

8. Вяхирев, В. Н. Облегчающая добавка к тампонажным растворам [Текст] / В. Н. Вяхирев, В. В. Ипполитов, А. А. Фролов и др. // Газовая промышленность. — 1997. — № 6. — С. 21–24.
9. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг. — М.: Мир, 1984. — 320 с.
10. Данюшевский, В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов [Текст] / В. С. Данюшевский. — М.: Недра, 1978. — 293 с.
11. Булатов, А. И. Газопроявление в скважинах и борьба с ним [Текст] / А. И. Булатов и др. — М.: Недра, 1969. — 278 с.
12. Гасан-Заде, Н. А. К вопросу нарушения сплошности цементного камня [Текст] / Н. А. Гасан-Заде, М. Х. Агаев // Известия ВУЗов. Серия Нефть и газ. — 1973. — № 3. — С. 30–33.
13. Sudong, H. Properties and application of high toughness oil-well cementing material [Text] / H. Sudong // Journal of the Chinese Ceramic Society. — 2007. — № 6. — P. 786–790.
14. Волконский, Б. В. Технологические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов [Текст] / Б. В. Волконский, С. Д. Макашев, Н. П. Штейгер. — Л.: Литература по строительству, 1972. — 304 с.
15. Vdovina, E. V. Study of heat and mass transfer during firing of ceramic materials [Text] / E. V. Vdovina, E. S. Abdrakhimova // Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal. — 2007 — Vol. 14, № 5. — P. 110–112.
16. Сокольников, В. Ю. Використання термооброблених відвальних порід вугледобування у виробництві цементу [Текст] / В. Ю. Сокольников, В. В. Токарчук, В. А. Свідерський // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2015. — № 6/4(26). — С. 55–58. doi:10.15587/2312-8372.2015.56243
17. Дворкин, Л. Й. Метаколін в будівельних розчинах і бетонах [Текст]: монографія / Л. Й. Дворкин, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян. — К.: КНУБіА, 2007. — 216 с.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ СИЛИКАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТОВ И ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Изучено влияние природных и термообработанных силикатосодержащих пород на свойства цементов. Установлено, что термообработанные глины позитивно влияют на прочность цементов и тампонажных растворов на их основе. Определено, что облегченные тампонажные растворы с добавкой термообработанной глиняной породы соответствуют требованиям к таким материалам и отличаются повышенной прочностью в поздние сроки твердения.

**Ключевые слова:** цемент, облегчающие добавки, тампонажный раствор, водоотделение, прочность.

**Мазурок Павло Степанович**, інженер, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.  
**Буюн Маргарита Володимирівна**, аспірант, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.  
**Токарчук Володимир Володимирович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua.  
**Свідерський Валентин Анатолійович**, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.

**Мазурок Павел Степанович**, инженер, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Буюн Маргарита Владимировна**, аспирант, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Токарчук Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Свідерський Валентин Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Mazurok Pavel**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine.

**Buyun Margo**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine.

**Tokarchuk Volodymyr**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine,

e-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua.

**Sviderskiy Valentin**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine

УДК 661.882.22-14.046.41+504.064.36  
 DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65542

**Гелеш А. Б.,  
 Яворський В. Т.**

## МОНІТОРИНГ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ПЕЧЕЙ ПРОЖАРЮВАННЯ ПАСТИ МЕТАТИТАНОВОЇ КИСЛОТИ

Проведено моніторинг газових викидів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти. Встановлено, що існуюча система очищення газових викидів є енерговитратною і малоефективною, не має перспектив для модернізації. Визначено, що вміст забруднюючих речовин у викидних газах перевищує встановлені норми. Запропоновано нові технічні рішення та ефективний основний апарат, які можуть слугувати підґрунтям для створення систем очищення газових викидів і рекуперації теплоти.

**Ключові слова:** очищення газових викидів, пігментний титану(IV) оксид, рекуперація теплоти.

### 1. Вступ

В Україні зосереджено ~ 20 % світових запасів титанових руд, частка нашої країни у світовому виробництві

сполук Титану становить: ільменітового концентрату — 11,5 %; пігментного титану(IV) оксиду (TiO<sub>2</sub>) — 3,0 %; титанової губки — 5,0 % [1, 2]. Одним з найперспективніших титановмісних продуктів є пігментний TiO<sub>2</sub>.

У загальносвітових масштабах спостерігається чітка тенденція до зростання попиту на нього [3, 4]. Це зумовлено тим, що зазначений продукт володіє цінними специфічними споживчими властивостями і тому має широке застосування у багатьох виробництвах. Основними споживачами цього продукту є такі виробництва, %: лако-фарбові — 62, пластмасові — 26, паперово-целюлозні — 7 та гумово-технічні — 3.

В Україні функціонує два підприємства з виробництва  $TiO_2$  сульфатним методом — «Кримський титан» і «Сумихімпром». Сумарна потужність обох підприємств становить 160 тис. т, (~50 % загальної потужності виробництв Східної Європи, та пострадянських країн) [1]. Лідером виробництва є ПрАТ «Кримський титан», який контролює ~2 % світового виробництва, виробнича потужність підприємства становить 120 тис. т в рік [5]. Підприємство випускає конкурентноздатний, високоякісний пігментний  $TiO_2$ , якість якого відповідає світовим стандартам, тому більше 90 % продукції експортують у 53 країни світу. Головним недоліком існуючих виробництв  $TiO_2$  є енергоємність і екологічна недосконалість.

