

При залповом распылении происходит взаимное усиление и слияние при оптимальном взаимодействии составляющих вихрей из отдельных стволов. Масштабы воздействия суммарного вихря повышались в 1,5-2,5 раза по сравнению с арифметической суммой площадей воздействий этих отдельных элементов, составивших единый «многоствольный» вихрь. Повышена дальность функционального воздействия до 53м, т. е. в 4,5 раз по сравнению с распылением из одного ствола, и размер площади равномерного распыления биосорбента до 450 кв. м при залпе из 5-и стволов, расположенных в шахматном порядке. Это в 2,3 раза больше чем сумма отдельных площадей эффективного воздействия при последовательном распылении из 5-ти стволов.

Полученные высокие значения функциональных показателей позволяют уверенно предлагать технологию и многоствольный модуль импульсного распыления биосорбентов для практического использования в виде стационарных, береговых или палубных модулей на кораблях, например, на скоростных аварийно-спасательных катерах или маневренных портовых буксирах. Достигнутая дальность эффективного распыления, позволяет «расстреливать» разливы нефти и нефтепродуктов с кораблей не входя в зону разлива, так как после прохождения любого корабля или судна, особенно скоростного, по нефтяной пленке последняя становится трудно ликвидируемой. Масштаб эффективного распыления позволяет малому количеству кораблей (2-4 на акваторию порта и на прилегающую территорию побережья) надёжно и быстро ликвидировать различные нефтяные разливы, включая крупномасштабные. Для защиты определённого участка морского побережья, находящегося между этими портами целесообразно оснастить этими установками, минимум по 2-3 вспомогательных судна в каждом порту – буксиры, пожарно-спасательные плавсредства.

Удельная, усреднённая стоимость современных технологий ликвидации нефтяной плёнки на одном квадратном метре поверхности моря составляет не менее 40 евро/кв.м. Та же стоимость сбора нефти с песчаного пляжа - не менее 100 евро/кв.м., а стоимость сбора нефти с каменистого берега - до 400 евро/кв.м. Новая технология снижает удельную стоимость ликвидации нефтяной плёнки на воде до 4,3 евро/кв.м, а время ликвидации разлива и время подготовки к работе сокращает до 20 раз и до 50 раз соответственно. Разница в сроках и стоимости работ объясняется тем, что новая технология практически полностью исключает наиболее трудоёмкие и опасные операции: прохождения аварийно-спасательного корабля по плёнке разлива нефти и ручное разбрасывание биосорбента с борта корабля, сбор адсорбента, насыщенного нефтью, с поверхности воды его размещение на корабле, транспортировка к берегу, выгрузка и утилизация на берегу собранного сорбента с впитанной нефтью. Кроме того исключение этих опасных операций позволяет примерно на порядок сократить время пребывания корабля и людей в токсически опасной зоне разлива нефти.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бровченко И.А. Численное моделирование распространения нефтепродуктов в прибрежных зонах морей и внутренних водоёмах, Диссертация, Киев-2005.
2. Мазилин О.М. Оценка небезопасности загрязнения важными нефтепродуктами донной и береговой части акватории Крымского пивострова в результате перевезення нефтепродуктов морскими судами. /: Материали 11-й Всеукраїнської наук. –практ. конф. «Организация управления в надзвичайних ситуаціях». Київ: ІДУЦЗ УЦЗУ, 2009. – 385с.
3. Щербак М.В. Оснащення військових частин імпульсною технікою для ліквідації наслідків екологічних катастроф. // Екологія і ресурси.- Віп.19.- Київ-2008.- С.73-79.
- 4.Щербак М.В., Захматов В.Д., Ковалёв С.О., Гайдей В.В. Новые технологии локализации разливов нефти в море.// Нафтова і газова промисловість, №6(242), 2008, С.55-57.

