 2. –Днепропетровск-Варна, 2011. – С. 505-508. 4. Glikin M. A., Glikina I. M., Tarasov V. Yu. The liquid high-temperature heat-carrier in organic synthesis / Book of abstracts of X Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application", 26-30 September 2006. – L'viv, (Ukraine). – 2006. Part 2. – P. 161-163. 5. Зубцов Е. И., Тарасов В. Ю., Шовкопляс Ю. О. и др. Исследование жидкого высокотемпературного теплоносителя // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. - № 15 (186), ч.2. – 2012. – С. 33-38

Надійшла до редколегії 20.03.2013

УДК 665.761/765

**Паровая конверсия высокомолекулярных углеводородов в расплаве высокотемпературного теплоносителя/ Гликин М. А., Шовкопляс Ю. А.** // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 1 (977). – С. 128-132. – Бібліогр.: 5 назв.

Проведено дослідження парової конверсії високомолекулярних вуглеводнів, що входять до складу кислих гудронів.

**Ключові слова:** гудрон, конверсія, високотемпературний теплоносій.

Researches of steam conversion of high-molecular organic compounds that are included in the acid tar were carried out.

**Keywords:** acid tar, steam conversion, high-temperature heat-carrier.

УДК 666.646 : 532.64 : 620.193.21/8

**Л. С. КОЦ**, н. с, Университет технологии, бизнеса и дизайна, Wismar, Германия;

**О. Ю. ФЕДОРЕНКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;

**Н. Ф. ЛЕСНЫХ**, канд. техн. наук, н.с., Университет технологии, бизнеса и дизайна, Wismar, BRD;

**Л. П. ЩУКИНА**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

**СМАЧИВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ БИОСТОЙКОСТЬ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ**

Предпринята попытка дать количественную оценку взаимосвязи характеристик смачивания керамических поверхностей с устойчивостью их поверхностной структуры и степенью биологической коррозии.

**Ключевые слова:** смачиваемость поверхности, биологическая стойкость, фасадная керамика.

**Введение и постановка задачи исследований.** В практике эксплуатации строительных сооружений зарегистрированы случаи их повреждения в результате биохимических процессов, разрушающих строительные материалы. Микроорганизмы, содержащиеся в водорослях, мхах слиях различного рода в процессе метаболизма выделяют органические кислоты, образующие легкорастворимые комплексные соединения с компонентами силикатов и алюмосиликатов. Последние в результате вымывания и выветривания являются причиной биодеградации строительных конструкций [1]. В отличие от микроскопических грибов воздействие бактерий внешне может не проявляться, однако влияние их на физические свойства и химический состав не менее значительно, что может приводить к развитию биокоррозии [2].

Важное практическое значение для количественной оценки биозаражения и