Відтак Україна має значний потенціал у розвитку титанової галузі, а існуючі підприємства потребують розроблення нових енергоефективних технологій із залученням утворених викидів у виробничу сферу.

Тому дослідження, спрямовані на розроблення ефективних технологій знешкодження викидів та рекуперації енергії у виробництві пігментного  $TiO_2$  є актуальними та мають важливе практичне значення.

## 2. Аналіз джерел інформації та постановка проблеми

У промисловості застосовують два методи виробництва  $TiO_2$ : сульфатний і хлоридний. У нашій країні, зокрема на ПрАТ «Кримський титан», використовують сульфатний метод. Середні норми витрат на виробництво 1 т пігментного  $TiO_2$  становлять, т: ільменітового концентрату (42 %  $TiO_2$ ) — 3,1; моногідрату сульфатної кислоти — 4...4,5 та залізної стружки — 0,24 відповідно [2, 5]. Відтак утворюється значна кількість супутніх продуктів та відходів виробництва. Так, згідно офіційних даних [6], ПрАТ «Кримський титан» у 2012 році викинув в атмосферу 13666,0 т забруднюючих речовин, що становить 42 % загального викиду АР Крим, а невеличке місто Армянськ (25 тис. мешканців), в якому розташоване підприємство, входить в трійку міст України з найзабрудненішим повітрям, обсяги викидів забруднюючих речовин у розрахунку на 1 особу — 550,4 кг/рік.

У роботі [7] наведено результати аналізу газових викидів виробництва  $TiO_2$  на ПАТ «Сумихімпром». Встановлено, що головні газові викиди утворюються на стадіях: сушіння та розмелювання ільменіту, прожарювання пасти метатитанової кислоти (ПМК), розмелювання  $TiO_2$ . Зокрема, на стадії прожарювання ПМК, у результаті згорання природного газу відбувається випаровування води та розклад сульфатів з утворенням гарячих (375–400 °С), багатокомпонентних газових викидів, головними складовими яких є: пил  $TiO_2$ , водяна пара та сполуки Сірки: сірки(IV) оксид ( $SO_2$ ) та сульфатна кислота ( $H_2SO_4$ ). Тому, в технологічному процесі передбачено мокру газоочисну установку, яка складається із сатуратора, скрубера Вентурі, аміачно-

го скрубера та димових насосів. Існуюча система очищення є багатостадійною та малоефективною, ступінь очищення за сполуками Сірки становить ~78 %, що забезпечує концентрацію  $SO_2$  та  $H_2SO_4$  в очищеному газі відповідно  $\leq 3000$  та  $300 \text{ мг/м}^3$ . Такий вміст забруднюючих речовин значно перевищує європейські норми граничнодопустимих викидів (ГДВ) для стаціонарних спалювальних установок, який для сполук Сірки, в перерахунку на  $SO_2$ , становить  $200 \text{ мг/нм}^3$  [8]. Крім того, встановлено, що газоочисне обладнання працює нестабільно, із значними втратами  $TiO_2$ , що зумовлено заростанням контактної пристрою в аміачному скрубери. Автори роботи [7] рекомендують замінити це обладнання на апарат із провальними тарілками великих отворів (ПТВО), в якому проводити сумісне вловлення пилу  $TiO_2$  та хемосорбцію кислих газів ( $SO_2$ ,  $H_2SO_4$ ) аміачною водою.

У роботі [9] показано, що ефективність очищення газу від пилу  $TiO_2$  на ПАТ «Сумихімпром», у вищезазначеній промисловій установці, не перевищує 92 %, що не відповідає регламентованій ефективності роботи — 95 %. Таку невідповідність дослідники пояснили високою дисперсністю пилу та його фізичними властивостями. Для ефективної роботи пилоочисного обладнання необхідно підбирати обладнання, яке відповідатиме фізико-механічним властивостям та дисперсному складу пилу. Тому, було проведено паспортизацію пилу виробництва. Встановлено, що переважаюча більшість частинки пилу печей прожарювання ПМК має розмір 0,2–0,4 мкм, тобто пил є дрібнодисперсним, а його крайовий кут змочування  $\theta = 36^\circ$ .

Результати вищенаведених досліджень є важливими для вдосконалення існуючих і розроблення нових газоочисних установок, проте виникають певні застереження, щодо ефективності роботи запропонованого апарату ПТВО, зокрема, в апараті у результаті безпосереднього контакту між газом і водою очищення супроводжується теплообміном. Відтак, залежно від значень температури викидних газів та вмісту водяної пари, процес уловлення може супроводжуватись випаровуванням чи конденсацією водяної пари, тобто різкими змінами об'ємної швидкості газу, а, як відомо, тарілчасті апарати стійко і ефективно працюють лише у вузькому діапазоні швидкостей газу. Вловлення пилу  $TiO_2$  підлужненими розчинами призведе до утворення в'язкої гідратованої пульпи, яка важко відділяється, а тому виникають значні труднощі з її поверненням у процес. У наведених результатах досліджень відсутні дані про вміст у викидних газах інших шкідливих компонентів ( $NO_x$ , СО тощо) та про теплове забруднення довкілля, яке спричиняють викидні гази. Головною метою цих досліджень було очищення пилових викидів, тоді як сучасні європейські санітарні та екологічні стандарти є не лише жорсткіші, але й зорієнтовані на використання принципів інтегрованого підходу, який унеможливує переміщення забруднення з одного виду середовища до іншого, а забезпечує захист довкілля як цілісної системи. Крім того, дослідження проводили з використанням викидів ПАТ «Сумихімпром», технологія якого загалом подібна до ПрАТ «Кримський титан», проте продуктивність виробництва в 2–3 рази менша, відтак має свої особливості.