УДК 661.872.23-13

**Василенко І.А. , Олейников В.Г. (Україна, Дніпропетровськ)**

#### **УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З ОДЕРЖАННЯМ ЦІЛЬОВОГО ПРОДУКТУ**

##### **Загальна характеристика проблеми та її актуальність**

Основними галузями спеціалізації Дніпропетровської області є: чорна металургія і машинобудування (і насамперед важке), а також хімія і електроенергетика. Область є провідним виробником в Україні марганцевої (100%) і залізної руди ( до 90%), дає до 2/3 сталевих труб і до 70% прокату від загальноукраїнського рівня. Таким чином, регіон є основною металургійною й машинобудівною базою України.

На металургійних і машинобудівних підприємствах утворюються великі кількості залізовмісних стічних вод у вигляді відпрацьованих травільних розчинів, які практично не використовуються й не переробляються [2]. Такими підприємствами Дніпропетровщини є: ВАТ Інтерпайп Нижньодніпровський трубопрокатний завод, ВАТ Дніпропетровський металургійний завод ім. Петровського, ВАТ Дніпропетровський завод важкого машинобудування, ВАТ Дніпропетровський агрегатний завод, ТОВ Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф. Є. Дзержинського, ВАТ Криворозжормаш, Вольногірський гірничо-металургійний комбінат філія ЗАТ Кримський ТИТАН, ВАТ Новомосковський трубний завод, ТОВ ЮжСтанкоМаш, ВАТ Верхньодніпровський

машинобудівний завод, ТОВ Техномаш, ВАТ Нікопольський Південотрубний завод (НПТЗ) та багато інших підприємств.

Але в той же час такі відходи є чистою залізовмісною сировиною для одержання залізоокисних пігментів [3].

Залізоокисні пігменти являють собою високодисперсні неорганічні речовини, що мають колір від жовтого до чорного. Найбільшими областями застосування пігментів є: лакофарбові матеріали, фарбування будівельних матеріалів, полімерів, виробництво кераміки, каталізаторів і магнітоносіїв [1].

Світове споживання їх постійно зростає і уже досягло більш 1,1 мільйону тонн у рік. Вітчизняна промисловість виробляє ці пігменти в недостатньому для потреб країни кількості й тільки другого й третього сортів, що обумовлене недовілками існуючих технологій і недовілками вихідної сировини. Найбільш затребуваним є жовтий залізоокисний пігмент. Цей пігмент не тільки широко використовується у промисловості, але й може служити вихідною сировиною для одержання червоного та чорного залізоокисного пігменту.

Тому метою роботи є розробка простого й економічного способу переробки відпрацьованих травильних розчинів з одержанням високоякісних жовтих залізоокисних пігментів (гетиту).

**Результати дослідів та їх обговорення**

В таблиці 1 наведено порівняльний аналіз промислового та запропонованого методу одержання пігментів. Обидва методи складаються з двох стадій: стадії одержання затравочних кристалів та стадії росту часток пігменту.

**Таблиця 1 – Порівняльний аналіз промислового та запропонованого методу одержання пігментів**

Промисловий метод (Метод Мартіна)	Запропонований метод
I стадія. Одержання затравочних кристалів:	
$5\text{FeSO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{FeO}(\text{OH}) + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4$ ( $\tau = 50 \text{ хв}, t = 60^\circ\text{C}, \text{FeSO}_4:\text{NH}_4\text{OH} = 5:1$ )	$2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\tau = 120 \text{ хв}, t = 100^\circ\text{C}$ )
II стадія. Ріст часток пігменту:	
$4\text{FeSO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{FeOOH} + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\tau = 30 \text{ год}, t = 80^\circ\text{C}, \text{FeSO}_4:\text{NH}_4\text{OH} = 5:9$ )	$4\text{FeSO}_4 + 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{FeOOH} + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{CO}_2$ ( $\tau = 6 \text{ год}, t = 100^\circ\text{C}, \text{FeSO}_4:(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1:1$ )



