

Министерство по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям
и ликвидации последствий стихийных бедствий
Донецкой Народной Республики

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ГОРНОСПАСАТЕЛЬНОГО ДЕЛА, ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И
ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ «РЕСПИРАТОР»

На правах рукописи

УДК 614.8”363”:544.723

Агарков Андрей Викторович

**ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИЦИЙ
ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ПРОЛИВОВ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность»
(по отраслям) (технические науки)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Долженков Анатолий Филиппович

Идентичность всех экземпляров

ПОДТВЕРЖДАЮ

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 01.027.01 канд. техн. наук

И.Г. Старикова

Донецк – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ	16
1.1 Патентно-информационные исследования токсичных органических веществ, производящихся или применяемых на территории Донецкой Народной Республики, и способов нейтрализации их проливов композициями природных пористых материалов.....	16
1.2 Анализ методических подходов по определению аварийно химически опасных веществ и композиций природных пористых материалов для обеззараживания токсичных веществ химических производств.....	17
1.2.1 Характеристика химического заражения почв и воды водоемов и их источники	17
1.2.2 Характеристики и виды композиций природных пористых материалов...	19
1.2.3 Общая характеристика сорбционной очистки проливов аварийно химически опасных веществ углеродными композициями	26
1.2.4. Не углеродные композиции в процессах водоочистки	28
1.2.5 Композиции природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ, их краткие характеристики	31
1.2.6 Композиции природных пористых материалов, применяющиеся для очистки производственных стоков.....	33
1.3. Современное состояние проблемы и постановка задач исследований	40
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕМ ИССЛЕДОВАНИЙ	44
2.1. Критерии выбора природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ	44

2.2 Анализ методов определения сорбционной емкости природных пористых материалов по отношению к аварийно химически опасным веществам	47
2.3. Обоснование методических подходов при оценке сорбционной емкости природных пористых материалов.....	55
РАЗДЕЛ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОЛИВОВ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ	
71	
3.1. Теоретические основы объемного заполнения микропор применительно к специфике адсорбции в пористых телах	71
3.2. Теоретические основы сорбции из жидких сред	76
3.3 Испарение химически опасной жидкости с поверхности пролива на подстилающую твердую поверхность	77
3.4. Обоснование выбора природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ на основе природно-сырьевой базы региона, с учетом их доступности.....	87
3.4.1 Определение перечня наиболее распространенных аварийно химически опасных веществ на химически опасных объектах Донецкого региона.....	88
3.4.2. Определение перечня природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ	89
3.5. Экспериментальные исследования по выбору метода определения сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу	90
3.5.1. Определение сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу в статических условиях весовым методом.....	90

3.5.2 Определение сорбционной емкости природных пористых материалов по парам бензола в статических условиях эксикаторным методом 96

3.5.3 Определение сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу в динамических условиях адсорбционным методом 97

РАЗДЕЛ 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫМ ВЕЩЕСТВАМ ОТ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И ВЛАЖНОСТИ 106

4.1. Экспериментальные исследования зависимости сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу от фракционного состава 106

4.1.1. Исследования каменного угля 106

4.1.2. Исследования шлака котельного 112

4.1.3. Исследования опилок древесных хвойных пород 119

4.2. Результаты экспериментальных исследований по изучению зависимости сорбционной емкости природных пористых материалов от массовой доли воды 123

РАЗДЕЛ 5. РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ СОСТАВА..... 134

5.1. Разработка рецептур многокомпонентных композиций природных пористых материалов на основе аналитического моделирования их составов 134

5.2. Результаты экспериментальных исследований модельных композиций природных пористых материалов..... 149

5.3 Исследования сорбционной емкости двух-, трехкомпонентных композиций природных пористых материалов.....	152
5.4 Анализ и представление результатов исследования в виде диаграммы «состав-свойство» исследуемых материалов	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	166
ПРИЛОЖЕНИЕ А. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ, ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙ И ВЕДЕНИЮ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНЫХ РАБОТ НА ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТАХ (копия)	178
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫБОРУ И ОБОСНОВАНИЮ НОМЕНКЛАТУРЫ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ (копия)	181
ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПОСОБИЕ ПО СНИЖЕНИЮ РИСКА ВОЗДЕЙСТВИЯ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТАХ (копия)	184
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. РАССЧИТАННЫЕ ПО ПОЛУЧЕННОЙ ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ НЕПОЛНОГО ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА ЗНАЧЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Несовершенство технологических процессов, аварийность хранилищ исходных, промежуточных и конечных высокотоксичных продуктов, ведение боевых действий приводят к выбросам аварийно химически опасных веществ (далее – АХОВ) в атмосферу и воздух производственных помещений, а также к проливам на твердую поверхность (почву, бетон, асфальт и др.) [1–3]. В связи с этим, заражение токсичными веществами, приводящими к тяжелым последствиям, требуют применения комплекса мер по ликвидации распространения и последствий чрезвычайных ситуаций (далее – ЧС).

Заражение воздуха, почвы и воды водоемов АХОВ в случае возникновения ЧС весьма интенсивно. Проведенные различными авторами исследования степени зараженности земной поверхности в Донбассе [4–6], выявили значительное ее техногенное загрязнение. Обнаружены хлорбензол, бензол, толуол, ацетон, дибутилфталат, п-нитротолуол, н-нитробензол, антрацен, флуорантен, пирен, перилен, дибензантрацен, фенол, этилацетат, стирол, этилбензол, метанол, аммиак, сероводород, формальдегид, тетрахлорид углерода, цианиды, роданиды, ртуть и ряд других веществ. В связи с вышесказанным, проведение обеззараживания воздуха, почвы и воды водоемов является задачей весьма актуальной и своевременной.

Проливы АХОВ наиболее опасны, в связи с тем, что помимо загрязнения поверхности почвы образуется вторичное облако в результате процесса их испарения. Время полного испарения измеряется часами и даже сутками, поражая людей и нанося вред экологии. Одним из эффективных способов сокращения времени испарения пролитых АХОВ, с целью ограничения распространения вторичного облака зараженного воздуха, является применение сыпучих пористых материалов. Эффективность материалов, которые комплексно используются для локализации аварийного пролива и поглощения опасных веществ заключается, прежде всего, в их достаточно высокой сорбционной емкости.

В качестве сырья для переработки в поглощающие материалы различного назначения, особый интерес представляют каменные угли. Однако традиционные

технологии получения поглощающих материалов из каменного угля включают достаточно энергоемкие и длительные по времени стадии карбонизации (температура процесса 650–700 °С, продолжительность несколько часов) и окислительной активации (температура 800–1000 °С), которые в целом и определяют высокую себестоимость готового продукта – активированных углей различных марок. Использование дорогих активированных углей для нейтрализации проливов АХОВ при промышленных авариях на технологических емкостях, хранилищах, транспорте, в случае разрушения химически опасных объектов (далее – ХОО), связанных с масштабными проливами опасных веществ, является весьма затратным и неэффективным с экономической точки зрения, равно, как и применение синтетических полимерных материалов, также обладающих высокой сорбционной емкостью. В связи с этим, весьма актуальным является направление, связанное с решением вопросов повышения сорбционной емкости при разработке одно и много компонентных недорогих композиций природных пористых материалов, произведенных на основе доступного сырья, и составляющих альтернативу дорогим, дефицитным активированным углям и полимерным материалам.

Снижение затрат возможно достичь путем выбора доступного и наиболее дешевого сырья, имеющегося в достаточных промышленных количествах на территории Донецкого региона [6]. Сюда можно отнести каменные угли различных марок, доломит или попутные продукты коксохимической и металлургической промышленности (кокс, полукокс, шлаки и др.), а также отходы тепловых электрических станций (золошлак, зола-уноса, зольные алюмосиликатные микросферы и др.). Простые методы предварительной модификации исходных материалов, с целью оптимизации их сорбционных свойств, например, измельчение без дополнительной специальной обработки химическими реагентами, снижение их влажности, позволяют разработать новые эффективные композиции природных пористых материалов, которые составят альтернативу дорогостоящим активированным углям.

Одним из способов получения новых поглощающих материалов является составление многокомпонентных композиций из доступных на территории

Донецкой Народной Республики (далее – ДНР) природных пористых материалов. Подбор оптимальных составов композиций природных пористых материалов более точно можно осуществить путем использования методов прикладной математики, в том числе методов планирования эксперимента и статистической обработки данных.

В публикациях [7–9] дан обстоятельный анализ применения математических методов для описания зависимостей «состав-свойство» многокомпонентных систем. Наиболее простым из них является применение правила аддитивности, то есть определение исследуемого свойства системы, состоящей из двух или более, компонентов, по сумме аналогичных свойств каждого из компонентов с учетом доли их участия в системе.

Для описания свойств многокомпонентных систем широко применяется метод симплексных решеток и полиномы различного порядка [7]. Критический анализ результатов научных исследований показывает, что оптимизации рецептур композиций на основе каменных углей и промышленных отходов отводится незначительное внимание исследователей. Поэтому изучение влияния компонентного состава на свойства композиций природных пористых материалов и выбор оптимальных составов с использованием метода планирования эксперимента и статистической обработки данных весьма актуально не только с технической и экологической, но и экономической точки зрения.

Практическое значение использования каменных углей и отходов промышленных производств, в качестве сырья для разработки композиций, можно одновременно рассматривать не только в экономическом, но и в экологическом аспекте. Утилизация промышленных отходов, открытое и длительное хранение которых заметно не безопасно из-за загрязнения окружающей среды ситуацию, позволяет повысить экологическую безопасность и улучшить ситуацию с охраной окружающей среды Донецкого региона за счет такого своеобразного использования природного сырья для производства композиций.

Анализ научных исследований, проведенных в данном направлении, показал, что отсутствуют научно обоснованные подходы к установлению характеристик

показателей, влияющих на сорбционную емкость композиций природных пористых материалов, что не позволяет оценить эффективность нейтрализации ими проливов АХОВ при авариях на ХОО.

В связи с изложенным выше, обоснование параметров композиций природных пористых материалов для нейтрализации проливов АХОВ при ликвидации последствий аварий представляет актуальную научно-техническую задачу.

Диссертация выполнена в соответствии с научной тематикой 2015-2020 гг. Государственного научно-исследовательского института горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» (далее – НИИГД «Респиратор») Министерства по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий Донецкой Народной Республики (далее – МЧС ДНР), в рамках научно-исследовательских работ: «Разработать Инструкцию по тушению пожаров на химически опасных объектах» (№ ГР 11516031); «Выбрать и обосновать номенклатуру сорбентов на основе природных пористых материалов для поглощения аварийно химически опасных веществ (АХОВ)» (№ ГР 11716005); «Разработать Методические рекомендации по снижению риска воздействия аварийно химически опасных веществ на промышленных объектах» (№ ГР 11716004); «Разработать и исследовать свойства двух-, трехкомпонентных сорбционных составов для ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, связанных с аварийными проливами химически опасных веществ» (№ ГР 12015011).

Степень разработанности темы. В научно-технической литературе изучались вопросы, связанные с разработкой новых и совершенствованием существующих способов и средств ликвидации последствий ЧС на ХОО, связанных с аварийными проливами токсичных веществ. Исследования показали, что проблема разработки доступных композиций природных пористых материалов для локализации зоны пролива и снижения времени испарения паров опасных жидкостей с поверхности пролива, занимает одно из основных мест. В решение этой проблемы внесли значительный вклад отечественные и зарубежные ученые:

О.А. Божко, Ю.М. Лопухин, В.Г. Николаев, Д.Н. Стражеско, О. Grubner, R. Vespalec и др.

Актуальность разработки доступных композиций на основе природных пористых материалов становится все значительнее в связи с высокой стоимостью и дефицитом активированных углей и синтетических полимерных материалов, нерентабельностью их использования в больших объемах для локализации зон масштабных аварийных проливов химически опасных веществ показывает необходимость дальнейших исследований в этом направлении. Поэтому исследование и разработка дешевых, и одновременно эффективных композиций на базе местного доступного сырья – актуальная и своевременная научно-техническая задача.

Цель и задачи исследований. Целью работы является научное обоснование параметров композиций природных пористых материалов, предназначенных для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ, для разработки и внедрения эффективных мероприятий по ликвидации последствий аварий на промышленных объектах. Для достижения поставленной цели определены и решены следующие задачи исследований:

- исследовать номенклатуру АХОВ – потенциальных источников заражения твердой поверхности земли в результате ЧС;
- провести оценку физико-химических и токсических характеристик АХОВ, наиболее распространенных на территории ДНР;
- выполнить анализ способов оценки риска воздействия АХОВ на промышленных объектах;
- выполнить анализ методических подходов по определению АХОВ и поглощающих составов для обеззараживания токсичных веществ химических производств;
- определить статическую и динамическую сорбционную емкость, как природных пористых материалов (каменных углей различных марок), так и промышленных отходов (шлаков, кокса, золы-уноса, золошлака, древесных опилок

и др.) по наиболее распространенным АХОВ, которые способны вызвать заражение воды и почвы в результате ЧС;

– теоретически обосновать и экспериментально подтвердить оптимальную пористую структуру, гранулометрический состав природных пористых материалов для приготовления на их основе композиций;

– установить комплекс критериев, в полном объеме характеризующих свойства двух- и трехкомпонентных композиций;

– разработать технологические способы применения композиций природных пористых материалов.

Объект исследований – процессы нейтрализации проливов АХОВ композициями природных пористых материалов.

Предмет исследований – установление зависимостей сорбционной емкости от параметров природных пористых материалов, доступных на территории Донецкой Народной Республики.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что автором впервые:

1. Установлены регрессионные зависимости влияния различного фракционного состава и содержания массовой доли воды на поглощающую способность каменного угля марки ДГ, шлака котельного и опилок древесных, что позволяет обосновать выбор исходных материалов с достаточным уровнем сорбционной емкости.

2. Экспериментально установлены оптимальные размеры целевых фракций каменного угля марки ДГ (длиннопламенного газового), шлака котельного (0,315 – 0,500 мм), опилок древесных (1 – 2 мм) для получения максимальных значений сорбционной емкости по бензолу, а также диапазоны содержания массовой доли воды для каменного угля марки ДГ (0 – 14 %), шлака котельного (0 – 4 %) и опилок древесных (0 – 22 %), в которых влажность практически не оказывает влияния на сорбционную емкость исследуемых материалов.

3. Разработана адекватная полиномиальная модель неполного третьего порядка зависимости «состав-свойство» многокомпонентных композиций на

основе каменного угля марки ДГ, шлака котельного и опилок древесных для определения рациональных составов композиций природных пористых материалов и минимизации требуемого количества экспериментов.

4. Установлены области с оптимальными композициями многокомпонентных смесей и достаточной сорбционной емкостью для оперативного выбора материалов на основе разработанной диаграммы «состав-свойство» при нейтрализации проливов АХОВ.

Теоретическое значение полученных результатов заключается в использовании статистических и математических моделей, для обоснования зависимостей, характеризующих изменения величин сорбционной емкости природных пористых материалов от их фракционного состава и влажности, а также в расчете математической модели аналитической зависимости «состав-свойство» на основе экспериментальных данных сорбционной емкости модельных смесей для оптимизации состава двух- и трехкомпонентных композиций природных пористых материалов.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они использованы как основа для разработки научно-методических документов, устанавливающих требования и методы, направленные на повышение эффективности мероприятий по ликвидации последствий ЧС, связанных с проливами АХОВ:

– Методические рекомендации по организации тушения пожаров, ликвидации аварий и ведению аварийно-спасательных работ на химически опасных объектах (приложение А к настоящей диссертации);

– Методические рекомендации по выбору и обоснованию номенклатуры сорбентов на основе природных пористых материалов для поглощения аварийно химически опасных веществ (приложение Б к настоящей диссертации);

– Пособие по снижению риска воздействия аварийно химически опасных веществ на химически опасных объектах (приложение В к настоящей диссертации).

Указанные научно-методические документы внедрены в структурных подразделениях МЧС ДНР, а также используются в учебно-методических

материалах Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Академия гражданской защиты» МЧС ДНР.

Методология и методы исследований. Для решения поставленных задач использовались современные методы научных исследований: анализ, обобщение и статистическая обработка теоретических и экспериментальных результатов исследования с использованием компьютерных технологий; экспериментальные исследования природных пористых материалов и композиций на их основе, оценка их характеристик с использованием современных технических средств измерений; симплекс-решетчатый метод математического планирования эксперимента; определение зависимостей между показателями сорбционной емкости природных пористых материалов и параметрами их влажности и фракционности с использованием модели многофакторного регрессионного анализа.

Научные положения, выносимые на защиту:

– результаты аналитических и экспериментальных исследований процесса нейтрализации проливов АХОВ с учетом оптимальных размеров фракций каменного угля ДГ, шлака котельного и опилок древесных, а также диапазонов содержания массовой доли воды, не влияющих на сорбционную емкость для материалов;

– уравнения регрессии, описывающие зависимости изменения сорбционной емкости природных пористых материалов от их фракционного состава и влажности, что позволяет прогнозировать оптимальные композиции природных пористых материалов на основе экспериментальных методов исследования и научно обосновать способы обеспечения промышленной безопасности на химически опасных объектах;

– математическая модель процесса сорбционного взаимодействия природных пористых материалов и жидкого сорбата для получения аналитической зависимости «состав-свойство» модельных смесей, что позволило разработать рецептуры композиций природных пористых материалов для снижения рисков токсического воздействия АХОВ на человека при проливах.

Степень достоверности и апробация результатов диссертации.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена: статистически значимым объемом информации о свойствах композиций природных пористых материалов; корректным применением методов математической статистики при оценке эффективности композиций природных пористых материалов; представительностью и репрезентативностью статистических данных экспериментальных исследований характеристик композиций природных пористых материалов за 10 лет; достаточной (94 – 99 %) сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований; положительным результатом внедрения нормативно-технических документов; корректностью применения методик экспериментов и эффективностью внедрения разработанных рекомендаций в подразделениях МЧС ДНР.

Основные результаты диссертации на отдельных этапах её выполнения и в целом докладывались, и получили одобрение на заседаниях Ученого совета НИИГД «Респиратор», научных конференциях: на XV Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности. Задачи, технологии и решения комплексной безопасности» (г. Воронеж, ноябрь 2018 г.); Третьей Республиканской научной конференции «Современное состояние и перспективы дальнейшего развития системы гражданской обороны Донецкой Народной Республики» (г. Донецк, октябрь 2019 г.), Второй Республиканской научной конференции «Безопасность в чрезвычайных ситуациях» (г. Донецк, декабрь 2019 г.), Четвертой Республиканской научной конференции «Современное состояние и перспективы дальнейшего развития системы гражданской обороны Донецкой Народной Республики» (г. Донецк, октябрь 2020 г.); Четвертой конференции Международной научной школы академика К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (г. Москва, ноябрь 2020 г.).

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно сформулированы цель и задачи исследований, идея работы и её научные положения. Обосновано применение методов вероятностно-статистических исследований и методов

оценки композиций природных пористых материалов. Установлены закономерности разработки и применения указанных композиций при возникновении аварий на ХОО. Сформулированы требования к характеристикам композиций природных пористых материалов.