Враховуючи вищезазначене, з метою створення технологій комплексної утилізації відходів виробництва пігментного титану(IV) оксиду на ПрАТ «Кримський титан», було проведено детальний моніторинг газових

викидів стадій розкладу ільменіту [10] та одержання червоного ферумоксидного пігмента [11]. Результати моніторингу послужили підґрунтям для розроблення теоретичних засад технологій очищення викидних газів від сполук Сірки [12, 13] та пилу [14], вибору масообмінного апарата, ефективність якого підтверджено експериментально [15]. Відтак закономірним продовженням цих досліджень є моніторинг викидів стадії прожарювання пасти метатитанової кислоти.

### 3. Об'єкт, мета і задачі дослідження

Об'єктом дослідження є газові викиди стадії прожарювання пасти метатитанової кислоти у виробництві пігментного титану(IV) оксиду.

Мета роботи полягала в проведенні детального моніторингу газових викидів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти та розробленні технологічної концепції організації очищення цих газів та рекуперації енергії.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- системно дослідити та проаналізувати існуючу схему очищення газових викидів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти;
- визначити значення шкідливих факторів виробництва, виокремити забруднювачі, концентрації яких перевищують встановлені норми;
- розробити концептуальні засади технології очищення відхідних газів печей прожарювання ПМК.

### 4. Методики проведення експериментів, аналізів та розрахунків

**4.1. Методики експериментів.** Дослідження проводили у промислових умовах виробництва пігментного  $TiO_2$  у цеху «Титан-2». Пічна дільниця складається з чотирьох печей прожарювання ПМК, продуктивність кожної — 967,66 кг  $TiO_2$ /год. У процесі прожарювання утворюються значні обсяги відхідних гарячих газів, які містять продукти згоряння палива та термічного розкладу ПМК. Крім того, з ними виносяться значна кількість пилу  $TiO_2$ , що призводить до втрати готового продукту. Тому, у виробництві передбачено двохстадійне мокре очищення відхідних газів, яке здійснюють в двох послідовних апаратах: у пустотілому форсуноковому та в абсорбері з кільцевою тарілкою (АКТ). Для зрошення апаратів використовують технологічну воду. Після АКТ гази викидають в атмосферу.

Відбір проб здійснювали почергово з різних печей, точки відбору знаходились перед системою очищення, після першої та другої стадій. Значення параметрів процесу (температура, витрата газу) визначали за допомогою КВП, які були розташовані в робочих зонах технологічного обладнання. Температуру визначали за допомогою самопишучого багатоканального потенціометра КСП-4, кумутованого із термопарами, розташованими в робочих зонах апаратів. Також для вимірювання температури використовували термопару ХК з вторинним приладом (мілівольтметр типу М1105). Обсяг газових викидів визначали на основі вимірювання швидкості газового потоку з подальшими аналітичними розрахунками та з урахуванням температури газів на момент проведення замірів. Вимірювання швидкості газів здійснювали із застосуванням трубки Піто з числовим дифманометром. Результати вимірювань параметрів перевіряли за

допомогою матеріальних і теплових розрахунків. Співставлення результатів, одержаних різними методами та теоретично розрахованих, показали добру збіжність.

**4.2. Методики аналізів.** Відбір газу здійснювали за допомогою газового пробовідбірника «Тайфун Р20-20-2-2», який дає змогу регулювати та стабілізувати швидкість відбору газових проб. Аналіз газової фази на запиленість здійснювали методом «внутрішньої фільтрації», зважуючи фільтраційний пристрій до і після досліду.

Для визначення концентрації  $H_2SO_4$  досліджуваній газ послідовно просмоктували через газовідбірну трубку, заповнену гігроскопічною або скляною ватою для вловлювання туману та через холодильник, де відбувалась конденсація водяної пари та сульфатної кислоти. Вміст туману і пари сульфатної кислоти визначали титруванням 0,1N розчином натрію гідроксиду.

Вміст водяної пари визначали гравіметрично, внаслідок її поглинання сорбентом (зневодним за температури 200 °С кальцію хлоридом), поміщеним у скляну трубку. Для контролю проскоку вологи через шар  $CaCl_2$  на виході з поглинальної трубки поміщали шар безводного купруму(II) сульфату (за найменших слідів вологи цей шар набуває характерного блакитного кольору).

Вимірювання вмісту  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$  здійснювали за стандартними методиками (ТУ 4321-141-00174220-97), із застосуванням індикаторних трубок та аспірагора МГ-5. Результати експериментальних вимірювань приводили до нормальних умов.

**4.3. Методики розрахунків.** На підставі експериментальних отриманих результатів здійснювали розрахунок ступенів вловлення за відповідним компонентом ( $X_i$ , %):

$$X_i = \frac{G_i^0 - G_i^1}{G_i^0} \cdot 100, \quad (1)$$

де  $G_{SO_2}^0$ ,  $G_{SO_2}^1$  — масова витрата  $i$ -го компонента газової суміші відповідно на вході і виході досліджуваного апарата чи всієї газоочисної системи, кг/с.