Рис. 1. Зміна рН реакційного середовища в процесі одержання затравочних кристалів жовтого залізоокисного пігменту

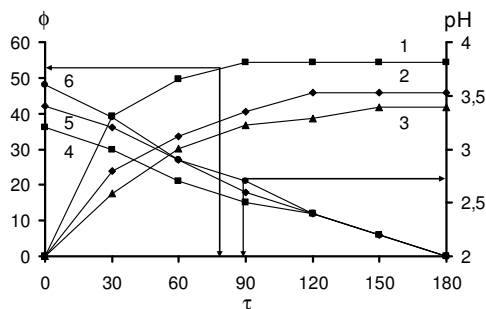


Рис.2. Залежність ступеня вилучення іонів заліза (φ, %) з розчину заліза(II) сульфату та рН від часу перебігу гідролізу (τ, хв) за різних вихідних концентрацій солі заліза (C, г/дм<sup>3</sup>): 1 – 50; 2 – 80; 3 – 120; 4 – 120; 5 – 80; 6 – 50; T = 100 °C

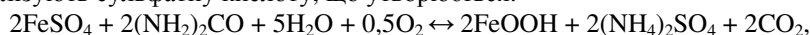
Одержання затравочних кристалів, у промисловому методі, супроводжується зміною рН реакційного середовища на чотири одиниці, що призводить до перебігу паралельних реакцій та утворення нецільового продукту (рис. 1). У запропонованому методі, для одержання затравочних кристалів, застосовано метод термічного гідролізу розчину заліза сульфату(II) з його попереднім окисненням киснем повітря. При цьому значення рН реакційного середовища змінюється не значно, що дозволяє уникнути локальних пересичень в системі та одержати пігмент однорідного складу.

Дослідами доведено, що методом термічного гідролізу не можливо досягти високого ступеня перетворення солей заліза в гетит за рахунок вивільнення сірчаної кислоти, що гальмує процес утворення твердої фази (рис. 2).

Тому на другій стадії синтезу пігменту, стадії росту пігментних часток, необхідно застосовувати лужний агент для стабілізації рН розчину на рівні, оптимальному для підвищення ступеню вилучення іонів заліза з розчину та одержання пігменту чистого кольору. Вибір карбаміду обумовлений тим, що карбамід рівномірно розподіляється в реакційній суміші, повільно гідролізуючи з утворенням іонів амонію.

Розрахунки матеріального балансу реагуючих компонентів під час гідролізу солей заліза і карбаміду показали, що іони амонію, які утворюються під час гідролізу карбаміду кількісно

за стехіометрією нейтралізують сульфатну кислоту, що утворюється:



Сучасна тенденція спрямована на пошук нових шляхів поліпшення властивостей уже відомих продуктів методами їх модифікування. Проведені раніше дослідження другими авторами по модифікуванню оксидів металів карбамідоформальдегідними полімерами показали доцільність та перспективність такого методу [4-7].

Тому було запропоновано модифікувати одержані осади заліза(III) гідроксиду карбамідоформальдегідними полімерами (КФП) у водному середовищі. Слід зазначити, що рН осадження полімеру співпадає з рН осадження гетиту і таким чином не потребує проведення додаткових операцій.

В ході експерименту було вивчено кінетичних і технологічних особливостей взаємодії карбаміду й формальдегіду в присутності солей заліза в кислому середовищі.