Публикации. Научные и практические результаты диссертации изложены в 15 научных трудах, в том числе: пять статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях ВАК Минобрнауки ДНР, семь статей – в сборниках материалов научных конференций, входящих в наукометрическую базу РИНЦ, две работы опубликованы в виде методических рекомендаций и одна работа – в виде пособия.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, основной части (из пяти разделов), заключения (с основными выводами), списка литературы из 101 наименования, изложена на 213 страницах машинописного текста, из них 145 страниц основного текста и четыре приложения.

Автор выражает глубокую признательность всем сотрудникам НИИГД «Респиратор», участвовавшим в выполнении научно-исследовательских работ, которые легли в основу диссертационной работы.

РАЗДЕЛ 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Патентно-информационные исследования токсичных органических веществ, производящихся или применяемых на территории Донецкой Народной Республики, и способов нейтрализации их проливов композициями природных пористых материалов

На первом этапе выполнения диссертационной работы проведены патентно-информационные исследования токсичных веществ, производящихся или применяемых на территории ДНР, и способов нейтрализации их проливов композициями природных пористых материалов. Для проведения исследований разработано «Задание на проведение патентных исследований», утвержденное директором НИИГД «Респиратор» 03 июля 2017 г. В соответствии с заданием на проведение патентных исследований разработан регламент поиска с обоснованием его требований.

Проведенные патентно-информационные исследования токсичных органических веществ, производящихся или применяемых на территории ДНР, и способов нейтрализации их проливов композициями природных пористых материалов позволили:

- а) провести анализ основных типов материалов, применяемых для поглощения АХОВ;
- б) проанализировать особенности применения композиций природных пористых материалов;
- в) исследовать и экономически обосновать возможность регенерации композиций природных пористых материалов для их повторного применения или утилизации.

Проведенные исследования составили основу для выбора природных пористых материалов с учетом их доступности и экономической эффективности для нейтрализации проливов АХОВ, производящихся или применяемых на территории ДНР.

Отчет о патентных исследованиях № 6-2017 утвержден директором НИИГД «Респиратор» 13 сентября 2017 г. (акт № 33 от 13 сентября 2017 г.).

1.2 Анализ методических подходов по определению аварийно химически опасных веществ и композиций природных пористых материалов для обеззараживания токсичных веществ химических производств

1.2.1 Характеристика химического заражения почв и воды водоемов и их источники

Химическое заражение почвенного покрова – это изменение его состава, которое возникает под косвенным или прямым воздействием различных факторов. В большинстве своем, негативные предпосылки к химическому изменению характеристик почвы все же предполагает человеческую деятельность. Среди главных факторов такого рода можно выделить работу промышленных предприятий, сельскохозяйственную деятельность и коммунальное обслуживание. Это основные причины загрязнения окружающей среды, которые делают ее непригодной для дальнейшей эксплуатации. Но, разумеется, этими источниками заражение не ограничивается. Например, промышленность косвенно способствует выпадению кислотных дождей, а парниковый эффект становится результатом деятельности животноводческих ферм. Довольно серьезное воздействие в плане химического поражения оказывают и свалки с опасными промышленными отходами.

Особым случаем можно рассматривать загрязнение АХОВ воздуха, воды и почвы при ЧС, возникающих, в том числе, и в результате ведения боевых действий на территории ДНР. Определены АХОВ, которые используют или стационарно хранят в больших количествах на ХОО ДНР, являющиеся потенциальными источниками возникновения ЧС, связанных с авариями (разрушениями) на ХОО и при транспортировке.

К таким АХОВ относятся:

– аммиак (NH_3), который используют и хранят на 11 ХОО (пять населенных пунктов) общим количеством около 188 т;

– бензол (C_6H_6), который производят и хранят на трех ХОО (два населенных пункта), общее массовое содержание бензола составляет около 3850 т;

– хлор (Cl_2), который используют и хранят на 56 ХОО (11 населенных пунктов), общее массовое содержание хлора составляет около 423 т.

Как следует из вышесказанного, ситуации с химическим поражением почвенных слоев различны, как и последствия таких процессов. Наиболее тяжелым является положение с почвами при проливах на почву и на полигонах захоронения промышленных отходов, период восстановления которых может достигать от 50 до 100 лет. Воздействие промышленности и сельского хозяйства также способно обусловить химическое заражение почвы, последствия которого обернутся невозможностью целевого использования плодородного покрова. Помогают в этом случае дополнительные меры по восстановлению характеристик земли, но перед этим специалисты производят оценку зараженности. Анализ заражений применяется с целью нормирования характеристик почвы с поправкой на эксплуатационные требования. Среди показателей, используемых для оценки химического поражения почв, в качестве главного можно выделить коэффициент концентрации вредных веществ. При этом используются различные методики определения фитотоксичности. Например, химическое заражение среды, с которой взаимодействует почва, может быть оценено по характеристикам выращиваемых в данной местности растений. Для этого набор базовых и нормальных свойств почвы сравнивается с характеристиками исследуемого грунта. Таким образом, выявляются отклонения в составе почвы, после чего специалисты определяют перечень мер для стимуляции восстановления покрова.

В последнее время заражение окружающей среды различными химическими веществами приобретает глобальный характер. В водную среду часто попадают не только лишь вредные ингредиенты из промышленных и бытовых вод, но и поверхностные стоки с сельскохозяйственных угодий, селитебных территорий и промышленных площадок.

К химическим показателям заражения воды относят органические вещества и продукты их распада: аммонийные соли, нитриты и нитраты. Кроме нитратов, названные соединения сами по себе в тех количествах, в которых они обычно встречаются в природных водах, не оказывают влияния на здоровье человека. Наличие их лишь может свидетельствовать о заражении почвы, через которую протекает вода, питающая водоисточник, и о том, что наряду с этими веществами в воду могли попасть патогенные микроорганизмы.

Большую роль в заражении почвы и водоисточника играют также аэротехногенные заражения, которые переносятся вместе с воздушными массами на довольно большие расстояния, особенно в результате ЧС, когда выбрасываются в атмосферу или проливаются на почву большие количества АХОВ. Антропогенное преобразование человеком естественных ландшафтов также приводит к увеличению выноса из них химических соединений, а, следовательно, и к усилению заражения водных объектов.

1.2.2 Характеристики и виды композиций природных пористых материалов

Одними из самых эффективных средств, применяемых при нейтрализации химического заражения, являются сыпучие пористые материалы и композиции на их основе.

Пористые углеродные материалы в качестве поглотителей человечество использует на протяжении многих столетий. Еще в XVIII веке была открыта способность древесного угля очищать разные жидкости и поглощать некоторые газы. К началу XX века углеродные материалы (главным образом древесный и костный активный уголь) применяли преимущественно в пищевой промышленности и виноделии для очистки жидкостей.

В настоящее время основные направления использования композиций на основе углеродных материалов связаны с технологическими процессами адсорбционного очищения. Композиции на основе пористых углеродных

материалов сначала получали преимущественно термической обработкой древесины, потом – каменного угля. Сейчас их делают почти из всех видов углеродного сырья: древесины и целлюлозы, каменного и бурого углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пеков, синтетических полимерных материалов, жидких и газообразных углеводородов, разных органических отходов.

Существующие виды поглощающих композиций условно можно разделить на четыре большие группы [10,11]:

- к первой группе относятся композиции, производимые на основе неорганического сырья;
- ко второй группе относятся композиции, производимые на основе органического сырья;
- к третьей группе относятся биологические композиции;
- к четвертой группе относятся композиции на основе наноматериалов, например, производимых на основе графита.

Первая группа композиций характеризует собой эпоху прошлого века. Среди природных поглощающих материалов можно отметить кокс, графит, торф, активированные угли, волокна и ткани, и др. Расчет затрат подводит к тому, что применение данных материалов несет экономическую неэффективность при их применении.

Вторая группа композиций, представленная на рынке поглощающих средств, считается в мире наиболее эффективной и используется в широчайших спектрах человеческой деятельности. Типичными представителями таких материалов служат поролон, синтепон, лавсан, карбамидные и полистирольные пенопласты, композиционные материалы на основе полиуретановой пены и др. [12]. Соответственно нельзя не обойтись без характеристики экологичности используемого в производстве полимерных композиций органического сырья, уровень опасности которого чрезвычайно высок. Для окружающей среды вредно как само производство данных смол, так и их использование в изготовлении продукции. В частности, при осуществлении полиуретанового покрытия для теплотрасс,

исполнители работ снабжаются средствами индивидуальной защиты с самыми высокими характеристиками по степени защиты.

Главная проблема, относящаяся к использованию композиций третьей группы, – это жесткий температурный режим, в рамках которого они могут быть применены. Дело в том, что для решения проблемы с утилизацией аварийного пролива углеводородов необходимо осуществить подбор и анализ эффективности биологической композиции, в связи с тем, что для каждого случая ликвидации последствий аварий требуется особый штамм бактерий, а зачастую, несколько десятков штаммов.

Кроме указанного выше, применение биологических композиций требует определенного времени для того, чтобы осуществить утилизацию пролива в полном объеме, что еще больше снижает их эффективность, особенно в тех случаях ликвидации последствий аварий, когда речь идет о проливах большого количества углеводородов. В зимних условиях, когда фиксируется минусовая температура, возможность применения биологических композиций сводится к минимуму. Фактически третья группа композиций может эффективно использоваться лишь в качестве завершающего этапа работ по рекультивации земель, зараженных продуктами органического производства с обязательным применением специальной техники.

Четвертая группа композиций – это, так называемые композиции на основе наноматериалов. Создание универсальных композиций с наноструктурой довольно трудоемкий процесс, имеющий нечто общее с созданием человека путем выращивания и соединения клеток организма. Причина нереальности создания такого поглощающего материала заключается в том, что если даже гипотетически предположить этот процесс, то исследователям понадобится создать уникальную структуру с широчайшим спектром нанопор, набор и размер которых должен соответствовать количеству известных химических элементов, соединений и иных компонентов. Независимо от предполагаемого метода использования таких композиций (на воде, на суше), нужен широчайший набор наноструктур с учетом очищаемой субстанции. При этом нет никакой гарантии, что при формировании

молекул химических веществ внутри нано-пустот, в результате концентрации, не произойдет реакции, которая изменит многие факторы (полярность, массу, размер и многое другое), а это требует обязательного учета в процессе создания такого материала, что увеличивает сложность структуры предполагаемого продукта.

Изучение возможности создания универсальной наноконструкции в истинном, научном смысле этого слова даже не обсуждается, так как для рынка этот продукт совершенно не нужен. Новый материал действительно уникален, но применение его для нейтрализации проливов АХОВ совершенно не эффективно, и производители в данных условиях должны сконцентрироваться на поиске новых направлений, где данный материал будет полезен.

В настоящее время существуют несколько основополагающих критериев для оценки композиций [13]:

- а) расход материала с учетом всех характеристик;
- б) сорбционная емкость;
- в) скорость поглощения;
- г) температурный режим работы;
- д) экологичность;
- е) возможность утилизации отработанного материала;
- ж) доступность сырья (полезных ископаемых, попутных продуктов в результате производства того или иного вида продукции);
- з) гарантийный срок хранения;
- и) условия хранения (температурный режим, влажность, солнечные лучи и прочее);
- к) показатели по уровню сложности извлечения материала (условно делятся на два: простой и сложный);
- л) степень простоты применения.

Из представленных критериев оценки для композиций природных пористых материалов существенное значение имеют: сорбционная емкость, расход, скорость поглощения, возможность утилизации отработанного материала и доступность исходного сырья.

Температурный режим при применении природных пористых материалов и композиций на их основе существенно не влияет на их поглощающую способность, так как процесс нейтрализации проливов АХОВ носит изотермический характер. В связи с тем, что природные композиции изготавливаются на основе природных пористых материалов – они экологически безопасны. По этой причине гарантийный срок хранения таких композиций не ограничен, а условия хранения не содержат специфических требований. Технология производства и применения композиций природных пористых материалов не требует дополнительных материальных затрат.

Поэтому эти критерии не учитывались в дальнейших исследованиях по разработке композиций природных пористых материалов.

С появлением на рынке материалов нового подхода к измерению показателей экономической эффективности, большинство производителей стали заявлять о том, что их продукция может регенерироваться, что допускает его повторное использование.

Методы регенерации условно можно разделить на три вида:

- а) химический;
- б) низкотемпературный термический;
- в) термический.

Под химической регенерацией понимают обработку материала жидким или газообразным органическими или неорганическими реагентами при температуре, как правило, не выше 1000 °С. Химически регенерируют как углеродные, так и не углеродные материалы. В результате этой обработки сорбат либо десорбируется без изменений, либо десорбируются продукты его взаимодействия с регенерирующим агентом. Химическая регенерация часто протекает непосредственно в адсорбционном аппарате. Большинство методов химической регенерации узкоспециальны для материалов определенного типа. Рассмотрим некоторые примеры химической регенерации активных углей.

Самый простой метод регенерации сорбата – нагревание его в некотором объеме воды. Это приводит к росту степени диссоциации и растворимости

материала и, в итоге, к десорбции части сорбата. Так, при регенерации активного угля нагревают воду и фильтруют ее через активный уголь. Эффект такой регенерации не выше 20 – 40 %.

Из всех методов химической регенерации угля наибольшее распространение, особенно в водоподготовке, получила обработка активных углей растворами гидроокиси и карбоната натрия. Регенерация 2,5 % гидроксида натрия позволяет 8 раз использовать уголь КАД-иодный для дезодорации воды (после четырехкратной регенерации), снижение сорбционной емкости составляет 40 – 50 %. Наличие плохо омыляемых примесей снижает со временем емкость угля.

Десорбция органического сорбата из активного угля растворами кислот используется сравнительно редко. Так, 2,5 % раствор серной кислоты десорбирует некоторые пестициды. Чаще кислоты служат окислителем композиций на угле. Окислителем органических композиций может быть и пероксид водорода.

В последнее время изучаются методы регенерации с использованием гамма-излучения, под воздействием которого происходит деструкция материала. В малых дозах это излучение инициирует окисление кислородом на активном угле органических соединений, присутствующих в воде. Доза облучения $3 \cdot 10^4$ рад/ч обеспечивает окисление аэрацией кислородом в воде таких соединений как лигнин, лигнинсульфат, бескислородная деструкция их требует дозы $1,1 \cdot 10^6$ рад/ч.

Низкотемпературная термическая регенерация – это обработка композиции паром или газом при 100 – 4000 °С. Процедура эта достаточно проста и во многих случаях ее ведут непосредственно в адсорберах. Водяной пар, вследствие высокой энтальпии, чаще других используют для низкотемпературной термической регенерации. Он безопасен и доступен в производстве.

Для пропарки адсорбера необходимы лишь парогенератор и холодильник-конденсатор. Отработанный конденсат направляется либо на сжигание, либо на выделение ценного продукта.

Химическая регенерация и низкотемпературная термическая регенерация не обеспечивает полного восстановления адсорбционных углей. Термическая регенерация – процесс весьма сложный, многостадийный, затрагивающий не

только сорбат, но и сам материал. Термическая регенерация приближена к технологии получения активных углей.

При карбонизации сорбатов различного типа на угле большая часть примесей разлагается в температурном диапазоне 200 – 500 °С, а при 4000 °С – обычно разрушается около половины всего адсорбата. Оксид углерода, диоксид углерода и метан являются основными продуктами разложения органического сорбата, выделяемые при нагревании от 350 до 6000 °С. В теории стоимость такой регенерации составляет 50 % стоимости нового активного угля.

Композиции природных пористых материалов не нуждаются в дорогостоящих и сложных процессах регенерации, поскольку стоимость их производства незначительная и при этом теряется всякий экономический смысл в поиске и разработке новых высокоэффективных методов регенерации.

Также композиции широко применяются для очистки морских и сточных вод от нефти и нефтепродуктов. В данном случае наиболее эффективно применение гидрофобных материалов, то есть не смачиваемых водой в естественных условиях, что встречается сравнительно редко. Зачастую производятся материалы, которым искусственно придаются водоотталкивающие свойства путем создания на поверхности минералов тонких слоев гидрофобизаторов органической или кремний органической природы [14].

Композиции с эффективными процессами сорбции органических соединений из водных растворов следует искать именно среди гидрофобных материалов, сорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами, т. е. силами электростатического притяжения мгновенного и индуцированного диполей электрически нейтральных атомов или молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы. Именно на границе раздела композиция – водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы, которые являются гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды.

Очевидно, что в этих случаях весьма эффективным является использование боновых заграждений, матов; для почвогрунтов – волокнистых материалов, нефтепоглощающих матов, или с помощью траншей, засыпанных сыпучими, или заполненными волокнистыми материалами с гидрофобностью 100 %. Применение композиций, поглощающих, а не разлагающих углеводороды оправдано как на воде, так и на суше в период возникновения пролива до утилизации 100 % заражения на воде и 95% на суше. Очевидно, что для этих целей малоэффективно и нецелесообразно.

Применение биокomпозиций на данном этапе работ также неэффективно, а зачастую приводит к разрастанию очага загрязнения [15]. Причина неэффективности биокomпозиций заключается в низких показателях по разложению углеводородов в больших объемах. Биокomпозиции эффективны на завершающем этапе работ и применяются как дополнительное средство для рекультивации нарушенных земель, что ведет к экономии средств предприятия, которые раньше тратились на утилизацию нефтешлама путем сжигания, или захоронения.

Выпускаемых промышленностью поглощающих материалов и композиций на их основе в мире достаточно большое количество и потенциальному потребителю довольно сложно разобраться в их качественных характеристиках. Только систематизированный анализ может раскрыть все особенности и представить объективные сведения. Декларируемые в рекламе физико-химические свойства, функциональные характеристики и цены имеют существенный разброс, что в значительной степени затрудняет целевой выбор композиции.

1.2.3 Общая характеристика сорбционной очистки проливов аварийно химически опасных веществ углеродными композициями

Углеродные композиции используют в разной форме:

- а) в виде порошка с размером частиц до 0,8 мм;
- б) гранул большего размера;

- в) блоков разной формы и величины;
- г) пленок;
- д) волокон тканей.

Наиболее распространенные – композиции в виде порошка, которые достаточно просто получать из измельченного сырья.

Пористый углеродный материал представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов [16]. В отличие от графита, пористый углеродный материал имеет свободное пористое пространство, что обычно представлено трехмерным лабиринтом из взаимозависимых расширений и сужений разного размера и формы. Различают микропоры (размер – 2 нм), мезопоры (размер в диапазоне от 2 до 50 нм) и макропоры с размером более 50 нм. Среди микропор выделяют супермикропоры с размером в диапазоне от 0,7 до 2 нм и ультрамикропоры с размером менее 0,6 – 0,7 нм. Благодаря наличию пор, пористый углеродный материал имеет высокую удельную поверхность и способен поглощать (сорбировать) различные вещества из жидкостей и газов. Понятие «сорбция» трактуется как повышение концентраций веществ вблизи деления фаз.