Також розраховували необхідний нормативний ступінь очищення, досягнення якого гарантує, що концентрація шкідливих компонентів не перевищуватиме ГДВ:

$$X_i^{\text{норм.}} = \frac{C_{\text{max}}^0 - \text{ГДВ}}{C_{\text{max}}^0} \cdot 100, \quad (2)$$

де  $C_{\text{max}}^0$  — максимальна концентрація компонента на вході в газоочисну систему, г/м<sup>3</sup>.

Аналіз отриманих експериментальних результатів виконували із застосуванням програми Microsoft Office Excel 2010, зокрема визначали максимальне, мінімальне та середнє значення компоненту в експериментальному масиві результатів. Враховуючи те, що у вибірку увійшли результати вимірювань з чотирьох печей дільниці і для кожного показника одержано не менше 20 значень, можна стверджувати, що вибірка є достатньо репрезентативною, а одержані результати — достовірними.

### 5. Результати моніторингу газових викидів печей прожарювання ПМК

Попередніми дослідженнями [7, 9] було встановлено, що в процесі прожарювання ПМК утворюється значна

кількість відхідних газів забруднених пилом  $TiO_2$  та сполуками Сірки. Водночас недостатньо вивчені динаміка газових викидів, їхній склад, температура та вологовміст. Ці дані є абсолютно необхідними для вдосконалення існуючої системи очищення чи проектування іншої.

Результати моніторингу оброблено і подано в табл. 1–3. У них відображено верхню (max) і нижню (min) межі зміни показників та середнє значення досліджуваного показника.

Скориставшись результатами експериментальних досліджень (табл. 1), обчислили втрати теплової енергії з викидними газами печей прожарювання ПМК. Тепло-ту розраховували як адитивну величину за формулою:

$$Q^0 = G_{с.г.}^0 \cdot (C_{с.г.}^0 \cdot t_{сеп}^0 + x^0 \cdot i_{п}^0) = \frac{M_{с.г.}}{22,4} \cdot V_{г.}^0 \cdot (C_{с.г.}^0 \cdot t_{сеп}^0 + x^0 \cdot i_{п}^0) = \frac{M_{с.г.}}{22,4} \cdot \left(1 - \frac{\omega_{п}^0}{100}\right) \cdot V_{г.}^0 \cdot (C_{с.г.}^0 \cdot t_{сеп}^0 + x^0 \cdot i_{п}^0), \quad (3)$$

де  $G_{с.г.}^0$ ,  $V_{г.}^0$  — витрати сухого газу на виході з печі відповідно масова та об'ємна, кг/с та м<sup>3</sup>/с;  $V_{г.}^0$  — об'ємна витрата вологого газу, м<sup>3</sup>/с;  $C_{с.г.}^0$  — теплоємність сухого газу, кДж/(кг·К);  $i_{п}^0$  — ентальпія водяної пари, кДж/кг;  $t_{сеп}^0$  — середня температура газу, °С;  $x^0$  — вологовміст газу на виході з печі, кг/кг;  $M_{с.г.}$  — молярна маса сухого газу, г/моль;  $\omega_{п}^0$  — вміст водяної пари у викидному газі, % об.

Ентальпію перегрітої пари розраховували за формулою:

$$i_{п}^0 = r_0 + C_{п}^0 \cdot t_{сеп}^0 = 2500,8 + 2,041 \cdot 363,3 = 3242,3 \text{ кДж/кг}, \quad (4)$$

де  $r_0$  — ентальпія водяної пари за  $t = 0$  °С,  $r_0 = 2500,8$  кДж/кг;  $C_{п}^0$  — питома теплоємність перегрітої водяної пари, за 363,3 °С рівна 2,041 кДж/(кг·К).

Таблиця 1

Характеристика газових викидів стадії прожарювання ПМК (одна піч)

№ з/п	Значення показника	Показники газових викидів								
		Прожарювання метатитанової кислоти			Після I-ї стадії очищення		Після II-ї стадії очищення			
		Витрата	Вміст H <sub>2</sub> O	Температура	Витрата	Вміст H <sub>2</sub> O	Витрата	Вміст H <sub>2</sub> O	Температура	
		нм <sup>3</sup> /с	% об	°С	нм <sup>3</sup> /с	% об	нм <sup>3</sup> /с	% об	°С	
1	min	7,73	8,56	340,0	8,79	13,05	8,80	14,01	60,0	
2	max	12,00	13,58	385,0	12,36	20,78	12,50	25,60	70,0	
3	середнє	9,41	11,51	363,3	10,12	18,11	10,26	21,57	64,0	

Молярну масу і теплоємність сухого газу розраховували як адитивні величини, відповідно  $M_{г.} = 29,0$  г/моль та  $C_{г.}^0 = 1,054$  кДж/(кг·К).

Вологовміст газу обчислили за формулою:

$$x^0 = \frac{\omega_{п}^0 \cdot M_{H_2O}}{(100 - \omega_{п}^0) \cdot M_{с.г.}} = \frac{11,51 \cdot 18}{(100 - 11,51) \cdot 29} = 0,0807 \text{ кг/кг}, \quad (5)$$

де  $M_{H_2O}$  — молярна маса води,  $M_{H_2O} = 18$  г/моль.