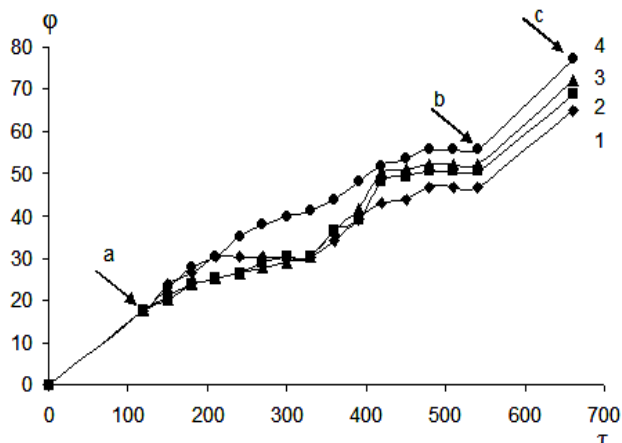


Рис. 3. Залежність ступеня витягу іонів заліза ( $\phi$ , %) з розчину заліза(II) сульфату від часу перебігу процесу утворення пігменту ( $\tau$ , хв) за різних швидкостей подачі карбаміду ( $w_k$ , г/дм<sup>3</sup> розчину у годину) у реакційну суміш: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 10;  $C_{\text{Fe}} = 120$  г/дм<sup>3</sup>;  $n_{\text{ф}} : n_{\text{к}} = 1,5$ ; рН = 3;  $T = 100$  °С; КФП = 20 %; оа – стадія гідролізу; аб – стадія зростання пігментних частинок у присутності карбаміду; вc – осадження КФП

Внаслідок цього отриманий осад мав частинки темного кольору та був непридатний у якості жовтого пігменту. Відрізок вc демонструє процес осадження КФП і його вплив на ступінь витягу іонів заліза з розчину. На стадії спільного осадження КФП із гідроксидами заліза, іони заліза переходять у тверду фазу за рахунок карбаміду, який входить до складу КФП.

Кінцеві продукти осадження являють собою дрібнодисперсні порошки різних відтінків (від світло жовтого до жовтогарячого), які близькі за дисперсністю та кольором до промислового зразка жовтого залізооксидного пігменту. Синтезовані зразки включають в себе як заліза(III) гідроксид ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ), так і поліметиленсечовину, які мають певний структурний зв'язок між собою, про що свідчать порівняльні рентгенограми, спектрограми і термограми. Відтак встановлено, що під час осадження гетиту і карбамідоформальдегідного полімеру утворюється композиційний матеріал, в якому полімерна і неорганічна фази структурно пов'язані між собою, що може надавати їм нові властивості.

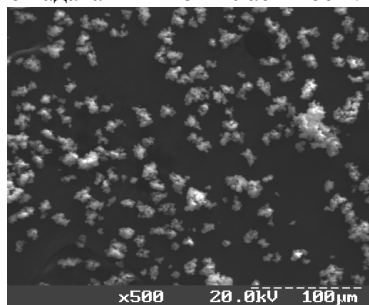


Рис. 4. Мікрофотографія зразку модифікованого гетиту

Результати випробування синтезованого пігменту у виробництві лакофарбового матеріалу показали, що лакофарбове покриття з використанням отриманого зразка має значно більшу твердість (у 2-3 рази), що є позитивною характеристикою зносостійких властивостей отриманого зразка.

Проаналізувавши декоративні властивості покриття, а саме блиск, було встановлено, що отримані зразки можуть бути використані для виготовлення матових покриттів без застосування спеціальних технологій.

За результатами дослідження була розроблена технологічна схема виробництва жовтого залізооксидного пігменту із відпрацьованих травильних розчинів. Основними стадіями одержання пігменту, є наступні:

На рис. 3 представлена залежність ступеня вилучення іонів заліза з розчину заліза(II) сульфату від часу перебігу процесу утворення пігменту на всіх його стадіях за різних швидкостей подачі карбаміду ( $w_k$ ) у реакційну суміш із урахуванням усіх здійснених раніше досліджень.