Способность пористых углеродных материалов к сорбции разных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционных групп. В качестве последних обычно выступают функциональные группы, которые образуются в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: феноловые (гидроксильные), карбонильные, карбоксильные, эфирные и другие [17].

Все многообразие углеродных композиций можно классифицировать по разным критериям, зависящим от: природы исходного сырья (твердая, жидкая, газообразная), методов получения, структурных и текстурных характеристик (пористость, поверхность, размеры и деление пор) и областей применения.

Пористые углеродные материалы образуются в результате протекания топочимических реакций при пиролизе (нагревании при отсутствии кислорода воздуха) ископаемого угля, торфа, древесины, целлюлозы, карбидов. В настоящее

время из древесины делают около 36 % углеродных поглощающих материалов, из каменных углей – 28 %, из бурых углей – 14 %, из торфа – 10 %.

Поскольку природные пористые материалы относятся к углеродным материалам, то приведенный выше механизм поглощения распространяется и на них.

1.2.4. Не углеродные композиции в процессах водоочистки

Для нейтрализации проливов АХОВ, очистки воды и других целей все большее применение находят не углеродные композиции естественного и искусственного происхождения (глинистые породы, цеолиты и некоторые другие материалы). Использование таких материалов обусловлено их достаточно высокой сорбционной емкостью, избирательностью, катионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью (иногда как местного материала).

Глинистые породы – наиболее распространенные неорганические композиции для очистки воды. Они обладают развитой структурой с микропорами, имеющими различные размеры в зависимости от вида минерала. Большая часть из них обладает слоистой жесткой или расширяющейся структурой. Механизм сорбции загрязнений на глинистых материалах достаточно сложен и включает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия углеводородных цепочек с развитой поверхностью микрокристаллов силикатов и кулоновское взаимодействие заряженных и поляризованных молекул с положительно заряженными участками поверхности материала, содержащими ионы водорода и алюминия.

Наибольшее распространение глинистые материалы получили для обесцвечивания воды, удаления неорганических примесей и особо токсичных хлорорганических соединений и гербицидов. Природные материалы добывают в непосредственной близости от места потребления, что постоянно расширяет масштаб их применения для очистки воды.

Цеолиты – разновидности алюмосиликатных каркасных материалов. Эти материалы имеют отрицательный трехмерный алюмосиликатный каркас со строго регулярной тетраэдрической структурой. В промежутках каркаса находятся гидратированные положительные ионы щелочных и щелочноземельных металлов, компенсирующих заряд каркаса, и молекулы воды. В адсорбционные полости цеолитов сорбируется лишь молекулы веществ, критический размер (диаметр молекулы) которых меньше эффективного размера входного окна, от этого и их второе название – молекулярные сита.

Известно более 30 видов природных цеолитов, но лишь часть из них образует крупные месторождения (80 % концентратов), удобные для промышленной переработки. Наиболее распространенные природные цеолиты:

- шабазит $(Ca, Na_2) [Al_2Si_4O_{12}]$ с размером окон 0,37 – 0,50 нм;
- морденит $(Na_2, Ca, K_2)_4(Al_8Si_{40})O_{96} \cdot 28H_2O$ с размером окон 0,67 – 0,70 нм;
- клиноптилолит $(Na_2K_2Ca)O Al_2O_3 10SiO_2 8H_2O$.

Для получения прочных и водостойких фильтрующих материалов из природных цеолитов их, также, как и глины, нагревают в печах с хлоридом и карбонатом натрия. Обработка поверхности цеолитов кремнийорганическими соединениями делает ее гидрофобной, что улучшает сорбцию нефти из воды. Природные цеолиты используются в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от поверхностных активных веществ, ароматических и канцерогенных органических соединений, красителей, пестицидов, коллоидных и бактериальных загрязнений. Кроме цеолитов и природных глин перспективными являются неорганические иониты.

Среди них можно выделить следующие:

а) гранулированные методом замораживания труднорастворимые фосфаты металлов (циркония, титана, хрома, железа, тория, сурьмы и др.), прежде всего, цирконилфосфат $(ZrO)_m(H_2PO_4)_n$ с различным отношением $m:n$, отличающийся высокой емкостью обмена, термической и радиационной устойчивостью и высокой селективностью к ионам цезия, рубидия, калия и аммония, а также таллия. Цирконилфосфат устойчив в концентрированных кислотных и солевых растворах,

сохраняя в них высокую ионообменную емкость и избирательность к вышеуказанным катионам. Цирконилфосфат может быть использован для извлечения из сильноокислых и сильноминерализованных радиоактивных растворов долгоживущего изотопа ^{137}Cs ; для разделения продуктов радиоактивного распада урана в атомных реакторах: $^{89}\text{Sr} - ^{137}\text{Cs}$, $^{89}\text{Sr} - ^{144}\text{Cs}$, $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{U}$; для отделения ^{95}Nb и ^{95}Zr от ^{106}Ru ; для извлечения ионов таллия из растворов в производстве и при использовании солей таллия;

б) синтетические титано- и цирканосиликаты, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами цеолитового уровня, высокой обменной емкостью и селективностью к ряду катионов. Труднорастворимый кристаллический оксалат циркония, селективный по отношению к катионам свинца и калия;

в) труднорастворимые соли поли- и гетерополикислот (фосфомолибдаты, фосфорвольфраматы, вольфраматы, фосфорарсенаты, производные фосфорносурьмяной кислоты, кремнесурьмяной кислот и другие), обладающие селективностью к редким щелочным, щелочноземельным и тяжелым металлам;

г) ферроцианиды щелочных и тяжелых металлов (железа, меди, цинка, молибдена, никеля, титана, олова, ванадия, урана, вольфрама и т.п.), способные к избирательной сорбции ионов рубидия, используются для поглощения рубидия, цезия из растворов и таллия из водных растворов. Например, с помощью ферроцианида щелочного металла и никеля эффективно извлекается рубидий из отработанного раствора при переработке карналлитовых руд.

Например, известно о возможности успешной очистки никелевых электролитов от примесей ионов меди, свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы, олова, висмута с помощью нерастворимых сульфидов и гидроксидов металлов (нерастворимого сульфида никеля, от примесей железа (II) и кобальта (II) с помощью гидроксидов никеля в сочетании с органическим сильноосновным анионитом АВ-17 на конечной стадии очистки).

Многие катиониты, в том числе цеолиты и глинистые минералы, могут работать только в солевых формах (натриевой, кальциевой и так далее). Они не могут быть переведены в водородную форму, так как при этом разрушается их

структура, и, следовательно, не могут применяться в технологии обессоливания и опреснения сточных и природных вод. Кроме того, обессоливание воды невозможно без одновременного использования анионитов, которые среди неорганических минералов и соединений встречаются весьма редко. Эти обстоятельства в немалой степени способствовали бурному развитию синтеза органических катионитов и анионитов на основе синтетических органических соединений, получивших широкое применение в технологии обессоливания воды, в гидрометаллургии драгоценных и цветных металлов, в технологии очистки сточных вод и в других отраслях.

Проанализировав механизмы поглощения не углеродных пористых материалов, мы пришли к выводу, что их применение не имеет практического эффекта для нейтрализации проливов АХОВ.

1.2.5 Композиции природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ, их краткие характеристики

Для нейтрализации проливов АХОВ используют много материалов естественного и искусственного происхождения, но использование дорогостоящего активного угля нерентабельно для этих целей. Наиболее широко он применяется в медицине.

Активный уголь – это пористые твердые тела, пустоты которых связаны между собой так, что структура их напоминает древесину. В зависимости от условий формирования активный уголь имеет моно- или полидисперсную структуру. Он состоит из многих беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, которые образовались в результате соединения углеродных атомов при нагревании углеродного сырья. Для изготовления активного угля может служить: уголь, древесина, полимеры, отходы пищевой, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности. Изготовление активного угля состоит из двух этапов: карбонизация сырья и активация полупродукта [18]. По способу производства активный уголь делится на дробимый и гранулированный. Предварительно

размолотое и отсортированное сырье карбонизируют в барабанных печах при 700 – 800 °С без доступа воздуха.

Активация – наиболее сложная и ответственная стадия получения активных веществ. Активирующими агентами могут быть кислород, водяной пар, углекислый и серный газы, а также неорганические соединения: хлориды цинка и кальция, сульфат, сульфид или карбонат калия, многообразные фосфаты. По окончании активации неорганические соединения, активируя добавки, вымывают из продукта.

Кроме активного угля широкое применение в процессах сорбции находит активный оксид алюминия. В промышленных масштабах его получают переосаждением гидрата глинозема путем его растворения в кислотах (серной, азотной) или в щелочи (едком натре) с последующим гидролизом, формированием, сушкой и прожариванием. Свойства синтезированного оксида зависят от структуры и морфологии выходного гидроксида, а также от условий термообработки. Существует большое число модификаций оксида алюминия. В промышленности активный оксид алюминия в зависимости от назначения, выпускается, в основном, трех сортов, каждый из которых содержит в себе ряд марок [19].

Отличные сорбционные свойства имеет цеолит, который представляет собой пористые кристаллические алюмосиликаты со строго регулярной кристаллической структурой. Они используются в промышленности для глубокой сушки и очистки газов и жидкостей. Общая формула цеолита: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где M – катион, который имеет валентность n ; x – коэффициент, который характеризует тип цеолита, иногда называется силикатным модулем; y – количество молекул воды.

Цеолит достаточно распространен в природе: встречается в вулканическом туфе, базальте, пегматитовых жилах и так далее. В промышленности, как правило, используют цеолит, полученный синтетическим путем – гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмосиликагелей [20, 21]. В процессе кристаллизации гидрогель превращается в мелкодисперсный порошок цеолита, который после промывания гранулируется с добавлением сопроводительного

вещества – глины. Введение соединений приводит к изменению ряда физико-химических свойств цеолита: каталитической активности, сорбционной емкости, механической прочности и других свойств. Потому промышленностью освоен выпуск гранулированного цеолита, не содержащего предварительно сформированного алюмосиликата путем кристаллизации. Естественный цеолит использует в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от синтетических поверхностно активных веществ, ароматических и канцерогенных органических соединений, красителей, пестицидов, коллоидных и бактериальных загрязнителей [20, 22]. Диатомиты, трепелы и опоки применяются в промышленности в качестве сорбентов различных жидкостей. По природе они являются осадочными горными породами. Приведенное описание производства активных углей свидетельствует об их дороговизне и нерентабельности применения в больших количествах при ликвидации масштабных проливов АХОВ.

Поэтому проблема создания дешевых композиций, и в то же время, приближающихся по своей сорбционной емкости и другим критериям, приведенным выше, к уровню активных углей – актуальная до настоящего времени. Разработка подобного аналога пока не осуществлена по причине отсутствия результатов исследования композиций на основе природных пористых материалов, заведомо считающимися малоэффективными, что не подтверждено результатами экспериментальных исследований в направлении ликвидации последствий ЧС.

1.2.6 Композиции природных пористых материалов, применяющиеся для очистки производственных стоков

Зараженные производственные стоки представляют угрозу для водных объектов, так как содержат высокотоксичные вещества, среди которых наиболее опасны соединения тяжелых металлов. Последние, попадая в окружающую среду и взаимодействуя с другими элементами, образуют токсиканты, даже незначительные количества которых могут нанести вред здоровью человека и

состоянию окружающей среды. Глубина нисходящей миграции опасных химических веществ, как показали трагические события на шахте «Александр-Запад» (1989 г.), достигает более одного километра.

Тяжелые металлы, включаясь в пищевую цепь, способны концентрироваться в организме до количеств, в сотни и тысячи раз превышающие их содержание в водной среде. Следует отметить, что металлы обладают ярко выраженным эффектом суммации, из-за чего совместное присутствие нескольких элементов усиливает их токсическое действие. Поэтому следует создавать водооборотные циклы на предприятиях с учетом регенерации отработанных технологических растворов, сточных вод и локальные замкнутые системы водопользования, которые являются основным звеном замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий в целом. На машиностроительных предприятиях при нанесении гальванических покрытий образуются сточные воды, содержащие ионы меди и цинка. Так как основное количество воды (95 – 98 %), при нанесении гальванических покрытий, приходится на промывные операции, возврат в технологический процесс воды от ванн промывки создает основу для организации замкнутого водного хозяйства [23]. Поскольку данные стоки разнообразны по составу и свойствам, объединение их для последующей очистки нерационально.

Выделение ионов тяжелых металлов из воды возможно различными способами:

- а) реагентным;
- б) сорбционным;
- в) ионообменным;
- г) электрохимическим;
- д) выпариванием.

Выбор способа зависит от масштабов производства, концентрации металлов в сточных водах, их стоимости. Наиболее часто применяют реагентное осаждение.

Однако этот способ вызывает вторичное заражение воды и потерю ценных компонентов с осадками. Кроме того, осаждение, как правило, осуществляется известью, из-за чего в очищенной воде увеличивается содержание солей кальция,

что затрудняет ее использование в оборотном водоснабжении. Поэтому использование недорогих композиций природных пористых материалов делает привлекательным создание водооборотных систем на гальванических производствах. Так же интенсивно используют ионный обмен, что позволяет применять широкий спектр ионообменных материалов, например, природные бентонитовые глины. Как правило, глубина залегания бентонитовых глин достаточно небольшая, что делает возможным их добычу открытым способом, благодаря чему они имеют невысокую стоимость. В составе бентонита преобладающим минералом является монтмориллонит с ярко выраженными ионообменными свойствами. Монтмориллонит содержит катионы металлов, которые выступают в качестве обменных катионов. Наиболее распространенным обменным катионом в бентонитах является катион кальция, но значительно большей активностью обладают катионы натрия, калия и водорода. Известны сорбционно-ионообменные материалы, созданные на основе бентонитовых глин путем их нанесения на поверхность базальтовых волокон [24]. Такие комплексы могут быть использованы для очистки стоков, содержащих тяжелые металлы.

Однако определенные трудности связаны как с самим процессом нанесения бентонитовых глин на базальтовые волокна, так и с невысокой механической прочностью полученного материала. Поэтому интересен поиск других материалов, которые могут служить каркасом при нанесении бентонитовых глин.

На многих предприятиях в качестве отходов вспомогательного производства образуются древесные опилки, которые можно использовать в качестве фильтровальных загрузок, но чаще всего их сжигают в котельных. В связи с этим, экономически целесообразно использовать древесные опилки в качестве материала для очистки сточных вод и получения новых сорбционных материалов путем нанесения на них активного комплекса, например, бентонитов. Известно, что сорбционная способность отходов деревообрабатывающего производства, в том числе древесных опилок, по отношению к ионам металлов невысока. Для ее увеличения опилки необходимо подвергнуть модификации, например, бентонитами. Опилки при этом являются основой, на которую наносится

бentonитовая глина в соотношении «бentonит:опилки» от 1:1 до 1:3. Были получены три вида нового сорбционно-ионообменного материала, названного «Беном», соотношением «бentonит:опилки» – 1:1; 1:2 и 1:3 [24, 25]. Сорбционная способность сорбционно-ионообменного материала, названного «Беном», приведена на рисунке 1.1. Лучшие результаты по очистке воды от ионов меди и цинка показал материал, приготовленный из кальциевого бентонита с содовой активацией [26, 27]. Сорбционная способность материала, приготовленного из кальциевого бентонита с содовой активацией, приведена на рисунке 1.2.

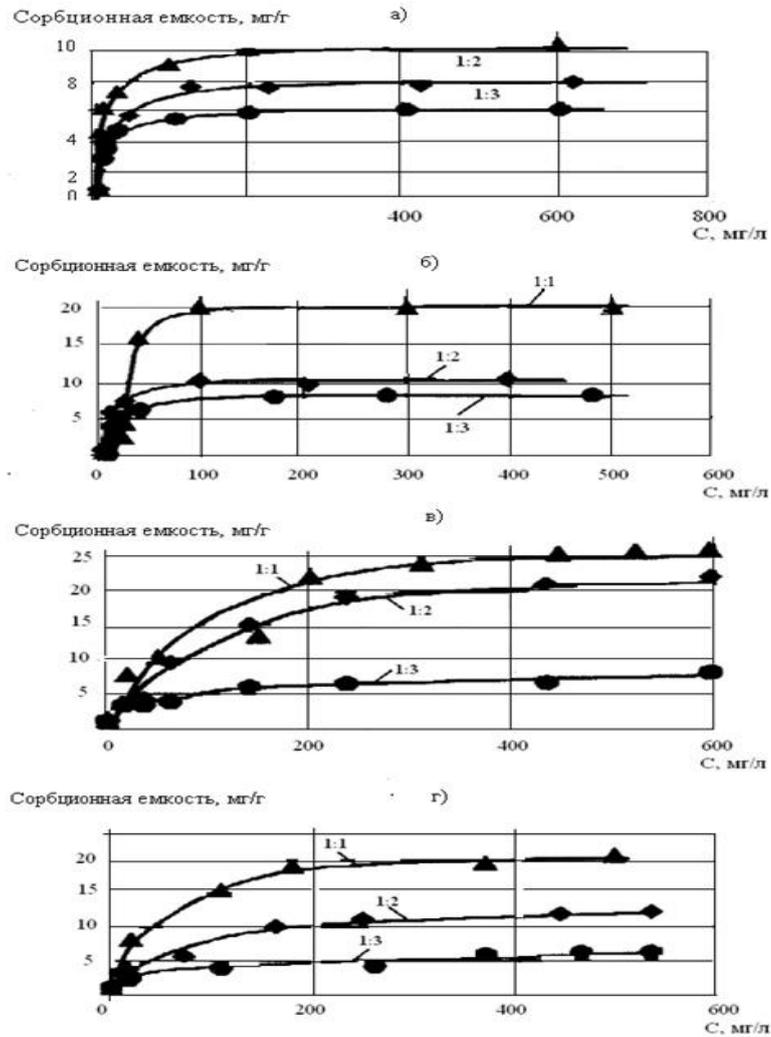


Рисунок 1.1 – Сорбционная способность сорбционно-ионообменного материала, названного «Беном»

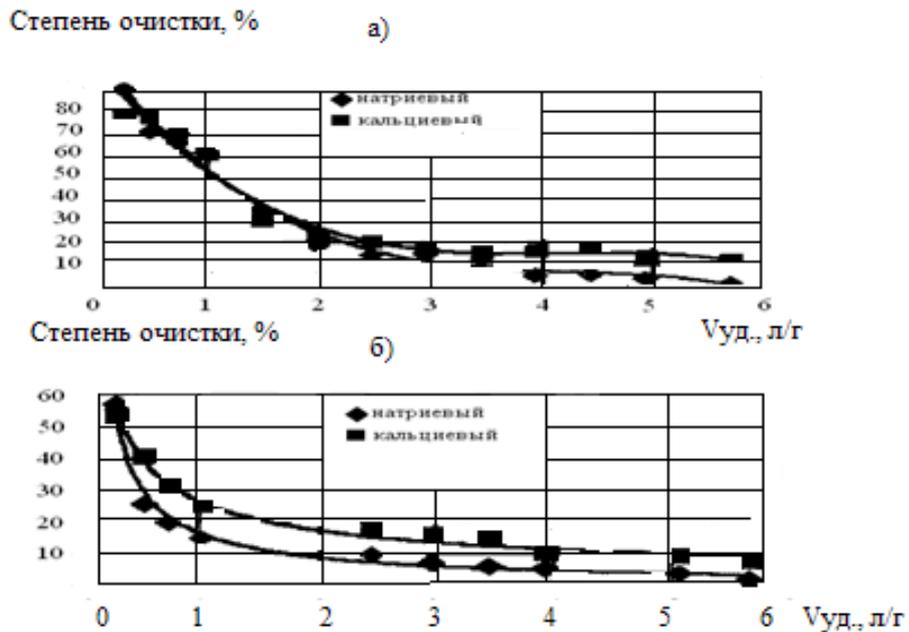


Рисунок 1.2 – Сорбционная способность материала, приготовленного из кальциевого бентонита с содовой активацией

Пропорционально количеству вводимого бентонита изменялась сорбционная емкость «Бенома». Для материала с соотношением бентонита и опилок 1:3 выявлено незначительное изменение сорбционной емкости, как по ионам меди, так и по ионам цинка. Вид бентонитовой глины практически не влияет на характер сорбции. Результаты исследований были положены в основу разработки принципиальной технологической схемы очистки промывных вод гальванических производств.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

а) полученный фильтровально-сорбционный материал можно использовать для извлечения ионов меди и цинка из водных растворов, лучший результат показал материал с соотношением бентонит – опилки 1:1;

б) вид применяемого бентонита не оказывает существенного влияния на сорбционные свойства материала;

в) материал можно регенерировать три раза, затем его следует утилизировать.