Підставивши одержані значення в формулу (3), одержали:

$$Q^0 = \frac{29}{22,4} \cdot 9,41 \cdot \left(1 - \frac{11,51}{100}\right) \times (1,054 \cdot 363,3 + 0,0807 \cdot 3242,3) = 4128 + 2821 = 6949 \text{ кДж/с}.$$

Враховуючи те, що в цеху чотири печі, сумарні тепловтрати становитимуть:

$$Q_{\Sigma}^0 = 4 \cdot 6949 = 27795 \text{ кДж/с} = 27,8 \text{ МВт},$$

або в перерахунку на тону продукції:

$$\frac{6949 \cdot 3600}{967,66} = 25852,5 \text{ МДж/т}.$$

Процеси очищення викидних газів супроводжуються теплообміном. Залежно від значень парціального тиску водяної пари у гарячому газі та температури води, їх контакт супроводжується конденсацією водяної пари чи випаровуванням води. У випадку, коли температура газу вища від температури води, можливі два режими теплообміну: відповідно конденсаційне або випарне охолодження газу. Проаналізувавши результати табл. 1, видно, що в процесі очищення викидних газів їхній об'єм і вологовміст збільшуються. Так, після першої стадії очищення середній об'єм газів зріс на 0,71 нм<sup>3</sup>/с, а вологовміст — на 6,6 % об. На другій стадії приріст не такий значний. Відтак, загалом, процес очищення газу на двох стадіях відбувається в режимі випарного охолодження.

Максимальна температура в апараті мокрого очищення визначається температурою мокрого термометра ( $t_m$ ). Це температура, за якої вода перестає нагріватись ( $t_m = \text{const}$ ) і буде лише випаровуватись, а теплота, яку газ передає воді, буде повертатись до нього з утвореною водяною парою, тобто процес проходитиме за постійної ентальпії газу. Знехтувавши втратами в доквілля, температуру мокрого термометра розраховували за формулою:

$$C_{с.г.}^M \cdot t_m + x^M \cdot i_{п}^M = C_{с.г.}^0 \cdot t_{сеп}^0 + x^0 \cdot i_{п}^0 + (x^M - x^0) \cdot C_{H_2O} \cdot t_m, \quad (5)$$

де  $C_{г.}^M$ ,  $C_{H_2O}$  — теплоємність сухого газу та води за температури  $t_m$ , кДж/(кг·К);  $i_{п}^M$  — ентальпія водяної пари за температури  $t_m$ , кДж/кг;  $x^M$  — вологовміст газу за температури  $t_m$ , кг/кг.

Розв'язавши це рівняння методом «послідовних наближень», для середніх значень температури  $t_{сеп}^0 = 363,3$  °С та вологовмісту  $x^0 = 0,0807$  кг/кг (табл. 1)

встановили значення температури мокрого термометра  $t_m = 67,5 \text{ }^\circ\text{C}$  і вологовмісту насиченого викидного газу  $x^m = 0,237 \text{ кг/кг}$ .

На виході з системи очищення середні значення температури і вологовмісту газу становлять  $64 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $0,171 \text{ кг/кг}$ . Тобто, реальні значення температури і вологовмісту нижчі, це зумовлено тим, що реальний процес проходить з тепловтратами і за час контактування не відбувається повного насичення газу водяною парою.

Концентрації забруднюючих речовин визначали на вході у систему очищення і після кожної із стадій (табл. 2). Значення концентрацій оксидів Нітрогену та карбону(II) оксиду практично не залежали від місця відбору проби, а різниця між результатами на вході і виході була в межах похибки експерименту. Тому, вважали, що очищення цих компонентів практично не відбувається і їх концентрації на всіх стадіях однакові.

Таблиця 2

Вміст забруднюючих речовин у газових викидах стадії прожарювання ПМК

№ з/п	Місце відбору проб	Значення показника	Концентрація забрудника, мг/м <sup>3</sup>				
			SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (SO <sub>2</sub> <sup>*</sup> )	TiO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	CO
1	На вході в систему очищення	C <sup>0</sup> <sub>min</sub>	641	858 (560 <sup>*</sup> )	1791	—	—
		C <sup>0</sup> <sub>max</sub>	2425	2732 (1784 <sup>*</sup> )	2125	—	—
		C <sup>0</sup> <sub>сер.</sub>	1159	1459 (953 <sup>*</sup> )	1938	—	—
2	Після I-ї стадії очищення	C <sup>1</sup> <sub>min</sub>	500	124 (81 <sup>*</sup> )	500	—	—
		C <sup>1</sup> <sub>max</sub>	667	1800 (1176 <sup>*</sup> )	845	—	—
		C <sup>1</sup> <sub>сер.</sub>	569	940,5 (614 <sup>*</sup> )	604	—	—
3	Після II-ї стадії очищення	C <sup>2</sup> <sub>min</sub>	286	186 (121 <sup>*</sup> )	109	21	19
		C <sup>2</sup> <sub>max</sub>	857	780 (509 <sup>*</sup> )	249	171	38
		C <sup>2</sup> <sub>сер.</sub>	607	492 (321 <sup>*</sup> )	143	121	25
4	Нормативне значення	ГДВ	$\Sigma(C_{SO_2} + C_{SO_2}^*) = 200^{**}$		50 <sup>***</sup>	100 <sup>**</sup>	100 <sup>**</sup>

**Примітка:** \* — сульфатна кислота та оксиди Нітрогену, в перерахунок відповідно на SO<sub>2</sub> та NO<sub>2</sub>;

\*\* — гранично допустимі викиди для стаціонарних спалювальних установок [8];

\*\*\* — гранично допустимі викиди забруднюючих речовин із стаціонарних джерел [16]

За результатами досліджень розраховали експериментальні (фактичні) ступені вловлення шкідливих компонентів та нормативні, дотримання яких гарантує вміст забрудника на рівні, що не перевищує ГДВ (табл. 3). Також в табл. 3 наведено запроєктовані норми очищення, які передбачено технологічним регламентом.