Відрізок оа на рис. 1 показує ступінь вилучення іонів заліза з розчину під час гідролізу заліза(III) сульфату за температури 100 °С. Відрізок аб показує зміну концентрації твердої фази під час росту частинок пігменту в присутності карбаміду. Швидкість подачі карбаміду 1-10 г/дм<sup>3</sup> у годину утримує рН розчину в діапазоні 2,5-3,0, а отримані за цих швидкостей подачі карбаміду зразки відрізнялися монодисперсністю, а за візуальної ідентифікації відповідали промисловим зразкам жовтих залізооксидних пігментів марок Ж-0 або Ж-1. За швидкості подачі карбаміду вище 10 г/дм<sup>3</sup> у годину спостерігалось різке підвищення величини рН до 5,0-6,0.

При одержанні пігментів дуже важливо щоб вони мали певний набір специфічних пігментних характеристик. Тому були здійснені дослідження по вивченню фізико-хімічних характеристик отриманих зразків і їх порівняння із промисловими аналогами. На основі здійснених досліджень були визначені кращі зразки з кількістю модифікатора від 5 до 25 %.

Характер морфології синтезованого гідроксиду заліза досліджували методом електронної мікроскопії (рис. 4).

Результати досліджень свідчать, що характер морфології вихідного гідроксиду заліза зберігається. Кристали пігменту мають голчасту структуру з розмірами часток 250-300 нм, неприступними у виробництві пігментів з насиченим кольором.

1. Окиснення киснем повітря й термічний гідроліз заліза сульфату.
2. Осадження й ріст часток заліза гідроксиду в присутності карбаміду.
3. Осадження полімеру на частинки пігменту в водному середовищі.
4. Фільтрування, промивання, сушіння та подрібнення осаду.
6. Одержання супутнього продукту – гранульованого сульфату амонію.

#### Висновки

Внаслідок виконання даної роботи вирішено важливе науково-практичне завдання, яке полягає у розробленні нового технологічного процесу виробництва модифікованого, карбамідоформальдегідними полімерами, жовтого залізооксидного пігменту (гетиту) з відпрацьованих травильних розчинів металургії та машинобудівної промисловості.

Запропонована технологія має ряд переваг:

1. Можливість використання у якості вихідної сировини відпрацьованих травильних розчинів.
2. Одержання затравочних кристалів безреагентним методом, який дозволяє одержати більш чистий продукт.
3. Осадження й ріст часток пігменту в присутності карбаміду. Застосування карбаміду сприяє не тільки одержанню більш якісного продукту, але й дозволить зменшити пожежо- і вибухонебезпечність виробництва.
4. Можливість одержання супутнього продукту – гранульованого сульфату амонію, який застосовують у якості добрива.
5. Скорочення часу одержання пігменту, у порівнянні з існуючими технологіями.
6. Одержання пігменту, який значно покращує властивості лакофарбового покриття.
7. Установа по виробництву пігменту може знаходитись на території металургійного заводу та створити замкнутий цикл.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. – М.: Металлургия, 1986. – 202 с.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
3. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – М.: Химия, 1974. – 656 с.
4. Мельников Б. И., Перехрест О. А., Демидов Д. В., Мачула С. Л. Изучение условий совместного осаждения гидроксидов металлов с мочевиноформальдегидными полимерами // Химическая промышленность Украины, 2000. – № 3. – с. 80-83.
5. Евтушенко А. А., Мельников Б. И., Перехрест О. А. Извлечение тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств с продуктами конденсации мочевины и формальдегида // Вопросы химии и химической технологии, 1998. – № 2. – с. 54-56.
6. Евтушенко А. А., Мельников Б. И., Перехрест О. А., Овчаров В. И., Охтина О. В. Извлечение ионов цинка из растворов при помощи мочевиноформальдегидных олигомеров и перспективы дальнейшей утилизации полученных полупродуктов // Интегрированные технологии и энергосбережение, 2002. – № 1. – с. 67-73.
7. Мельников Б. И., Савченко М. О., Шувалов В. А. Исследование возможности модифицирования диоксида кремния карбамидоформальдегидными олигомерами // Вопросы химии и химической технологии, 2006. – № 1.