Перспективными материалами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются глинистые алюмосиликатные минералы, в основном бентонитовые глины (монтмориллонит и бейделлит), каолинит, биотит, вермикулит, оттапульгит (пальгорскит). Перечисленные сорбционные материалы являются весьма эффективными для указанных целей и исследования по разработке других композиций, в том числе и на основе природных пористых материалов, является не целесообразным.

Известно, что с целью повышения сорбционных свойств, материалы, используемые для очистки растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, подвергают различного рода модификациям [28]. Происходящие при этом изменения свойств, вследствие растворения определенной части оксидов, приводит к увеличению удельной поверхности и пористости материалов. Однако для этих целей используются дорогостоящие реактивы, а также образуются новые сточные воды, которые необходимо подвергать очистке. Современные технологии,

использующие поглощающие материалы, требуют качественно новых сорбционных материалов с повышенной емкостью и высокой избирательностью действия. Обычными методами модифицирования композиций путем прививки на их поверхности химических функциональных групп не удастся достичь кардинального изменения свойств природных композиций. При обычном модифицировании природного материала его пористая структура остается прежней, а изменяется только химическая природа поверхности путем закрепления на ее активных центрах модифицирующего агента в количествах, обычно не превышающих 1 – 5 % от массы материала. Работы в направлении поиска иных путей модифицирования природных композиций привели к созданию нового типа сорбционно-активных материалов – так называемых полусинтетических композиций [29, 30, 31]. Полусинтетические композиции представляют собой композиционные материалы, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов или другой обработкой [32]. В результате получают материалы, с отличными от исходного минерала природой поверхности и пористой структурой, сочетающие в себе полезные свойства исходного минерала и синтетических композиций. Общим недостатком описанных методов является то, что они дорогостоящи, сложны в исполнении, а также требуют использования импортного оборудования и дефицитных реагентов. Поэтому в современных экономических условиях разработка эффективных и недорогих методов очистки с использованием дешевого местного сырья является актуальной.

В заключение следует отметить, что большая практическая значимость природных минералов стимулирует исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов и композиций природных пористых материалов, рациональных технологий их применения не только в различных областях промышленности, но и при ликвидации последствий проливов АХОВ.

1.3. Современное состояние проблемы и постановка задач исследований

На основании проведенного анализа номенклатуры АХОВ, хранящихся и транспортируемых на территории ДНР в больших количествах, изучения их физико-химических и токсических свойств, с точки зрения неблагоприятного влияния на человека и экологию; исследования ассортимента, характеристик и свойств композиций, применяемых для очистки промышленных, бытовых выбросов, а также нейтрализации проливов АХОВ, на основе анализа результатов исследований за 15-летний период, решена основная научная задача – обоснование способов и средств нейтрализации проливов АХОВ композициями природных пористых материалов с целью снижения риска воздействия АХОВ на людей и экологию при ликвидации последствий ЧС.

Результаты проведенного анализа литературных данных и патентного поиска сводятся к следующему.

1. Установлено, что основными источниками химического загрязнения окружающей среды на территории ДНР являются промышленные и сельскохозяйственные предприятия и предприятия коммунального обслуживания. Весьма высока вероятность загрязнения АХОВ при возникновении ЧС техногенного характера, а также в результате ведения боевых действий и террористических актов.

2. АХОВ, которые используют или стационарно хранят в больших количествах на ХОО ДНР, и являются потенциальными источниками возникновения ЧС, связанных с авариями (разрушениями) на них и при транспортировке, являются: аммиак (NH_3), бензол (C_6H_6), хлор (Cl_2) и другие АХОВ.

3. Для устранения последствий аварий и других ЧС разработан и применяется широкий ассортимент материалов, применение которых на территории ДНР не рентабельно по техническим и экономическим соображениям. Они, в основном, применяются для поглощения жидких химических соединений за счет развитой пористой поверхности.

4. Анализ показал, что наиболее эффективными являются композиции природных пористых материалов. Наиболее широко применяемым для этих целей является активированный уголь. Но как показал проведенный анализ, технология его производства весьма дорогостоящая, а применение в больших количествах для ликвидации масштабных ЧС нецелесообразно. На территории ДНР такими материалами могут стать некоторые марки каменных углей, разновидности пород и ряд других материалов. В связи с этим, видится актуальным решение задачи по разработке и применению композиций на основе дешевых и доступных природных пористых материалов: каменный уголь, кокс, шлаки, зола-уноса и др., находящихся в достаточном количестве на территории ДНР.

5. Применение композиций на основе приведенных выше пористых материалов, позволит:

а) расширить ассортимент сырья на основе природных пористых материалов, находящихся в достаточных количествах на территории ДНР;

б) исключить дорогостоящие методы активации, применяемые с целью повышения физических параметров сырья, включающие электромагнитное воздействие (инфракрасная и ультрафиолетовая обработка), кислотную активацию, заменив их на более простые и технологичные способы получения композиций в больших объемах с достаточными сорбционными характеристиками;

в) ввиду дешевизны и доступности природных пористых материалов, нецелесообразно применение их регенерации, в связи с их утилизацией путем сжигания.

6. Установлено, что применение композиций природных пористых материалов наиболее эффективно и целесообразно при ликвидации последствий ЧС, связанных с разливами АХОВ. Менее эффективны данные композиции при очистке промышленных и коммунальных сточных вод, и производственных гальванических стоков.

7. Установлены основополагающие критерии для оценки композиций природных пористых материалов, такие как:

а) расход композиции с учетом всех характеристик;

- б) сорбционная емкость;
- в) скорость поглощения;
- г) температурный режим работы;
- д) экологичность;
- е) возможность утилизации отработанной композиции;
- ж) доступность сырья (полезных ископаемых, попутных продуктов в результате производства того или иного вида продукции);
- з) гарантийный срок хранения;
- и) условия хранения (температурный режим, влажность, солнечные лучи и прочее);
- к) показатели по уровню сложности извлечения сорбента (условно делятся на два: простой и сложный);
- л) степень простоты применения.

В то же время установлено, что температурный режим существенно не влияет на поглощающую способность, так как процесс нейтрализации проливов АХОВ носит изотермический характер, они экологически безопасны, гарантийный срок хранения таких композиций не ограничен, условия хранения не содержат специфических требований, технология производства и применения не требует дополнительных материальных затрат.

Изложенные в пунктах 1 – 7 результаты анализа и выводы позволили сформулировать следующие задачи:

1. Исследовать номенклатуру АХОВ – потенциальных источников заражения воды и почвы в результате ЧС.
2. Провести оценку физико-химических и токсических характеристик АХОВ, наиболее распространенных на территории ДНР.
3. Установить сорбционную активность природных пористых материалов (каменных углей, шлаков, кокса и др.) к наиболее распространенным АХОВ, способных вызвать химическое заражение воды и почвы в результате их аварийного пролива.
4. Выполнить анализ способов оценки риска воздействия АХОВ на промышленных объектах.

5. Выполнить анализ методических подходов по определению АХОВ и композиций для обеззараживания токсичных веществ химических производств.

6. Определить статическую и динамическую сорбционную емкость природных пористых материалов (каменных углей различных марок), промышленных отходов (шлаков, кокса, золы-уноса, золошлака, древесных опилок и др.) по наиболее распространенным АХОВ, способных вызвать заражение воды и почвы в результате ЧС.

7. Теоретически обосновать и экспериментально подтвердить оптимальную пористую структуру, гранулометрический состав природных пористых материалов для приготовления композиций на их основе.

8. Установить комплекс критериев в полном объеме характеризующих свойства композиций природных пористых материалов.

9. Разработать требования к композициям природных пористых материалов и на этой основе разработать технологические способы их применения.

10. Выполнить комплексную оценку рисков химического заражения АХОВ окружающей среды при ЧС с целью разработки эффективных мероприятий по устранению негативного влияния на природу и человека.

11. Разработать технологические способы применения композиций природных пористых материалов.

РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕМ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Критерии выбора природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ

В основу выбора природных пористых материалов, как перспективных композиций для нейтрализации проливов АХОВ, в настоящей диссертации положен главный количественный критерий сорбционной способности – сорбционная емкость материала. Сорбционная емкость зависит от геометрической характеристики материала – его сорбционного объема. Без знания сорбционного объема невозможно дать количественную оценку процессу поглощения (сорбции) композициями природных пористых материалов химически опасных веществ.

Представление о микропорах, как пустотах в твердом теле, соизмеримых с размерами сорбируемых молекул, позволяет утверждать, что при сорбционном взаимодействии сорбционное поле проявляется во всем пространстве микропор. Ограниченность пространства микропор, соизмеримых с диаметром молекул сорбата, приводит к тому, что сорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением всего пространства микропор. Поэтому основным параметром, характеризующим композицию, становится объем микропор.

Определить объем микропор и установить тот или иной структурный тип композиции можно на основании анализа изотерм сорбции газов и паров органических веществ. Теория объемного заполнения предлагает термическое уравнение сорбции

$$a = a_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right], \quad (2.1)$$

где a – количество вещества, поглощенного 1 г материала, г/г;

a_0 – предельная величина сорбции, г/г;

A – дифференциальная мольная работа сорбции, Дж/моль;

E – характеристическая энергия сорбции, Дж/моль;

n – показатель степени, зависящий от размеров пор материала, 1.

Сорбционный объем природных углей, в основном состоящий из объема микропор, является основной величиной, характеризующей сорбционную способность природных углей. Применение теории объемного заполнения микропор к природным пористым материалам позволяет провести оценку их сорбционной способности по отношению к жидкой или паровой фазе АХОВ, путем расчета объема микропор из экспериментальной изотермы адсорбции по уравнению (2.1).

В таблице 2.1 приведены данные по объему пор (объем микропор, фильтрационный объем и общий объем пор) и сорбционной метаноемкости на примере углей Донецкого угольного бассейна (Донецко-Макеевский район), не зависящие от величины горного давления и определенные, исходя из экспериментальных изотерм сорбции метана при температуре 30 °С, с применением теории объемного заполнения микропор Дубинина М.М. [33].

Таблица 2.1 – Сорбционная метаноемкость каменного угля [33]

Наименование шахты	Индекс пласта	Объем пор, см ³ /г				Сорбционная метаноемкость при 0,1 МПа
		объем микропор	фильтрационный объем	общий объем пор		
см ³ /г	%					
Имени Ю.А. Гагарина	l ₁	0,026	0,014	0,040	4,9	1,3
Имени М.И. Калинина	h ₁₀	0,035	0,009	0,044	5,6	2,8
Имени А.Ф. Засядько	l ₁	0,024	0,047	0,031	8,5	2,2
	m ₃	0,020	0,015	0,035	4,3	1,3
Имени А.А. Скочинского	h ₆	0,026	0,011	0,037	4,5	2,0
Имени В.М. Бажанова	m ₃	0,026	0,024	0,050	6,2	1,6
«Чайкино»	m ₃	0,027	0,024	0,051	6,3	2,0

Сорбционная метаноемкость каменного угля, представленная в таблице 2.1, получена объемным методом на сухих углях при температуре 30 °С и давлении

метана 0,1 МПа, в пересчете на нормальные условия, с учетом поправки на объемное заполнение микропор при полной сорбции [33].

В работе [34] приведена таблица с результатами определения удельной поверхности углей Донецкого угольного бассейна, сопоставленные со средними значениями внешней поверхности зерен для каждой испытанной фракции угля (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Результаты определения удельной поверхности углей Донецкого угольного бассейна, сопоставленные со средними значениями внешней поверхности зерен для каждой испытанной фракции угля [34]

Наименование шахты	Индекс пласта	Удельная и внешняя поверхность угля, м ² /кг, фракции, мм						
		0 – 0,2	0,2 – 0,5	0,5 – 1,0	1 – 2	2,0 – 2,5	2,5 – 3,0	3,0 – 3,5
Имени Ю.А. Гагарина	l ₁	$\frac{800^*}{83,9}$	$\frac{360}{30,7}$	$\frac{190}{13,2}$	$\frac{120}{6,2}$	$\frac{100}{3,1}$	$\frac{130}{2,1}$	$\frac{120}{1,7}$
	l ₃	$\frac{520}{80,8}$	$\frac{260}{29,6}$	$\frac{150}{12,7}$	$\frac{100}{5,9}$	$\frac{80}{3,0}$	$\frac{80}{2,0}$	$\frac{70}{1,6}$
Имени М.И. Калинина	l ₆	$\frac{620}{80,2}$	$\frac{270}{29,4}$	$\frac{160}{12,6}$	$\frac{70}{5,8}$	$\frac{70}{2,9}$	$\frac{80}{2,0}$	$\frac{70}{1,6}$
	l ₃	$\frac{640}{83,9}$	$\frac{240}{30,7}$	$\frac{90}{13,2}$	$\frac{70}{6,2}$	$\frac{40}{3,1}$	$\frac{40}{2,1}$	$\frac{40}{1,7}$
Имени А.Ф. Засядько	m ₃	$\frac{410}{82,6}$	$\frac{130}{30,3}$	$\frac{80}{13,0}$	$\frac{40}{6,1}$	$\frac{30}{3,0}$	$\frac{20}{2,0}$	$\frac{20}{1,7}$
	l ₁	$\frac{430}{72,7}$	$\frac{130}{53,3}$	$\frac{80}{22,9}$	$\frac{60}{10,7}$	$\frac{40}{5,3}$	$\frac{40}{3,6}$	$\frac{40}{2,9}$
Имени А.А. Скочинского	h ₆	$\frac{630}{43,8}$	$\frac{150}{12,5}$	$\frac{70}{5,8}$	$\frac{50}{2,9}$	$\frac{50}{1,9}$	$\frac{30}{1,6}$	$\frac{40}{1,1}$
		$\frac{580}{72,7}$	$\frac{450}{26,7}$	$\frac{210}{11,4}$	$\frac{80}{5,3}$	$\frac{60}{2,7}$	$\frac{80}{1,8}$	$\frac{90}{1,5}$
«Чайкино»	m ₃	$\frac{1170}{83,3}$	$\frac{360}{30,5}$	$\frac{110}{13,1}$	$\frac{70}{6,1}$	$\frac{70}{3,1}$	$\frac{80}{2,0}$	$\frac{60}{1,7}$

* В числителе приведено значение удельной поверхности углей, в знаменателе – внешней поверхности углей.

Таким образом, на основании положений теории объемного заполнения микропор можно сделать вывод, что главным критерием сорбционной способности является сорбционный объем материала.

2.2 Анализ методов определения сорбционной емкости природных пористых материалов по отношению к аварийно химически опасным веществам

На сегодняшний день в качестве основных экспериментальных методов, используемых для определения сорбционной емкости природных пористых материалов, можно выделить статистические и динамические методы. Классификация экспериментальных методов определения сорбционной емкости природных пористых материалов представлена на схеме (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Классификация экспериментальных методов определения сорбционной емкости природных пористых материалов

Кратко проанализируем каждый из методов определения сорбционной емкости природных пористых материалов по отношению к аварийно химически опасным веществам.

Статический метод предусматривает применение экспериментальной установки, которая включает в себя датчик давления, систему подачи газа в специальный сосуд-цилиндр с подвижным поршнем, содержащий материал. Изменение давления в установке, вызванное процессом сорбции, компенсируется уменьшением объема сосуда вследствие движения поршня. По изменению объема определяется количество сорбированного газа. В отличие от объемного метода, давление в системе подачи газа остается постоянным.

Для получения информативных данных по механизму сорбции в динамических условиях широко используют метод газовой хроматографии, при котором сорбируемое вещество пропускают через слой материала в хроматографической колонке до полного насыщения взятого количества материала сорбируемым веществом [35].

При помощи газового хроматографа анализируется изменение концентрации исследуемого газа в потоке инертного не сорбируемого газа, прокачиваемого через образец с материалом. Количество сорбированного газа определяется интегрированием кривой в зависимости концентрации, выходящего из колонки с сорбентом газа от времени.

Сущность объемного (волюметрического) метода состоит в том, что после измерения давления сорбированного газа или пара в калиброванном объеме, последний соединяют с сосудом, содержащим материал, и после установления равновесия в системе измеряют установившееся давление. Затем, основываясь на уравнении состояния газа, производят расчет количества сорбата.

Метод основан на прямом измерении увеличения веса материала в процессе сорбции жидкости. Лабораторный метод определения сорбционной емкости по отношению к нефтепродуктам изложен в межгосударственном стандарте [36]. Метод позволяет получить лабораторные результаты, которые можно использовать для сравнения материалов по их сорбционной емкости к нефтепродуктам, а также

для сравнительной оценки их эффективности.

Следует понимать, что в реальных условиях применения природных пористых материалов при ликвидации последствий ЧС, вызванных проливом (выбросом) химически опасных веществ, материал не будет контактировать с таким слоем вещества, который позволит ему быстро и полностью насытиться. Таким образом, результат испытания в соответствии с [36] представляет собой максимально возможную сорбционную способность и минимальное время насыщения, применимые только в случаях, когда толщина слоя химически опасного вещества равна или превышает толщину слоя материала.

К недостаткам весового метода можно отнести то, что в весовом методе обычно используют малые навески материала (менее 10 г) и прецизионные микровесы (наиболее широкое распространение получили весы Мак-Бена-Бакара, где в качестве рабочего элемента используется кварцевая пружина). Точность измерений по данному методу зависит, в первую очередь, от чувствительности весов для заданной навески материала, а также от точности определения давления и температуры.