Як видно з результатів експерименту (табл. 2), значення концентрацій шкідливих компонентів на виході з газоочисної установки, за винятком CO, перевищують норми ГДВ. Фактичні ступені очищення не відповідають регламентованим, які в свою чергу є нижчими від нормативних.

Відтак, наявна на підприємстві система очищення газів печей прожарювання ПМК є енерговитратною і малоєфективною. Враховуючи те, що навіть регламентовані показники очищення є нижчими за нормативні, можна стверджувати, що існуюча система очищення

газів не має перспектив для її інтенсифікації, а досягти за допомогою цієї системи очищення нормативного залишкового вмісту шкідливих компонентів — практично неможливо.

Таблиця 3

Характеристика ефективності очищення газових викидів стадії прожарювання ПМК

№ з/п	Ступінь очищення	Значення показника	X, %				
			SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	
1	1-ша стадія очищення	фактичне	X <sup>1</sup> <sub>min</sub>	5,0	9,8	49,6	—
		X <sup>1</sup> <sub>max</sub>	47,8	62,1	74,3	—	
		X <sup>1</sup> <sub>сер.</sub>	20,7	35,9	67,2	—	
		техрегламент, X <sup>1</sup> <sub>рег.</sub>	1,8	49,9	45,7	—	
2	2-га стадія очищення	фактичне	X <sup>2</sup> <sub>min</sub>	12,1	15,0	69,2	—
		X <sup>2</sup> <sub>max</sub>	53,7	51,1	80,1	—	
		X <sup>2</sup> <sub>сер.</sub>	29,1	35,9	74,8	—	
		техрегламент, X <sup>2</sup> <sub>рег.</sub>	86,8	74,4	90,8	—	
3	Загальний	фактичне	X <sup>заг</sup> <sub>min</sub>	10,6	34,2	88,8	—
		X <sup>заг</sup> <sub>max</sub>	75,8	74,2	94,8	—	
		X <sup>заг</sup> <sub>сер.</sub>	35,9	55,1	91,7	—	
		техрегламент, X <sup>Σ</sup> <sub>рег.</sub>	87,0	87,2	95,0	—	
4	Нормативний	розрахункове	$X_i^{норм} = \frac{C_{max}^0 - ГДВ}{C_{max}^0} \cdot 100$	95,2	97,7	41,5	

## 6. Обговорення результатів моніторингу газових викидів печей прожарювання ПМК

На основі результатів моніторингу та узагальнених матеріально-теплових розрахунків виявлені такі головні недоліки існуючої системи очищення:

1. Не рекуперується теплота відхідних газів. Розрахунками встановлено, що з викидними газами процес прожарювання ПМК незворотно втрачається 27,8 МВт теплоти, що є причиною не тільки колосальних енергетичних втрат, але й призводить до теплового забруднення довкілля. Крім того, згідно виробничих планів на підприємстві заплановано збільшення продуктивності печей до 1,6 т TiO<sub>2</sub>/год, що призведе до зростання енерговтрат.

2. Недопустимо низькі ступені знешкодження шкідливих сірковмісних компонентів відхідних газів, середні значення яких становлять, %: SO<sub>2</sub> — 35,9 та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 55,1.

3. Недостатній ступінь вловлення пилу TiO<sub>2</sub> (91,7 %). Титану(IV) оксид порівняно дорогий продукт, тому зменшення його втрат, навіть на декілька відсотків, є економічно доцільним.

4. Вміст оксидів Нітрогену не регламентується у діючому виробництві, проте їх концентрація перевищує сучасні норми ГДВ.

5. Охолодження викидних газів здійснюється за рахунок випаровування значної кількості води, що призводить до її незворотної втрати та збільшення об'єму викиду.

Вищеперелічені недоліки існуючої технології очищення відхідних газів зумовлені, з однієї сторони, закладеними в її основу технологічними засадами, які не

передбачають використання теплоти цих газів, з другої — невідповідністю основних апаратів (форсуноквий скрублер і абсорбер з кільцевою тарілкою) фізико-хімічній сутності процесів, які в них відбуваються, зокрема:

1. Процес очищення газу відбувається в режимі випарного охолодження, яке супроводжується явищем дифузіїфорезу — рухом частинок, який зумовлений градієнтом концентрацій компонентів газової суміші. У процесі випаровування води виникає градієнт концентрації пари, що призводить до утворення гідродинамічної течії парогазової суміші (стефанівська течія), яка спрямована по нормалі у напрямку від поверхні краплі. У випадку конденсації напрям руху течії — зворотний. За умови випаровування диспергованої рідини стефанівська течія перешкоджає, а у випадку конденсації — сприяє захопленню дрібних частинок пилу та абсорбції молекул забруднюючих речовин краплями рідини. Відтак для збільшення ефективності очищення в апараті потрібно реалізувати режим конденсаційного охолодження.