При проектировании и разработке установки с использованием весовых замеров для обеспечения хорошей точности необходимо максимально уменьшить, а, в идеале, полностью исключить влияние внешних факторов на эксперимент.

Диэлектрический метод принципиально не отличается от объемного метода. В этом случае экспериментально определяют изменение диэлектрической постоянной газа до и после соединения калибровочного объема емкости с материалом, и затем находят изменение плотности сорбируемого газа. Отметим, что в области высоких давлений данный метод точнее объемного, так как не требуется коррекция результатов, вызванная не идеальностью (несовершенством) сорбата.

Метод электродинамической левитации одиночных частиц является разновидностью весового метода. Вначале эксперимента отдельные частицы материала под действием электромагнитного поля находятся во взвешенном состоянии. Затем в рабочую ячейку подается исследуемый газ и по изменению

интенсивности электромагнитного поля, необходимого для постоянного поддержания частиц во взвешенном состоянии, рассчитывается изменение массы частиц и величина сорбции. Метод, с точки зрения применения его к процессам сорбции, является относительно новым и пока его применение ограничивается комнатными температурами и небольшим диапазоном давлений. К недостаткам метода можно отнести очень малое количество исследуемого вещества (нанограммы).

Эксикаторный метод относится к разновидности весового и является самым доступным из всех известных методов, широко применяясь в промышленности для контроля качества поглощающих материалов [37].

Сорбционное равновесие в системе материал-сорбат (пар) происходит в термостатируемом эксикаторе, давление паров воды в объеме которого, обеспечивается насыщенными растворами солей или растворами серной кислоты различной концентрации. Однако описанный метод неприемлем для изучения интересующих нас гидрофобных углеродных материалов (природных углей, кокса и др.), так как в качестве стандартного сорбата необходимо использовать бензол.

Для бензола, согласно литературным данным, не выбрана такая доступная система бензол-растворитель, чтобы растворитель обладал низкой летучестью паров, то есть не сорбировался на материале, и не менял химическое состояние стандартного вещества. Авторы [38] предлагают адаптировать метод по [37] для изучения изотерм сорбции бензола на углеродных гидрофобных материалах (сибунит 987 П и сибунит 809 П, активный уголь ФАС-3 и активный уголь АЦБ), изменив подход к дозированию сорбата (бензола) в объеме эксикатора.

Эксикаторный метод не предполагает предварительного осушения воздуха в объеме эксикатора, поэтому методика может быть применима для изучения сорбционной емкости углеродных материалов, обладающих высокой селективностью к бензолу.

Комбинированный метод использует комбинации весового и динамического методов для определения изменения веса материала в процессе сорбции и концентрации в газовой фазе. Методика выполнения комбинированного метода

применима для определения сорбции многокомпонентных смесей газов с использованием объемного и весового методов, а также метода газовой хроматографии. Взвешивание проводится в начале и в конце экспериментов, что позволяет корректировать данные, полученные объемным методом. Такая коррекция необходима, если возможна сорбция в других частях экспериментальной установки (в этом случае объемный метод будет давать завышенные значения сорбции). Как правило, комбинированные методы позволяют получить больше информации о процессах сорбции и используются для комплексного исследования сорбции многокомпонентных газов на различных материалах. При выборе метода исследования сорбционных свойств природных пористых материалов из вышеперечисленных методов необходимо было оценить роль каждого из критических факторов, сказывающихся на качестве измерения изотерм сорбции и точности построения изотерм.

К таким факторам относятся:

- условия подготовки образца к экспериментам;
- метод определения количества сорбированного вещества;
- контроль температуры материала в течение эксперимента;
- объем рабочей установки и вспомогательных емкостей;
- отклонение поведения исследуемого газа от идеального;
- воздействие окружающей среды;
- определение момента установления равновесия в термодинамической системе «газ (пар) – твердое тело».

Отметим, что на точности экспериментальных измерений также сказываются область давлений и температур, в которой проводятся измерения. Для сравнения существующих методов определения сорбционного объема материалов, способов измерения изотерм сорбции, с целью выбора оптимальных экспериментальных методов определения сорбционного объема материалов, и исходя из задач, определенных ранее, была составлена сравнительная таблица 2.3 характеристик экспериментальных методов определения сорбционных свойств природных пористых материалов, которая наглядно характеризует достоинства и недостатки

того или иного метода. На основе данных, приведенных в таблице 2.3, выполнен сравнительный анализ экспериментальных методов определения сорбционной емкости материалов, позволяющих получить наиболее достоверные результаты при оценке эффективности поглощения аварийно химически опасных веществ.

Таблица 2.3 – Сравнительная характеристика экспериментальных методов определения сорбционных свойств природных пористых материалов

Наименование метода	Измеряемый параметр	Достоинства метода	Недостатки метода
1	2	3	4
Объемный (волюметрический) метод	Равновесное давление и соответствующий объем сорбированного вещества	Возможность изучения материала с небольшой удельной поверхностью путем загрузки больших навесок в адсорбционную камеру	При малой суммарной поверхности материала, помещенного в ампулу, снижается точность измерений, накопление ошибок, вызванных тем, что результаты измерения и расчета каждой последующей точки зависят от предыдущих, длительная подготовка установки
Диэлектрический метод	Диэлектрическая постоянная	Не требуется коррекция результатов, вызванная неидеальностью (несовершенством) сорбата	Требуется термостатирование и предварительные калибровки большого количества вспомогательных емкостей, сосудов, сечений трубопроводов и т.п., что усложняет процесс измерений

Продолжение таблицы 2.3			
1	2	3	4
Весовой (гравиметрический) метод	Вес образца	Прямое измерение сорбции в каждой точке изотермы, вне зависимости от полученных при предыдущих измерениях, погрешности отдельных измерений не суммируются, как в объемном методе. В весовых установках нет необходимости знать объемы емкостей рабочей части установки, при измерениях в интервале давлений, далеких от давления насыщенного пара сорбата, термостатировать достаточно пространство, в котором находится материал	Время установления сорбционного равновесия зависит от величины относительного давления пара P/P_S , малая величина навески (около 10^{-7} г), необходимость высокочувствительных электронных микровесов
Динамический метод	Концентрация сорбата, расход газа	Статические процессы распределения веществ между фазами (материал-исследуемое вещество) повторяются многократно. Не требуется вакуумного насоса, так как измерения проводятся при атмосферном давлении	Ограничен конкретными условиями и не учитывает многообразия ситуаций, которые могут возникнуть при использовании материалов в реальных условиях нейтрализации проливов АХОВ
Метод электродинамической левитации одиночных частиц	Изменение массы частиц сорбента	Прямое измерение сорбции в каждой точке изотермы, вне зависимости от полученных при предыдущих измерениях	Необходимость высокочувствительных электронных микровесов для определения очень малых количеств исследуемого вещества (нанограммы)

Продолжение таблицы 2.3			
1	2	3	4
Экскаторный метод	Вес сорбированного вещества	Прямое измерение увеличения веса сорбента в процессе сорбции исследуемого вещества	Невозможность проведения исследований в широком диапазоне давлений и температур, изучения процессов сорбции токсичных веществ, а также веществ с низкими критическими температурами, сложность термостатирования образца
Комбинированный объемно-весовой метод	Вес и объем сорбированного вещества	Комплексное исследование сорбции многокомпонентных газов на различных материалах	Применим только для многокомпонентных систем
Динамический экспериментальный с применением газовой хроматографии	Концентрация сорбата, расход газа	Простота в аппаратном оформлении, высокая производительность (высокая скорость процесса), эффективность (многократные акты сорбции-десорбции) и чувствительность	

В результате выполненного анализа данных, пришли к выводу о том, что для наших исследований невозможно использовать такие экспериментальные методы, как метод электродинамической левитации одиночных частиц (слишком малая навеска материала), комбинированный объемно-весовой метод (применим только для многокомпонентных систем), статический (продолжительность по времени, сложность проектирования и производства установки по определению сорбционной емкости).

Кроме того, выполнение объемного и диэлектрического методов требует термостатирования и предварительной калибровки большого количества вспомогательных емкостей, сосудов, сечений трубопроводов, что значительно усложняет процесс измерений. В основу экспериментальных исследований процессов сорбции в настоящей работе положены весовой и эксикаторный методы в статических условиях эксперимента, а также адсорбционный метод в потоке газа в динамических условиях эксперимента.

Важным достоинством выбранных методов является то, что величины сорбции, измеренные этими методами в каждой точке, не зависят от предыдущих измерений, поэтому погрешности отдельных измерений (случайные или систематические) не суммируются, как в объемном или диэлектрическом методе. При исследовании сорбционных свойств с помощью выбранных экспериментальных методов основными контролируемыми параметрами являются температура и давление, а измеряемыми величинами – масса сорбируемого вещества и расход газа.

2.3. Обоснование методических подходов при оценке сорбционной емкости природных пористых материалов

Нами обоснованы различные методические подходы, которые могут быть применены в настоящей работе при оценке сорбционной емкости природных пористых материалов.

Сущность метода определения сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу весовым методом заключается в том, что материал подвергают испытаниям в соответствии с [36, 39], который позволяет определить его сорбционные характеристики по отношению к АХОВ, в нашем случае – по бензолу.

Метод позволяет получить лабораторные результаты, которые можно использовать для сравнения значений сорбционной емкости материалов по бензолу и сравнительной оценки их эффективности. Результаты настоящего испытания

применимы только в случаях, когда толщина слоя бензола равна, или превышает толщину слоя сорбента.

Сорбционную емкость материалов по бензолу (S_m , г/г) вычисляли по формуле:

$$S_m = \frac{S_S}{S_0}, \quad (2.2)$$

где S_S – масса сорбированного бензола, г;

$S_S = (S_{ST} - S_0)$ – масса сорбированного бензола, г;

S_{ST} – масса пробы материала после обработки бензолом при проведении испытания на сорбцию, г;

S_0 – масса пробы материала, взятой для испытания (сухой), г.

Сущность определения сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу эксикаторным методом заключается в доведении образцов материалов, предварительно высушенных до постоянной массы, до равновесного состояния в искусственно созданной паровоздушной среде бензола, и последующем определении сорбции паров бензола путем взвешивания.

Для этого определяют массу испарившегося в эксикаторе бензола при экспозиции 18 ч (m_S , г), считающегося пропорциональным давлению насыщенных паров бензола при абсолютной температуре окружающей среды (P_S , мм.рт.ст.). Затем в эксикатор помещают три образца материала определенного типа и бензол в открытой чаше. При этом масса бензола в открытой чашке m_{0i} , г ($i = 1 \dots 7$, где i – количество опытов с варьированием массы бензола), изменяется для каждого опыта, но не превышает значения m_S .

После экспозиции определяют абсолютное увеличение массы навески материала Δm_j , г ($j = 1 \dots 3$, где j – количество бюксов с навеской материала, одновременно помещенных в эксикатор). Равновесную сорбционную емкость a_{ij} , г/г, рассчитывают по уравнению

$$a_{ij} = \frac{\Delta m_j}{m_0}, \quad (2.3)$$

где m_0 – исходная масса навески материала перед экспозицией, г.

Равновесное относительное давление паров P/P_S , 1, определяют из соотношения

$$P/P_S = \frac{(m_{0i} - \sum_1^3 \Delta m_j)}{m_S}. \quad (2.4)$$

Для определения максимальной сорбционной емкости материала при $P/P_S = 1$ в эксикатор помещают бензол в количестве, значительно превышающем m_S . Далее для каждого материала графически строят изотерму сорбции паров бензола в виде зависимости $a_{ij} = f(P/P_S)$.

Исследования динамической сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу адсорбционным методом в потоке газа выполняли с использованием экспериментальной (лабораторной) установки по определению динамической сорбции твердых материалов (рисунок 2.2).

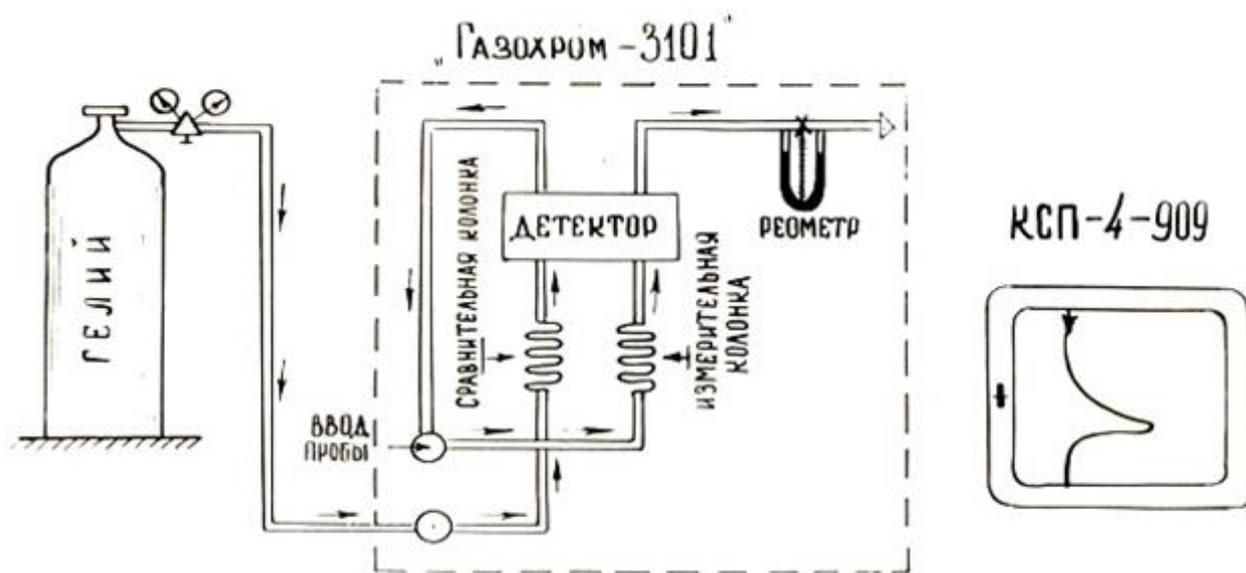


Рисунок 2.2 – Экспериментальная (лабораторная) установка по определению динамической сорбции твердых материалов

Установка состоит из лабораторного хроматографа «Газохром 3101», электронного потенциометра типа КСП-4-909 (регистратор), баллона с газом-носителем (гелий), редуктора давления и манометра образцового. Запись сигналов детектора на ленте потенциометра представляет собой хроматограмму.

При проведении эксперимента фиксировались следующие показатели: барометрическое давление воздуха; абсолютная температура окружающей среды; объемная скорость газа-носителя; скорость движения диаграммной ленты; общая масса навески материала; количество введенного бензола; площадь пика под всей выходной кривой хроматограммы, вычисляемая методом трапеций; калибровочная константа детектора.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали методом Глюкауфа [40, 41] по основному уравнению, полученному из материального баланса хроматографического процесса с допущением о мгновенном установлении сорбционного равновесия по формуле

$$a = \frac{K\omega}{mq} \int_0^h (z_h - z_0), dh = \frac{K\omega}{mq} S_{\text{адс}}, \quad (2.5)$$

где a – количества вещества, поглощенного 1 г материала, г/г;

K – калибровочная константа детектора, ммоль/см⁴;

ω – объемная скорость газа-носителя, см³/мин;

m – общая масса навески материала, г;

q – скорость движения диаграммной ленты, см/мин;

$z_h - z_0$ – расстояние на диаграммной ленте самописца от момента выхода газа с определенной концентрацией сорбата (т.е. до соответствующего отклонения h), см;

h – отклонение пера самописца от основной линии, см;

$S_{\text{адс}} = \int_0^h (z_h - z_0) dh$ – площадь, определяемая на диаграммной ленте самописца между осью h и растянутым пиком сорбата, см².

Калибровочную константу детектора рассчитывали по формуле

$$K = \frac{m_a q}{S_{\text{пика}} \omega}, \quad (2.6)$$

где m_a – количество введенного вещества (бензола), мл;

$S_{\text{пика}}$ – площадь пика под всей выходной кривой хроматограммы, вычисляемая методом трапеций, см².

Подставив выражение (2.6) в уравнение (2.5), получили упрощенную формулу определения количества бензола, поглощенного 1 г материала, то есть его сорбционную емкость

$$a = \frac{m_a S_{\text{адс.}}}{m S_{\text{пика}}}. \quad (2.7)$$

Метод Глюкауфа позволяет быстро получить изотермы сорбции из хроматограммы [36, 38, 42]. Для расчета изотермы сорбции необходимы следующие исходные данные:

- абсолютная температура окружающей среды T , К,
- барометрическое давление воздуха $P_{\text{бар.}}$, мм рт. ст.,
- объемная скорость газа-носителя ω , см³/мин,
- общая масса навески материала m , г,
- количество введенного вещества (бензола) m_a , мл,
- калибровочная константа детектора K , ммоль/см⁴.

Количество введенного бензола, m_a , вычисляли по формуле

$$m_a = \frac{NQ}{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}, \quad (2.8)$$

где $N_{\text{дел.}}$ – количество делений микрошприца, 1;

Q – вес бензола, заключенном в одном делении микро шприца, г;

$M_{\text{C}_6\text{H}_6}$ – молекулярный вес бензола, г/моль.

Искомую величину сорбции рассчитывали по формуле (2.7) для каждого значения h , отмеченного на хроматограмме. Соответствующие ей значения равновесного относительного давления паров P/P_S , 1, определяли из выражения

$$P/P_S = \frac{hkRT}{p_S}, \quad (2.9)$$

где k – градуировочный коэффициент, 1;

R – универсальная газовая постоянная, равная $62,36 \frac{\text{мм рт.ст. см}^3}{\text{ммоль град}}$;

P_S – давление насыщенных паров бензола при абсолютной температуре окружающей среды, мм рт. ст.

Величину P_S вычисляли по уравнению

$$\lg P_S = M - \frac{N}{T} \quad (2.10)$$

где M и N – константы, вычисляемые по критическому давлению газа $P_{кр.}$.

На основании проведенных расчетов строили изотермы сорбции бензола на исследуемых природных пористых материалах. Исходя из полученных хроматографических изотерм, строили график в координатах $[\lg P_S/P]^2 - \lg a$. Отрезок C , отсекаемый графиком на оси ординат, представляет собой величину

$$C = \lg \frac{w_0^x}{v}, \quad (2.11)$$

где w_0^x – сорбционный объем материала, $\text{см}^3/\text{г}$;

v – мольный объем бензола, $\text{см}^3/\text{ммоль}$.

С помощью приведенных методик выполнены экспериментальные исследования по определению сорбционной емкости материалов.

Методика определения зависимости сорбционной емкости природных пористых материалов от фракционного (гранулометрического) состава основана на

методе ситового анализа. Сущность метода заключается в количественном определении остатка материала на ситах после просева с последующим вычислением его содержания в процентах от общей массы навески, взятой для отсева.