2. Низькою поглинальною здатністю циркуляційної води, яка підкислюється за рахунок часткового вловлення  $\text{SO}_2$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для поглиблення ступеня абсорбції потрібно корегувати рН поглинального розчину шляхом введення відповідних лужних реагентів ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  тощо).

3. Наявність у викидних газах карбону(II) оксиду ( $\text{CO}$ ) та оксидів Нітрогену зумовлене тим, що спалення природного газу здійснюється не за оптимальних умов, зокрема недотримано співвідношення між первинним і вторинним повітрям, яке подають в піч. Печі прожарювання ПМК повинні бути термоізолювані, а їхні топки модернізовані. Це зменшить питому витрату природного газу та забезпечить його повніше згорання за нижчих температур, відтак знизиться концентрація продуктів неповного високотемпературного згорання палива —  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ .

На основі аналізу результатів проведеного моніторингу та теоретичних положень, розроблено концептуальні засади технології очищення викидних газів, яка дозволить утилізувати частину теплової енергії викидних газів, підвищить ступені знешкодження шкідливих компонентів та вловлення пилу  $\text{TiO}_2$ . Згідно з запропонованою концепцією, процес очищення викидних газів доцільно розділити на дві стадії. На першій стадії необхідно створити умови, які забезпечать: високу ефективність вловлення частинок  $\text{TiO}_2$ , з можливістю їх відділення і повернення в процес; випарне охолодження викидних газів з мінімальними тепловтратами (тепловміст газів при цьому залишиться практично незмінним в результаті переходу в газову фазу водяної пари). На другій стадії необхідно нейтралізувати шкідливі компоненти газів ( $\text{SO}_2$ , туман  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ) та максимально утилізувати теплоту насичених водяною парою викидних газів, шляхом їх охолодження і конденсації водяної пари.

Для ефективного проведення обидвох стадій процес доцільно проводити в протитечійному режимі, в апараті з високою густиною зрошення. На першій стадії, для ефективного відмивання гарячого газу від пилу  $\text{TiO}_2$  необхідно використовувати воду підігріту до температури мокрого термометра, це забезпечить швидке насичення газу водяною парою та усуне негативний вплив стефанівської течії в процесі випарного охолодження газу. Крім того, для можливості ефективного відділення утвореної суспензії  $\text{TiO}_2$ , процес потрібно проводити в слабкокислому середовищі. Другу стадію проводити

в режимі конденсаційного охолодження, внаслідок подачі в апарат підлужненого охолодженого поглинального розчину. У результаті інтенсифікуються процеси хемосорбції та конденсації і на виході з апарату одержують підігрітий нейтральний розчин ( $\text{pH} \approx 7$ ), теплоту якого можна використати для технологічних потреб.

Попередніми дослідженнями [14, 15] встановлено високу ефективність горизонтального апарата з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) в процесах пилотування та хемосорбції, тому, для реалізації запропонованої технології доцільно використати ці апарати.

Враховуючи вищезазначене, для розроблення технологічного режиму обох стадій, визначення об'ємів рідинних і газових потоків, їх співвідношення, розмірів масо- і теплообмінних апаратів тощо, необхідно провести комплекс експериментальних досліджень. Дослідження слід проводити з використанням реальних газів печей прожарювання, на експериментальній установці, змонтованій безпосередньо у відділенні прожарювання пасти метатитанової кислоти.

## 7. Висновки

1. На основі аналізу результатів моніторингу роботи існуючої системи очищення газових викидів печей прожарювання пасти метатитанової кислоти встановили, що вона є енерговитратною і малоєфективною, не має перспектив для модернізації.

2. Внаслідок неефективної роботи існуючої газоочисної установки, значно перевищено вміст шкідливих компонентів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ) в очищених викидних газах, не утилізується їх теплота, що призводить до енергетичних втрат та теплового забруднення довкілля, не достатньо ефективно вловлюється пил  $\text{TiO}_2$ , відтак втрачається частина цінного цільового продукту.

3. Реалізація запропонованої концепції очищення викидних газів печей прожарювання ПМК дасть змогу утилізувати частину теплової енергії викидних газів та забезпечить ефективність їх очищення на рівні європейських стандартів.

## Література

1. Старокадомский, Д. Мировое производство двуокиси титана и Украина [Электронный ресурс] // Д. Старокадомский // Полимеры — Деньги. — Октябрь 2011. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.lkportal.com/articles/mirovoe-proizvodstvo-dvuokisi-titana-i-ukraina>. — 16.03.2016.
2. Мазуренко, В. Стратегічні галузі національної промисловості як фактор конкурентоспроможності на міжнародних ринках [Текст] / В. Мазуренко, М. Костенко // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. — 2006. — № 33. — С. 38–41.
3. Мировой рынок титана [Электронный ресурс] // CMMARKET.RU. — 2015. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.cmmarket.ru/>. — 16.03.2016.
4. Обзор мирового рынка диоксида титана [Электронный ресурс] / FIVEX ANALYTICS GROUP. — 2010. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.onlinecapital.kiev.ua/research/download.php?id=22&ga=1>. — 16.03.2016.
5. Компания «ЮКРЕЙНИАН КЕМИКАЛ ПРОДАКТС» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.titanexport.com/rus/profile/history.php>. — 16.03.2016.
6. Викиди забруднюючих речовин та парникових газів у атмосфері від стаціонарних джерел забруднення за 2012 рік [Електронний ресурс] // Експрес-випуск Держстат Головного управління статистики в Автономній Республіці Крим. — 22.03.2013. — № 71. — Режим доступу: \www/URL: <http://gosstat.crimea.ru/2013/exp71.pdf>. — 16.03.2016.