При проведении экспериментальных исследований навеску материала в количестве 10 г помещали на верхнее сито (в наборе сит) и производили просеивание ручным встряхиванием в течение 15 – 20 мин, периодически очищая сито от застрявших частиц мягкой кистью. Остаток материала на каждом сите переносили в предварительно взвешенный стеклянный стаканчик и определяли его массу.

Содержание остатка материала после просева на каждом сите X , %, вычисляли по формуле

$$X = \frac{m_c}{m} \cdot 100 \quad (2.12)$$

где m_c – масса остатка материала на сите, г;

m – общая масса навески материала, г.

За результат испытаний принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных испытаний.

При проведении исследования зависимости сорбционной емкости от массовой доли воды природных пористых материалов методика определения учитывает разное исходное состояние влажности угля, шлака и опилок. Кроме того, изменение сорбционных свойств материалов возможно вследствие влияния атмосферной влаги при подготовке (измельчение, отсев), воздействия природных внешних условий в виде атмосферных осадков разной интенсивности: дождя, снега, инея при хранении, перевозке и применении природных пористых материалов и композиций на их основе.

Методика экспериментальных исследований состояла из двух основных этапов. Первый этап предусматривал воспроизведение реальных условий влияния влаги на материалы и определение массовой доли воды в разных состояниях материалов: исходное (воздушно-сухое состояние) W_0 , после высушивания при

110 °С в течение 1 ч W_1 и 6 ч (до постоянной массы) W_2 , после насыщения в течение 40 сут парами воды в эксикаторе с относительной влажностью воздуха 80% W_3 и 97% W_4 , после насыщения водой (погружение пробы в воду) в течение 20 сут W_5 .

Второй этап исследований заключался в определении сорбционной емкости по бензолу a в соответствующих состояниях образцов материалов (рисунок 2.3). Перед исследованиями образцы материалов измельчали и просеивали через лабораторные сита. Для изучения процессов сорбции взяты пробы материалов пяти фракций: крупной с размерами частиц 1 – 2 и 2 – 3 мм, средней 0,315 – 0,500; 0,5 – 1,0 мм и мелкой 0,250 – 0,315 мм. Массовую долю воды в материалах, отличающихся влажностью, определяли весовым методом по потере массы навески взвешиванием. Исходную массовую долю воды в пробе материала (воздушно-сухое состояние) W_0 , %, рассчитывали по формуле

$$W_0 = \frac{m_0 - m_2}{m_0 - m_6} \cdot 100, \quad (2.13)$$

где m_0 – масса бюкса с пробой материала до сушки, г;

m_2 – масса бюкса с пробой материала, высушенной при 110 °С в течение 6 ч до постоянной массы, г;

m_6 – масса бюкса, г.

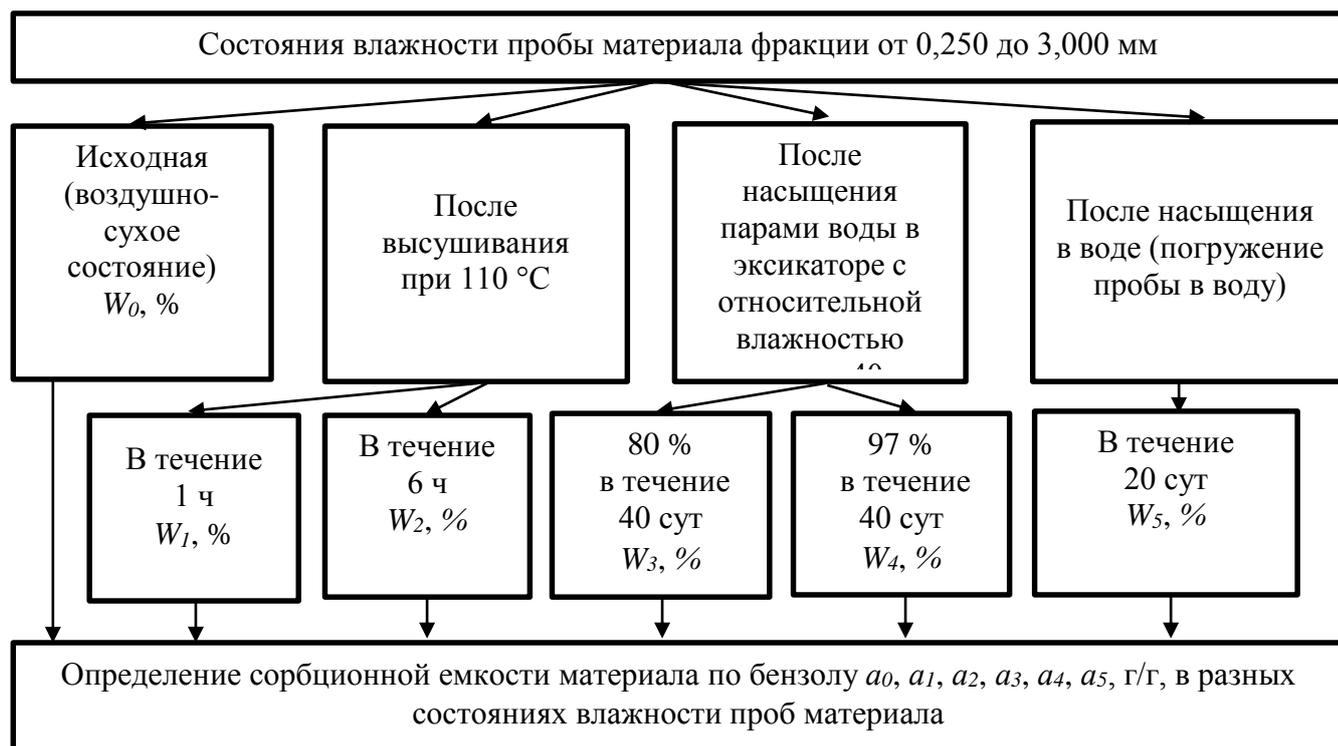


Рисунок 2.3 – Исследуемые состояния влажности и последовательность выполнения эксперимента

Массовую долю воды в материале, высушенном при 110 °С в течение 1 ч $W_1, \%$, определяли по формуле

$$W_1 = \frac{(m_0 - m_2) - (m_0 - m_1)}{m_{01}} \cdot 100, \quad (2.14)$$

где m_1 – масса бюкса с пробой материала, высушенной при 110 °С в течение 1 ч, г;

m_{01} – масса пробы материала, высушенной при 110 °С в течение 1 ч, г.

Экспериментальным путем установлено, что массовая доля воды в пробе материала, высушенного до постоянной массы при 110 °С в течение 6 ч $W_2, \%$, равна нулю. Массовую долю воды после насыщения парами воды в эксикаторе определяли после выдерживания предварительно высушенных до постоянной массы проб материалов в закрытых эксикаторах с заданными значениями относительной влажности воздуха (80 и 97%) в течение 40 сут.

Массовую долю воды после насыщения материала парами воды при

относительной влажности воздуха в эксикаторе 80% в течение 40 сут $W_3, \%$, вычисляли по формуле

$$W_3 = \frac{m_3 - m_2}{m_{03}} \cdot 100, \quad (2.15)$$

где m_3 – масса бюкса с пробой после насыщения в эксикаторе при относительной влажности воздуха 80 % в течение 40 сут, г;

$m_{03} = (m_3 - m_6)$ – масса пробы материала после насыщения в эксикаторе при относительной влажности воздуха 80% в течение 40 сут, г.

При относительной влажности воздуха в эксикаторе 97% $W_4, \%$, по формуле

$$W_4 = \frac{m_4 - m_2}{m_{04}} \cdot 100, \quad (2.16)$$

где m_4 – масса бюкса с пробой после насыщения в эксикаторе при относительной влажности воздуха 97 % в течение 40 сут, г;

$m_{04} = (m_4 - m_6)$ – масса пробы после насыщения в эксикаторе при относительной влажности воздуха 97% в течение 40 сут, г.

Массовую долю воды после насыщения материала в воде в течение 20 сут $W_5, \%$, определяли с помощью лабораторного метода, который заключается в выдерживании проб, предварительно высушенных до постоянной массы, в воде в течение 20 сут и последующем определении массовой доли воды путем взвешивания.

Расчет W_5 выполняли по формуле

$$W_5 = \frac{(m_5 - m_k) - m_{02}}{m_{05}} \cdot 100 \quad (2.17)$$

где m_5 – масса корзиночки с пробой после насыщения водой в течение 20 сут, г;

m_k – масса корзиночки, г;

m_{02} – масса пробы после высушивания в течение 6 ч, г;

$m_{05} = m_5 - m_k$ – масса пробы после насыщения водой в течение 20 сут, г.

Сорбционную емкость материалов по бензолу после определения массовой доли воды в каждом исследуемом состоянии влажности определяли ускоренным весовым методом, сущность которого заключается в прямом измерении увеличения массы исследуемого материала в процессе сорбции бензола в течение 15 мин.

Сорбционную емкость длиннопламенного газового угля, котельного шлака и древесных опилок по бензолу вычисляли по формуле

$$a = \frac{M_S}{M_0}, \quad (2.18)$$

где a – сорбционная емкость по бензолу (см. таблицу 3.3);

$M_S = (M_{ST} - M_0)$ – масса сорбированного бензола, г;

M_{ST} – масса пробы материала после обработки бензолом, г;

M_0 – масса пробы материала до обработки бензолом, г.

Экспериментальные исследования сорбционной емкости по бензолу двух- и трехкомпонентных композиций на основе шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных ускоренным весовым методом, а также установление аналитической зависимости сорбционной емкости от компонентного состава композиций проводились методом симплекс решетчатого планирования эксперимента.

При изучении свойств эти смесей, зависящих только от соотношения компонентов, факторное пространство представляет собой правильный $(q-1)$ -мерный симплекс. При этом выполняется условие – содержание всех компонентов смеси постоянно и равно 1

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (2.19)$$

где q – число компонентов смеси, 1;

x_i – содержание i -го компонента в смеси, массовая доля, 1.

Условие (2.19) при построении диаграмм «состав-свойство» дает возможность независимо варьировать каждым фактором и определяет в $(q-1)$ -мерном пространстве переменных x_i область их допустимых изменений, называемую симплексом.

Сорбционную емкость по бензолу образцов шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных, а также их двух- и трехкомпонентных модельных смесей определяли ускоренным весовым методом, установленным стандартом [36], сущность которого заключается в прямом измерении увеличения веса исследуемого материала в процессе сорбции бензола в течение 15 мин. Результаты экспериментальных исследований позволили провести сравнительную оценку эффективности композиций природных пористых материалов по их сорбционной способности.

Сорбционная емкость материала по бензолу, определенная весовым ускоренным методом, рассчитывалась по формуле

$$a = \frac{M_S}{M_0}, \quad (2.20)$$

где $M_S = (M_{СТ} - M_0)$ – масса сорбированного бензола, г;

$M_{СТ}$ – масса пробы материала после обработки бензолом при проведении испытания на сорбцию, г;

M_0 – масса исходной пробы материала, г.

Методика определения сорбционной емкости по бензолу двух- и трехкомпонентных модельных смесей на основе шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных аналогична приведенной выше методике.

Методика комплексной оценки риска химического загрязнения окружающей среды, вызванного проливами аварийно химически опасных веществ предусматривает обоснование подходов на основе анализа риска, как некоторой

количественной оценки, что особенно важно для предупреждения химических аварий и ликвидации их последствий. Для прогнозирования риска аварии на ХОО, на которых производятся, используются, перерабатываются, хранятся, транспортируются, уничтожаются АХОВ, определяют необходимость и периодичность проведения анализа риска; изучают конкретные подходы, принципы и понятия приемлемого риска, устанавливают его уровни и критерии оценки; разрабатывают общие требования к процедуре проведения оценки риска и оформлению результатов, а также представляют основные методы анализа опасностей и риска возникновения аварий на ХОО.

При проведении декларации промышленной безопасности опасных производственных объектов следует рассматривать следующие количественные показатели риска [43, 44]: потенциальный территориальный, индивидуальный, коллективный, социальный, технический и экономический.

Потенциальный территориальный риск $R(x,y)$ рассчитывался по формуле

$$R(x, y) = \sum_i^j \lambda_j \cdot P_j(x, y) \quad (2.21)$$

где λ_j – частота реализации сценария аварии;

$P(x,y)$ – вероятностная зона поражения для каждого сценария аварии с учетом распределения субъектов $N(x,y)$.

Индивидуальный риск (N_R) рассчитывался по формуле

$$N_R = \int_S N(x, y), \in R(x, y) > 0 \quad (2.22)$$

где $N(x,y)$ – средний показатель индивидуального риска для субъектов воздействия (количество человек, которые могли подвергнуться риску поражения);

$R(x,y)$ – потенциальный территориальный риск.

Коллективный риск (F) рассчитывался по формуле

$$F = \int_S N(x, y) \cdot R(x, y) \quad (2.23)$$

Социальный риск (N_*) рассчитывался по формуле

$$N_* = \int_S N(x, y) \cdot P(x, y). \quad (2.24)$$

С точки зрения масштабов и тяжести негативных последствий ЧС, а также различного рода явлений и преобразований, снижающих качество жизни людей, социальный риск определяют по формуле

$$R_C = \frac{1000 \cdot (C_2 - C_1)}{L} \cdot (t), \quad (2.25)$$

где C_1 – смертность в единицу времени в исследуемой группе в начале периода наблюдения до развития чрезвычайных событий, чел.;

C_2 – смертность в исследуемой группе в конце периода наблюдения на стадии затухания ЧС, чел.;

L – общая численность исследуемой группы, чел.

Технический риск R_T (комплексный показатель надежности элементов технической среды), определяли по формуле

$$R_T = \frac{\Delta T_S(t)}{T_S(f)}, \quad (2.26)$$

где ΔT_S – число аварий в единицу времени на идентичных технических системах и объектах, ед.;

T_S – число идентичных технических систем и объектов, подверженных общему фактору риска, ед.

Экологический риск (R_O), выражающий вероятность экологического бедствия, катастрофы, нарушения дальнейшего нормального функционирования и

существования экологических систем и объектов в результате антропогенного вмешательства в природную среду или стихийного бедствия рассчитывался по формуле

$$R_o = \frac{\Delta O(t)}{O}, \quad (2.27)$$

где ΔO – число антропогенных экологических катастроф и стихийных бедствий в единицу времени, ед.;

O – число потенциальных источников экологических разрушений на рассматриваемой территории, ед.

Масштабы экологического риска (R_o^m , %) оценивались процентным соотношением площади кризисных или катастрофических явлений к общей площади рассматриваемого биогеоценоза

$$R_o^m = \frac{\Delta S}{S} \cdot 100, \quad (2.28)$$

где ΔS – площадь кризисная или катастрофическая, м²;

S – общая площадь биогеоценоза, м².

Комплексная оценка риска химического загрязнения окружающей среды АХОВ выполнялась с учетом суммарного риска, связанного с процессами испарения и инфильтрации пролитых АХОВ в окружающую среду.

Интенсивность испарения W (кг/м²·с) для стационарного изотермического процесса (не нагретые жидкости) оценивалась по следующей полуэмпирической формуле [45]

$$W = 10^{-6} \cdot \eta \cdot \sqrt{M} \cdot P_H, \quad (2.29)$$

где η – коэффициент, принимаемый по таблице 3.1, в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения;

M – молярная масса жидкости, кг·кмоль⁻¹;

P_H – давление насыщенного пара при расчетной температуре жидкости, кПа.

Риск химического загрязнения окружающей среды пролитыми АХОВ в результате инфильтрации в подстилающие поверхности после частичного просачивания опасных веществ в грунт определялся по формуле

$$R_{\text{инф}} = \frac{V_{\text{АХОВ}}}{t}, \quad (2.30)$$

где $V_{\text{АХОВ}}$ – объем пролитого АХОВ, л;

t – время воздействия АХОВ, с.

Выводы. В разделе были определены критерии выбора природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ, проанализированы методы определения сорбционной емкости природных пористых материалов по отношению к аварийно химически опасным веществам и обоснованы методические подходы оценки сорбционной емкости природных пористых материалов.

РАЗДЕЛ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОЛИВОВ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Теоретические основы объемного заполнения микропор применительно к специфике адсорбции в пористых телах

Адсорбция на пористых телах зависит от: структуры и размера пор, природы взаимодействующих веществ, внешних факторов (температуры, давления), характера транспортных явлений в порах [41]. Основа теории объемного заполнения пор – теория Майкла Поляни о многослойной адсорбции, основные положения которой заключаются в следующем:

- адсорбция обусловлена физическими силами, прежде всего дисперсионными силами;
- активных центров на поверхности нет, но существует поле адсорбционных сил;
- адсорбционные силы действуют на больших расстояниях от поверхности, образуя объем, наполняемый молекулами адсорбтива;
- действие адсорбционных сил при удалении от поверхности падает до нуля;
- притяжение адсорбированной молекулы к поверхности адсорбента не зависит от наличия других адсорбирующихся молекул;
- адсорбционные силы не зависят от температуры, т.е. с изменением температуры объем не изменяется. Действие температуры связывается с интенсивностью теплового движения молекул адсорбтива.

Специфика адсорбции в пористых телах заключается в следующем: в микропорах адсорбированные молекулы взаимодействуют между собой и со стенками пор. В результате происходит объемное заполнение пор адсорбированным веществом. Это позволяет в качестве основного геометрического параметра использовать объем микропор. Адсорбция в

микропорах избирательна из-за ситового эффекта и того, что большинство молекул взаимодействуют с поверхностью адсорбента. В микропорах поля поверхностных сил противоположных стенок пор перекрываются. Это значительно повышает энергию адсорбции.

Представление о микропорах как об областях пространства в твердом теле, соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, позволяет утверждать, что при любой природе адсорбционных взаимодействий (под действием дисперсионных, электростатических или других сил), обуславливающих физическую адсорбцию, во всем пространстве микропор проявляется адсорбционное поле, создаваемое твердым телом. Ограниченность адсорбционного пространства микропор обуславливает тот факт, что последовательно адсорбирующиеся в микропорах молекулы не образуют адсорбционных слоев. Адсорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением адсорбционного пространства. Поэтому основным геометрическим параметром, характеризующим микропористый адсорбент, становится объем микропор, а не их «поверхность».

Майкл Поляни предложил рассматривать процесс адсорбции аналогично сжатию молекул адсорбтива в некотором поле адсорбционных сил вблизи поверхности адсорбента. Этот процесс протекает таким образом, что на поверхности адсорбента в результате сжатия адсорбтива в поле адсорбционных сил формируется жидкая пленка, т.е. происходит конденсация адсорбтива. Для упрощения М. Поляни допускал, что в поле адсорбционных сил газ подчиняется закону Клайперона-Менделеева. Это означает, что адсорбент химически инертный и адсорбция протекает только в результате физического взаимодействия между молекулами адсорбента и адсорбтива.

Из химической термодинамики известно, что работа сжатия идеального газа вплоть до его конденсации может быть описана уравнением [46,47]

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(P_S/P) \quad (3.1)$$

За меру адсорбционного взаимодействия в теории объемного заполнения микропор принят адсорбционный потенциал ε , который соответствует работе переноса одного моля газа с поверхности жидкого адсорбата (давление P_s) в равновесную газовую фазу (давление P). Таким образом, задача теории объемного заполнения микропор сводится к поиску способа перехода от обычных координат изотермы к параметрам адсорбционного поля, то есть к установлению взаимосвязи этих параметров. Поэтому теория М. Поляни позволяет вычислить величину адсорбции для любой заданной температуры, если известна хотя бы одна изотерма, а уравнение (3.1) является основным уравнением в теориях адсорбции на микропористых адсорбентах.

Дубинин М.М. показал зависимость между адсорбционным объемом и адсорбционным потенциалом $V = V_{max} \cdot \exp[-(\varepsilon/E) \cdot n]$ или $A = A_{max} \cdot \exp[-(\varepsilon/E) \cdot n]$, где A и A_{max} – адсорбция и максимальная адсорбция соответственно, V и V_{max} – заполненный объем и предельный объем адсорбционного пространства, E – характеристическая энергия адсорбции, не зависящая от температуры, n – параметр, не зависящий от температуры. Интегрируя, получим: $\ln A = \ln A_{max} - \varepsilon \cdot n(1/E)$.

Дубинин М.М. и Радущкевич Л.В. положили потенциальную теорию М. Поляни в основу теории адсорбции газов на микропористых адсорбентах [48]. Вместо понятия «адсорбционный потенциал» они предпочли использовать термин «дифференциальная молярная работа адсорбции», что, несомненно, терминологически более правильно. Одна из основных предпосылок теории, развитой Дубининым М.М. и Радущкевичем Л.В. – не послойная адсорбция на стенках пор адсорбента, а объемное заполнение пор. Поэтому вторым параметром для описания адсорбции на микропористых адсорбентах является степень заполнения микропор (θ), определяемая выражением (3.2).

$$\theta = W/W_0, \quad (3.2)$$

где W_0 – общий объем микропор;

W – объем пор, заполненных при некотором относительном давлении P/P_s .

Учитывая, что в микропорах поля адсорбционных сил перекрываются, Дубинин М.М. и Радушкевич Л.В. приняли предположение, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной молярной работе адсорбции описывается гауссовой кривой. Такое предположение приводит к выражению (3.3)

$$W = W_0 \exp(-k \cdot \varepsilon^2), \quad (3.3)$$

где k – постоянная, зависящая от природы адсорбата и адсорбента.

После преобразования уравнение (3.1) можно записать как (3.4)

$$W = W_0 \{-k[R \cdot T \cdot \ln(P/P_3)]^2\} \quad (3.4)$$

или (3.5)

$$W = W_0 \exp\{-D[\ln(P/P_3)]^2\}, \quad (3.5)$$

где $D = k(2,3 \cdot R \cdot T)^2$ – постоянная уравнения Дубинина-Радушкевича.

Обычно для определения общей пористости адсорбентов это уравнение выражают в линейной – логарифмической форме

$$\lg W = \lg W_0 - D[\lg(P/P_3)]^2. \quad (3.6)$$

Адсорбцию рассчитывают, как $\Gamma = W/V_m$, где V_m – молярный объем адсорбата.

Представление об объемном заполнении микропор приводит к четкому образу предельной величины адсорбции a_0 , отвечающему заполнению всего адсорбционного пространства микропор адсорбированными молекулами. Зависимость a_0 от температуры определяется термическим коэффициентом предельной адсорбции α [49, 50]

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{da_0}{dT} = \frac{d \ln a_0}{dT}. \quad (3.7)$$

Коэффициент α является практически постоянной величиной в широком температурном интервале. При условии, что предельная величина адсорбции a_0^0 экспериментально определена для некоторой температуры T_0 , то согласно (3.7) предельные величины адсорбции a_0 для других температур T выразятся следующим образом:

$$a_0 = a_0^0 \cdot \exp[-\alpha(T - T_0)]. \quad (3.8)$$

Для вычисления a_0 по уравнению (3.8) необходимо рассчитать термический коэффициент предельной адсорбции α . Вычисление плотности вещества в адсорбированном состоянии (адсорбата) для интервала температур от нормальной температуры кипения $T_{кип}$ до критической $T_{кр}$ по физическим константам адсорбируемого вещества (адсорбтива) производится по методу, предложенному Николаевым К.М. и Дубининым М.М. [51, 52]. Если провести соответствующие подстановки в уравнение (3.8) получаем

$$\alpha = \frac{\lg \frac{a_0^0}{a_0^*}}{0,434(T_{кр} - T_{кип})} = \frac{\lg \frac{p_0^0}{p_0^*}}{0,434(T_{кр} - T_{кип})}. \quad (3.9)$$

Достаточно надежно вычисляемые предельные величины адсорбции a_0 позволяют взамен величины адсорбции α пользоваться безразмерным параметром θ , выражающим степень заполнения микропор:

$$\theta = a/a_0. \quad (3.10)$$

Теория объемного заполнения микропор носит термодинамический характер, и поэтому в этой теории при описании адсорбционного равновесия используются такие термодинамические функции, как энтальпия, энтропия и свободная энергия. Для вычисления изменений этих функций в качестве стандартного состояния при рассматриваемой температуре, принимается объемная жидкая фаза, находящаяся в равновесии с ее насыщенным паром при давлении P_s , или летучести f_s .

Основной термодинамической функцией в рассматриваемом разделе является дифференциальная максимальная работа адсорбции A , равная изменению свободной энергии адсорбции Гиббса ΔG со знаком «минус»:

$$A = -\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(P_s/P), \quad (3.11)$$

или

$$A = R \cdot T \cdot \ln(f_s/F), \quad (3.12)$$

где p – равновесное давление или летучесть f пара при температуре T .

Введение летучести взамен давления позволяет учитывать не идеальность газовой фазы.

3.2. Теоретические основы сорбции из жидких сред

В отличие от сорбции из газовой фазы при жидкофазной сорбции поглощение вещества происходит из плотной среды, что откладывает свой отпечаток на равновесные и кинетические закономерности процесса сорбции.

Гиббс Д.У. в 1878 г. сформулировал основное термодинамическое уравнение при сорбции из растворов:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a} \right)_{T,p}, \quad (3.14)$$

где Γ – избыток поглощаемого компонента в сорбированной фазе по сравнению с его содержанием в растворе;

σ – поверхностное натяжение (энергия) раствора;

a – сорбционная способность по поглощаемому веществу.

Для идеальных (разбавленных) растворов сорбционная активность может быть заменена на концентрацию поглощаемого вещества в растворе c , и тогда уравнение Гиббса принимает вид:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a} \right)_{T,p} = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{T,p}. \quad (3.15)$$

Из уравнения (3.15) вытекает, что сорбированная фаза обогащается растворенным веществом, если отношение $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{T,p}$ отрицательно, иными словами, когда увеличение концентрации данного компонента в растворе приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. В противном случае, когда величина отношения $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{T,p}$ положительная, концентрация данного компонента в сорбированной фазе ниже его концентрации в растворе. Такое явление называют отрицательной сорбцией.

Закономерности сорбции из жидких сред сформулированы Киселевым и Эльтековым [41]. На активных углях сорбция неполярных веществ выше, чем полярных [53, 54, 55].

3.3 Испарение химически опасной жидкости с поверхности пролива на подстилающую твердую поверхность

Суммарный риск химического загрязнения окружающей среды при проливах АХОВ может быть выражен формулой

$$R_{\text{АХОВ}} = f(\bar{n}), \quad (3.16)$$

где $R_{\text{АХОВ}}$ – суммарный риск загрязнения окружающей среды пролитыми АХОВ;
 \bar{n} – вектор процессов загрязнения окружающей среды при проливах АХОВ.

Параметры, влияющие на степень загрязнения окружающей среды пролитыми АХОВ, зависят от двух компонент – интенсивности и времени воздействия АХОВ, и эмпирически выражается формулой

$$R_{\text{АХОВ}} = f[\sum P_i ; P_i(t)], \quad (3.17)$$

где P_i – интенсивность выделения АХОВ в окружающую среду, кг/с;

$P_i(t)$ – время выделения АХОВ в окружающую среду, с.

Тогда суммарный риск химического загрязнения окружающей среды при проливах АХОВ принимает следующий вид:

$$R_{\text{АХОВ}} = R_{\text{исп}} + R_{\text{инф}}, \quad (3.18)$$

где $R_{\text{исп}}$ – риск загрязнения окружающей среды при испарении АХОВ;

$R_{\text{инф}}$ – риск загрязнения окружающей среды в результате инфильтрации АХОВ.

При проливах стабильных (неподвижных) жидкостей на подстилающую твердую поверхность, образование вторичного облака связано с явлением испарения со свободной поверхности зеркала (бассейна) аварийного пролива. Поступление опасного вещества в окружающую среду рассматривается как стационарное испарение с зеркала пролива и требует знания количественных характеристик процесса испарения химически опасных жидкостей со свободной поверхности пролива.

Испарение жидкости – процесс фазового перехода со свободной поверхности вещества из жидкого состояния в парообразное или газообразное состояние в результате теплового движения молекул. С точки зрения молекулярно-

кинетической теории механизм испарения жидкости заключается в следующем: молекулы поверхностного слоя, обладающие достаточной кинетической энергией для преодоления притяжения молекул жидкости, покидают ее пределы и вырываются из поверхностного слоя жидкости в газовую среду, образуя пары.

На ХОО наиболее распространенный тип аварий связан с разрушением или разгерметизацией технологического оборудования (резервуаров, емкостей, цистерн и др.) для хранения, транспортирования и переработки веществ, находящихся в жидком состоянии, сопровождающихся проливами токсичных жидкостей с последующим их испарением и формированием ядовитых облаков. Последствия таких аварий во многом определяются интенсивностью испарения опасной жидкости с поверхности пролива в окружающую среду.

Для прогнозирования масштаба экологического последствия аварийных ситуаций важную роль играют модели испарения опасных жидкостей со свободной поверхности пролива. Модели позволяют охарактеризовать и оценить интенсивность поступления в окружающую среду паров опасных жидкостей, обуславливающую силу их токсического воздействия.

В данном разделе рассмотрены математические модели, описывающие процесс испарения пролившейся жидкости применительно к аварийным ситуациям, связанным с разгерметизацией оборудования для хранения, транспортирования опасных веществ, находящихся в жидком состоянии, и характеризующимися температурами, близкими к температурам окружающей среды (изотермический процесс испарения).

В этих случаях имеет место статическое испарение с поверхности неподвижной (стабильной) жидкости в покоящийся воздух.

При моделировании процесса испарения использованы следующие допущения:

- жидкость однокомпонентная, что предполагает постоянство ее свойств по всему объему пролива;
- жидкость идеально перемешана, отсутствует градиент температур в слое жидкости (распределение температуры в слое жидкости равномерное);

– площадь пролива является однородным непористым телом с плоской границей;

– свободная поверхность раздела жидкость – воздух полагается плоской и неподвижной, волнообразование (деформирование) отсутствует;

– пар на поверхности испарения насыщен.

В основу известных и широко применяемых в практике оценки риска моделей испарения положена теория стефановского потока [56]. Основным качественным выводом этой теории является то, что при температурах окружающего воздуха, низких по сравнению с температурой кипения жидкости, процесс испарения лимитируется молекулярной диффузией, а при высоких температурах – теплоотдачей.

Интенсивность испарения, W , кг/м²·с, для стационарного изотермического процесса (не нагретые жидкости) рекомендуется оценивать по следующей полуэмпирической формуле [45,57]

$$W = 10^{-6} \cdot \eta \cdot \sqrt{M} \cdot P_H, \quad (3.19)$$

где η – коэффициент, принимаемый по таблице 3.1, в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения;

M – молярная масса жидкости, кг·кмоль⁻¹;

P_H – давление насыщенного пара при расчетной температуре жидкости, кПа.

Таблица 3.1 – Значения коэффициента η

Скорость воздушного потока в помещении, м/с	Значение коэффициента η при температуре t , °С, воздуха в помещении				
	10	15	20	30	35
0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,1	3,0	2,6	2,4	1,8	1,6
0,2	4,6	3,8	3,5	2,4	2,3
0,5	6,6	5,7	5,4	3,6	3,2
1,0	10,0	8,7	7,7	5,6	4,6

При более высоких скоростях воздушного потока величина η и далее возрастает. Однако, как отмечается в работе [58], рассмотрение случаев скорости более 1 м/с практического интереса не представляет из-за уноса паров опасной жидкости воздушным потоком и уменьшения за счет этого объема токсичной смеси.

В работах [59, 60] приводятся широко используемые на практике модели испарения в виде:

$$W = (5,38 + 4,1 \cdot U) \cdot 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot P_H \cdot \sqrt{M}, \quad (3.20)$$

$$W = (5,38 + 4,1 \cdot U) \cdot 10^{-6} \cdot P_H \cdot \sqrt{M}, \quad (3.21)$$

где U – скорость ветра в приземном слое, м/с;

Уравнения (3.20) и (3.21) отличаются размерностями входящих в них величин. Так, в уравнении (3.20): W – г·ч⁻¹·м⁻²; P_H – Па; M – г·моль⁻¹. Размерность величин в уравнении (3.21): W – кг·с⁻¹·м⁻²; P_H – мм рт. ст; M – кг·моль⁻¹.

Принципиально иной подход к моделированию кинетики стационарного испарения изложен в работе [61]. Подход основан на совместном рассмотрении взаимосвязанных процессов перехода вещества из жидкой в газовую фазу и переноса вещества в газовой фазе. В цитируемой работе процесс перехода вещества из жидкой в газовую фазу, или процесс на межфазной границе, описывается в соответствии с молекулярно-кинетической теорией испарения [62] следующим уравнением:

$$W_{гр} = W_{max} \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_v}\right), \quad (3.22)$$

где

$$W_{max} = \rho_l \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi M}} \cdot \exp\left(-\frac{L}{R \cdot T}\right), \quad (3.23)$$

ρ_l – плотность жидкой фазы, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

T – абсолютная температура, К ;

M – молекулярная масса, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$;

L – молярная энтальпия испарения, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

C_S – концентрация пара на границе раздела фаз, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_v – концентрация насыщенного пара, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Поток вещества (жидкости), отводимый от поверхности в газовую фазу, выражается уравнением массоотдачи

$$W_\beta = \beta \cdot (C_S - C), \quad (3.24)$$

где $\beta = \frac{Nu \cdot D}{d}$ – коэффициент массоотдачи;

Nu – критерий Нуссельта;

D – коэффициент молекулярной диффузии испаряемого вещества в воздухе, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

d – определяющий размер, м ;

C – концентрация пара в объеме газовой фазы, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Учитывая, что в стационарном или квазистационарном состоянии $W_{\text{гр}} = W_\beta$, а также полагая, что $C=0$, получено следующее выражение для модели испарения:

$$W = \frac{\beta \cdot C_v \cdot W_{\text{max}}}{\beta \cdot C_v + W_{\text{max}}}. \quad (3.25)$$

Для оценки коэффициента массоотдачи β используются критериальные уравнения

$$Nu = 4,54 \begin{cases} 0,54\sqrt{Re} & \text{при } Re > 200 \\ 2 \cdot (1 + 0,08 \cdot Re^{\frac{2}{3}}) & \text{при } Re \leq 200 \end{cases}, \quad (3.26)$$

где $Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\mu}$ – критерий Рейнольдса;

u – скорость набегающего воздушного потока, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;

ρ – плотность воздуха, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

μ – динамическая вязкость воздуха, $\text{Па} \cdot \text{с}^{-2}$.

Следует отметить еще раз, что рассмотренные выше модели ориентированы на описание стационарных изотермических процессов испарения опасных легколетучих жидкостей из проливов и не учитывают изменение температуры слоя пролива в процессе испарения.

В практике прогнозирования химических аварий наиболее широко используют модели (3.25) [45, 63] и (3.26) [60, 64].

Для повышения достоверности прогнозных оценок аварийного риска рассмотрим модель испарения опасных жидкостей, принимая во внимание нестационарный характер процесса испарения, который обусловлен изменением со временем температуры жидкости. Кроме того, значительное влияние на интенсивность испарения жидкости может оказывать поток над поверхностью пролития из-за образования паровоздушной смеси с плотностью, отличающейся от плотности воздуха.

В основу рассматриваемой модели испарения положено уравнение полного энергетического баланса пролива. Энергетический баланс в целом описывается как удельный энергообмен через единицу площади:

$$\frac{d(mC_{p,l}T_l)}{dt} = (q_1 + q_2 + q_3 - C_{p,l}Tq_v - q_vL_v) - F, \quad (3.27)$$

где $C_{p,l}$ – теплоемкость жидкости, $\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}$;

m – масса жидкости в проливе, кг ;

t – время, прошедшее с начала пролива, с ;

T_l – температура жидкости в проливе, К ;

q_1 – тепловой поток грунт – жидкость, $\text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

q_2 – конвективный тепловой поток воздух – жидкость, Дж/(м²·с);

q_3 – радиационный тепловой поток воздух – жидкость, Дж/(м²·с);

q_v – удельная интенсивность испарения (парообразования), кг/(м²·с);

L_v – теплота парообразования, Дж/кг;

F – площадь пролива, м².

Решение уравнения (3.27) численным методом позволяет рассчитать температуру на каждом шаге при известной начальной температуре пролитой жидкости. Для решения данного уравнения необходима информация о тепловых потоках и интенсивности испарения, считающихся неизменными на текущем временном шаге.

Тепловой поток грунт – жидкость q_1 обусловлен разностью температур между жидкостью и подложкой, а также теплофизическими характеристиками подложки. Для вычисления искомого потока решается задача теплопроводности:

$$q_1 = \lambda_g \text{grad}T, \quad (3.28)$$

где λ_g – коэффициент теплопроводности грунта, Вт/(м·К).

Конвективный тепловой поток воздух – жидкость q_2 определяется разностью температур между жидкостью и воздухом:

$$q_2 = \alpha (T_a - T_l), \quad (3.29)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);

T_a – температура окружающего воздуха, К.

Радиационный поток воздух – жидкость q_3 обусловлен коротковолновым излучением атмосферы. Возможно, также наличие сильного источника тепла в непосредственной близости от аварийного пролива опасной жидкости, например, пожара.

Удельная интенсивность испарения (парообразования) q_v при фиксированных условиях может быть определена несколькими способами. По

модели, предложенной в работе [65], q_v определяется следующим образом:

$$q_v = k \cdot P_v \frac{M}{RT_k}, \quad (3.30)$$

где k – коэффициент массоотдачи испаряемого вещества в воздух, м/с;

P_v – давление насыщенных паров жидкости, Па;

M – молекулярная масса жидкости, г/моль;

T_k – температура кипения жидкости при атмосферных условиях, К.