7. Козій, І. С. Вплив виробництва двооксиду титану на атмосферу [Текст] / І. С. Козій // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. — 2009. — № 4. — С. 130–132.
8. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) [Electronic resource] // Official Journal of the European Union. — 17.12.2010. — L 334/17. — P. 17–119. — Available at: \www/URL: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075. — 16.03.2016.
9. Козій, І. С. Дослідження пилових викидів виробництва двооксиду титану [Текст] / І. С. Козій, Л. Л. Гурець // Вісник СумДУ. Серія «Технічні науки». — 2012. — № 4. — С. 180–185.
10. Яворський, В. Т. Моніторинг газових викидів із реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану(IV) оксиду [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, Я. А. Калимон // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2010. — № 5. — С. 153–157.
11. Яворський, В. Т. Екологічний моніторинг виробництва червоного ферумоксидного пігмента [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, Я. А. Калимон, З. О. Знак // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2014. — № 3. — С. 46–55.
12. Yavorskyi, V. Principals for the creation of effective and economically sound treating processes of industrial emissions with sulfur oxide low content [Text] / V. Yavorskyi, A. Helesh, I. Yavorskyi // Chemistry & Chemical Technology. — 2013. — Vol. 7, № 2. — P. 205–211.
13. Яворський, В. Т. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфур(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, І. Є. Яворський, Я. А. Калимон // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2016. — № 1/6(79). — С. 32–40 doi:10.15587/1729-4061.2016.60312
14. Yavorskyi, V. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system [Text] / V. Yavorskyi, A. Helesh // Chemistry & Chemical Technology. — 2015. — Vol. 9, № 4. — P. 471–478.
15. Гелеш, А. Б. Хемосорбція сульфур(IV) оксиду в горизонтальному апараті з ковшоподібними диспергаторами [Текст] / А. Б. Гелеш, В. Т. Яворський, І. Є. Яворський // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2016. — № 2/6(28). — в друці. doi:10.15587/1729-4061.2016.63956
16. Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел [Електронний ресурс]: Наказ Мінприроди від 27.06.2006 № 309. — Режим доступу: \www/URL: http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06. — 16.03.2016.

#### МОНИТОРИНГ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПЕЧЕЙ ПРОКАЛКИ ПАСТЫ МЕТАТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Проведен мониторинг газовых выбросов печей прокалки пасты метатитановой кислоты. Установлено, что существующая система очистки газовых выбросов является энергозатратной и малоэффективной, не имеет перспектив для модернизации. Определено, что содержание загрязняющих веществ в выхлопных газах превышает установленные нормы. Предложены новые технические решения и эффективный основной аппарат, которые могут служить основой для создания систем очистки газовых выбросов и рекуперации теплоты.

**Ключевые слова:** очистка газовых выбросов, пигментный титана(IV) оксид, рекуперация тепла.

*Гелеш Андрій Богданович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімії і технології неорганічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка», Україна,*  
e-mail: gelesh75@gmail.com.

*Яворський Віктор Теофілович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімії і технології неорганічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.*

*Гелеш Андрей Богданович, кандидат технических наук, доцент, кафедра химии и технологии неорганических веществ, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.*  
*Яворский Виктор Теофилович, доктор технических наук, профессор, кафедра химии и технологии неорганических веществ, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.*

*Helesh Andriy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine,*  
e-mail: gelesh75@gmail.com.

*Yavorskyi Viktor, Lviv Polytechnic National University, Ukraine*

УДК 678.747+ 678.76+678:67.08:544.478

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65573

**Никוליшин І. Є.,  
Піх З. Г.,  
Шевчук Л. І.,  
Рипка А. М.,  
Чайківська Р. Т.**

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ У СКЛАДІ БІТУМНИХ КОМПОЗИТІВ

*Розвиток нафтохімічної промисловості вимагає вдосконалення способів використання побічних продуктів піролізу. Показано можливість застосування промислових відходів — важкої смоли піролізу — як сировини для виробництва нафтополімерних смол (НПС). Це сприяє зменшенню негативного впливу на довкілля. Встановлено вплив основних чинників на фізико-хімічні характеристики процесу. Одержані НПС запропоновані як модифікатори бітумів. Підтверджено ефективність вказаних матеріалів та композицій на їх основі при захисті магістральних нафтогазопроводів.*

**Ключові слова:** темнінафтополімерні смоли, нафтовий бітум, вуглеводневі фракції, важка смола піролізу, модифікація, гідроізоляційні захисні покриття.

### 1. Вступ

Розвиток нафтохімічних виробництв, завдяки збільшенню потужностей піролізних установок, визначає

одержання достатньо великої кількості рідких побічних продуктів піролізу (РПП), що є сумішшю ненасичених та насичених вуглеводнів C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>. Їх розділяють на піроконденсат — вуглеводні, що википають в інтервалі