Коэффициент массоотдачи испаряемого вещества в воздух определяется по формуле

$$k = 0,004786 \cdot U^{\frac{7}{9}} \cdot d^{\frac{-1}{9}} \text{Sc}^{\frac{-2}{3}}, \quad (3.31)$$

где U – скорость ветра, м/с;

d – характерный размер пролива, м;

$\text{Sc} = \frac{\nu_a}{D}$ – критерий Шмидта;

ν_a – кинематическая вязкость воздуха, м²/с;

D – коэффициент молекулярной диффузии испаряемого вещества в воздухе, м²/с.

Модель, предложенная в работе [66], для определения q_v имеет вид:

$$q_v = \beta \cdot (c_S - c), \quad (3.32)$$

где β – коэффициент массоотдачи испаряемого вещества в воздух, м/с;

c_S – концентрация паров испаряемой жидкости в непосредственной близости от поверхности пролива, кг/м³;

c – концентрация паров испаряемой жидкости в объеме, кг/м³.

Коэффициент массоотдачи испаряемого вещества в воздух β определяется по формуле

$$\beta = \frac{NuD}{d}, \quad (3.33)$$

где Nu – критерий Нуссельта.

Для определения критерия Нуссельта используются зависимости (3.26).

Для верхней оценки скорости испарения при $c_S = c_v$ и $c = 0$ в уравнении (3.32) получаем:

$$q_v = \beta c_v, \quad (3.34)$$

где c_v – концентрация насыщенного пара, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Приведенный выше алгоритм моделирования нестационарного испарения опасных жидкостей с твердой поверхности аварийных проливов можно реализовать в виде компьютерной программы. В программе предусмотрена возможность выбора той или иной модели для определения потери массы жидкости. На рисунке 3.1 показано сравнение результатов компьютерного моделирования нестационарного испарения аммиака с опытными данными, полученными в работе [67].

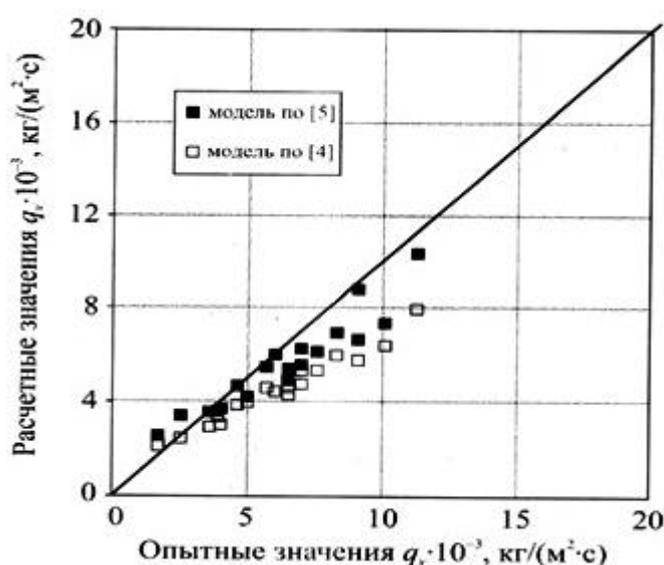


Рисунок 3.1 – Сравнение расчетных значений интенсивности испарения q_v с опытными значениями

Риск химического загрязнения окружающей среды пролитыми АХОВ в результате инфильтрации в подстилающие поверхности после частичного просачивания опасных веществ в грунт можно рассчитать по формуле

$$R_{\text{инф}} = \frac{V_{\text{АХОВ}}}{t}, \quad (3.35)$$

где $V_{\text{АХОВ}}$ – объем пролитого АХОВ, л;

t – время воздействия АХОВ, с.

Таким образом, проведенные теоретические исследования показали, что при оценке испарения химически опасной жидкости с поверхности пролива на подстилающую твердую поверхность, большое значение имеет комплексная оценка риска химического загрязнения окружающей среды АХОВ, которая определяется количеством опасных веществ, поступающих в окружающую среду. Несомненно, при проливах легколетучих АХОВ наиболее вероятный и доминирующий процесс поступления опасных веществ в окружающую среду связан с испарением.

3.4. Обоснование выбора природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ на основе природно-сырьевой базы региона, с учетом их доступности

Результаты проведенных теоретических исследований процессов химического загрязнения проливами АХОВ окружающей среды позволили:

1. Определить номенклатуру жидких АХОВ, вероятность возникновения аварий, связанных с их проливами весьма высока.
2. Сформулировать требования к характеристикам природных пористых материалов для разработки композиций на их основе.
3. С учетом требований установить перечень приемлемого сырья на основе природных пористых материалов для производства композиций.

3.4.1 Определение перечня наиболее распространенных аварийно химически опасных веществ на химически опасных объектах Донецкого региона

В настоящее время на территории ДНР АХОВ не производятся. Исключение составляет бензол – химически опасное вещество, которое является продуктом переработки коксохимического производства.

Согласно [68], перечень АХОВ в ДНР включает 72 пункта их наименований. В значительных запасах на ХОО региона хранятся и используются бензол, хлор и аммиак. По наибольшему массовому содержанию на ХОО в 2019 году можно выделить бензол, общий запас которого составлял 3850 т.

Указанные вещества различны по характеру воздействия на организм человека:

- хлор (Cl_2) относится к первой группе АХОВ с удушающим и выраженным прижигающим ингаляционным действием, воздействуя через органы дыхания;
- аммиак (NH_3) относится к пятой группе АХОВ, обладающих удушающим и нейротропным действием;
- бензол (C_6H_6) относится к третьей группе АХОВ, обладающих кожно-резорбтивным действием, воздействуя через кожные покровы, раздражает кожу и дыхательные пути.

По способу хранения хлор и аммиак относятся ко второй группе АХОВ, находящихся при постоянной низкой температуре в сжиженном состоянии и имеющих при атмосферном давлении низкую температуру кипения. Бензол – жидкое вещество, хранящееся при обычном атмосферном давлении, по способу хранения относящееся к четвертой категории (хранение жидких АХОВ при нормальных условиях).

Для экспериментальных исследований сорбционной способности пористых материалов по отношению к АХОВ выбран бензол, который используют и хранят в значительных количествах на ХОО Донецкого региона: ЧАО «Енакиевский коксохимпром» (670 т), ПАО «Ясиновский коксохимический завод» (800 т), ЧАО «Макеевкокс» (2380 т).

3.4.2. Определение перечня природных пористых материалов для нейтрализации проливов аварийно химически опасных веществ

Одним из эффективных способов снижения скорости испарения пролитых АХОВ и ограничения распространения облака зараженного воздуха является применение сыпучих пористых материалов, таких как каменный уголь, каменноугольный кокс, шлак, золошлак, зола-уноса, керамзит, песок, опилки и др., поглощающих (нейтрализующих) пролив АХОВ.

Применение материалов в исходном состоянии, без предварительной подготовки или химической обработки (карбонизация, активация поверхности паром, кислотами или щелочами и др.), не дает должного результата в достижении эффективности нейтрализации пролива АХОВ. Кроме того, следует подчеркнуть, что эти методы весьма дорогостоящие и технологически сложные. Улучшить сорбционные свойства композиций природных пористых материалов планируется за счет применения недорогих способов: дробления, помола и отсева с последующей экспериментальной оценкой сорбционной емкости подготовленных материалов.

В качестве экспериментального сырья был выбран каменный уголь различной степени метаморфизма. Кроме каменного угля, научный и практический интерес представляли кокс, отвальный шлак металлургического производства, котельный шлак, золошлак, зола-уноса, алюмосиликатные микросферы тепловых электрических станций и древесные опилки.

Перечисленные природные материалы доступны на территории ДНР, имеют сформированную пористую структуру, экологически безопасны и могут использоваться в качестве возможных природных материалов для нейтрализации проливов АХОВ.

Каменный уголь представлен различными марками и детально рассмотрен ниже. Шлаки – побочный продукт металлургической переработки каменного угля. Зола-уноса, золошлак и алюмосиликатные микросферы образуются в пылевидном состоянии на тепловых электрических станциях в результате сжигания углей, и

представляет собой дисперсный материал, имеющий составляющие размером частиц менее 0,3 мм. Зола-уноса, благодаря пористости, применяется в качестве компонента для изготовления тяжелых, легких и ячеистых бетонов, строительных растворов, обеспечивая такие свойства материалов, как теплопроводность и воздухопроницаемость. Древесные опилки – продукт переработки деревообрабатывающей промышленности.

Таким образом, Донецкий регион располагает богатейшей сырьевой базой для производства композиций природных пористых материалов, что делает возможным получение композиций для нейтрализации проливов АХОВ с оптимальным сочетанием цены и качества.

3.5. Экспериментальные исследования по выбору метода определения сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу

3.5.1. Определение сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу в статических условиях весовым методом

В качестве объектов исследования сорбционной емкости природных пористых материалов выбраны следующие материалы:

– каменный уголь марки Г (газовый). Качественная и горно-геологическая характеристика пласта – I₆: сложного строения. Место отбора пробы угля в соответствии с «Актом отбора пластовой пробы угля для установления склонности шахтопласта к самовозгоранию»: шахта «Белореченская» (ЛНР), восточное крыло (монтажный ходок 3 восточной лавы);

– каменный уголь марки Т (тощий). Качественная и горно-геологическая характеристика пласта – k₅ – «Боковский». Место отбора пробы угля в соответствии с «Актом отбора пластовой пробы угля для установления склонности шахтопласта к самовозгоранию» от 21.02.2018: ПАО «Шахтоуправление «Донбасс» шахта № 22 «Коммунарская», 12 западная лава пласта k₅, верхняя ниша;

– каменный уголь марки К (коксовый). Качественная и горно-геологическая характеристика пласта – I_1^B – «Верхняя Мария». Место отбора пробы угля в соответствии с «Актом отбора пластовой пробы угля для установления склонности шахтопласта к самовозгоранию» от 13.02.2018: ПАО «Шахтоуправление «Донбасс» шахта «Щегловская-Глубокая», 5 восточная лава пласта I_1^B , верхний куток нижней ниши;

– каменный уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый). Место отбора пробы угля – ОП «Шахта им. Челюскинцев» ГП «ДУЭК». Качественная и горно-геологическая характеристика пласта – 6 западная лава пласта I_1 ;

– каменный уголь марки ЖК (жирный коксовый) с шахты им. А.А. Скочинского;

– каменный уголь марки А (антрацит) с шахты «Прогресс»;

– кокс доменный ПАО «Ясиновский коксохимический завод», г. Макеевка;

– шлак отвальный Донецкого металлургического комбината;

– шлак котельный (образец № 1), котельная теплосети г. Донецк;

– шлак котельный (образец № 2), котельная теплосети г. Донецк;

– золошлак от энергоблоков Старобешевской тепловой электрической станции;

– зола-уноса от энергоблоков Старобешевской тепловой электрической станции;

– алюмосиликатные микросферы Старобешевской тепловой электрической станции;

– золошлак от энергоблоков Зуевской тепловой электрической станции;

– зола-уноса от энергоблоков Зуевской тепловой электрической станции;

– опилки древесины хвойных пород;

– активированный уголь марки СКТ, синтезированный из торфа (образец сравнения);

– активированный уголь марки АГН, изготовленный из измельченного каменноугольного кокса и связующего путем грануляции и последующих стадий термической обработки (образец сравнения).

Для исследований сорбционной способности перечисленных выше материалов по отношению к АХОВ выбран бензол, который используют и хранят в значительных количествах (ориентировочно 3850 т) на ХОО Донецкого региона: ЧАО «Енакиевский коксохимпром» (670 т), ПАО «Ясиновский коксохимический завод» (800 т) и ЧАО «Макеевкокс» (2380 т).

Размер молекулы бензола, который оценивается по критическому диаметру молекулы, равен 0,66 нм. Для сравнения, критический диаметр молекулы других наиболее распространенных АХОВ на территории Донецкого региона – хлора (0,36 нм) и аммиака (0,37 нм), значительно меньше критического диаметра молекулы бензола.

Поэтому в настоящей работе исследования, сравнительный анализ и оценку сорбционной способности природных пористых материалов и композиций на их основе проводили по бензолу, как АХОВ с наибольшим размером молекулы. Кроме того, по данным [69,70] известно, что бензол, как гидрофобную и неполярную жидкость, используют в качестве стандартного вещества при исследовании, оценке и сравнении сорбционных свойств различных углеродных материалов.

Число необходимых опытов при проведении исследований по определению сорбционной способности природных пористых материалов определялось для каждого метода в соответствии с его точностью и характером решаемой задачи: статическая сорбция в сорбционном слое жидкого бензола и динамическая сорбция паровоздушной фазы бензола.

Исследования статической сорбционной емкости природных пористых материалов основаны на весовом методе определения характеристик материалов (сорбция в адсорбционном слое).

По результатам экспериментальных исследований, проведенных в соответствии методикой, приведенной в разделе 2 настоящей диссертации, вычисляли сорбционную емкость по бензолу, используя формулу (2.2). Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 3.2.

Результаты исследований ускоренным весовым методом показали, что одинаково наибольшие значения сорбционной емкости характерны для углей

марок Г (газовый) и ДГ (длиннопламенный газовый) – 0,72 г/г. Практически одинаковые значения сорбционной емкости получены для углей марок Т (тощий), К (коксовый), ЖК (жирный коксовый) и А (антрацит) – 0,60 г/г. Наибольшее значение сорбционной емкости (0,81 г/г), определенное продолжительным весовым методом, получено для угля марки ДГ (длиннопламенный газовый). Сравнительно одинаковые значения сорбируемости бензола, определенные продолжительным весовым методом, получены для углей марок Т (тощий), Г (газовый) и ЖК (жирный коксовый). Наименьшая сорбционная емкость (0,60 г/г) по бензолу, определенная ускоренным весовым методом, получена для углей марок К (коксовый) и А (антрацит) [71].

Таблица 3.2 – Результаты экспериментальных исследований по определению сорбционной емкости по бензолу образцов каменного угля разных марок

Номер образца	Марка каменного угля, место отбора образца	Сорбционная емкость к бензолу, г/г	
		ускоренный метод (время контакта с бензолом 15 мин)	продолжительный метод (время контакта с бензолом 24 ч)
1	Уголь марки Т (тощий), пласт k ₅ , шахта № 22 «Коммунарская»	0,65	0,70
2	Уголь марки Г (газовый), пласт l ₆ , шахта «Белореченская»	0,72	0,73
3	Уголь марки К (коксовый), пласт l ₁ ^В , шахта «Щегловская-Глубокая»	0,60	0,65
4	Уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый), пласт l ₁ , шахта им. Челюскинцев	0,72	0,81
5	Уголь марки ЖК (жирный коксовый), шахта им. А.А. Скочинского	0,62	0,67
6	Уголь марки А (антрацит), шахта «Прогресс»	0,60	0,60
7	Уголь активированный марки СКТ (образец сравнения)	1,60	1,90
8	Уголь активированный марки АГН (образец сравнения)	1,32	1,42

Из данных [41] известно, что особенностью большинства промышленных активных углей является легкая доступность микропор для молекул паров веществ, молекулярные массы которых не превышают 150 углеродных единиц (молекулярная масса бензола равна 78 углеродных единиц). Исходя из этого положения, для сравнения и оценки сорбционных свойств природных пористых материалов в аналогичных условиях эксперимента, исследованы образцы активированного угля промышленного производства двух марок – СКТ (синтезированный из торфа) и АГН (на основе полукокса и спекающегося угля), которые обладают высокой сорбирующей способностью по отношению к органическим соединениям, в частности – к бензолу.

Сорбционную емкость по бензолу образцов шлака металлургического отвального, шлака котельного, кокса, золы-уноса, золошлака, зольных алюмосиликатных микросфер и опилок древесных хвойных пород определяли аналогично сорбционной емкости образцов каменных углей. Результаты экспериментальных исследований образцов указанных материалов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты экспериментальных исследований по определению сорбционной емкости по бензолу образцов шлака металлургического отвального, шлака котельного, кокса, золошлака, золы-уноса, зольных алюмосиликатных микросфер и опилок древесных хвойных пород

Номер образца	Пористый материал, место отбора образца	Сорбционная емкость по бензолу, г/г	
		ускоренный метод (время контакта с бензолом 15 мин)	продолжительный метод (время контакта с бензолом 24 ч)
1	2	3	4
1	Шлак металлургический отвальный (промышленный отход Донецкого металлургического комбината)	0,40	0,44
2	Шлак котельный (образец № 1), котельная Петровского района, г. Донецк	1,20	1,31

Продолжение таблицы 3.3			
1	2	3	4
3	Шлак котельный (образец № 2), котельная Петровского района, г. Донецк	1,30	1,35
4	Кокс ПАО «Ясиновский коксохимический завод», г. Макеевка	0,87	1,05
5	Зола-уноса Зуевской тепловой электростанции	0,93	0,95
6	Зола-уноса Старобешевской тепловой электростанции	0,39	0,41
7	Золошлак Зуевской тепловой электрической станции	0,48	0,52
8	Золошлак Старобешевской тепловой электрической станции	0,46	0,48
9	Зольные алюмосиликатные микросферы Старобешевской тепловой электрической станции	1,23	1,31
10	Опилки древесные хвойных пород	4,63	5,03

Высокая сорбционная емкость по бензолу (более 1,0 г/г), определенная ускоренным (1,20 г/г и 1,30 г/г) и продолжительным (1,31 г/г и 1,35 г/г) весовым методом, получена для образцов № 1 и № 2 шлака котельного. Наименьшие значения сорбционной емкости по бензолу, определенные с использованием ускоренного и продолжительного весового метода, получены для шлака металлургического отвального (0,40 г/г; 0,44 г/г) и золы-уноса Старобешевской тепловой электростанции (0,39 г/г; 0,41 г/г).

Сорбируемость бензола коксом (1,05 г/г) и золой-уноса Зуевской тепловой электростанции (0,95 г/г), определенная продолжительным весовым методом, примерно одинакова.

Максимальная сорбционная емкость по бензолу, которую определяли ускоренным весовым методом (4,63 г/г) и продолжительным весовым методом (5,03 г/г), получена для опилок древесных хвойных пород. Полученные значения

сорбционной емкости опилок древесных значительно превышают сорбционную емкость образцов-сравнения – активированного угля марки СКТ (1,90 г/г) и АГН (1,42 г/г).

3.5.2 Определение сорбционной емкости природных пористых материалов по парам бензола в статических условиях эксикаторным методом

Результаты исследований по определению сорбционной емкости каменных углей различных марок по бензолу, полученные эксикаторным методом в статических условиях, сведены в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты исследований по определению сорбционной емкости каменных углей различных марок по бензолу, полученные эксикаторным методом в статических условиях

Номер образца	Наименование материала	Сорбционная емкость по бензолу, г/г
1	Уголь марки Т (тощий)	0,005
2	Уголь марки Г (газовый)	0,009
3	Уголь марки К (коксовый)	0,004
4	Уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый)	0,027
5	Уголь марки ЖК (жирный коксовый)	0,006
6	Уголь марки А (антрацит)	0,001
7	Уголь активированный марки СКТ	0,287
8	Уголь активированный марки АГН	0,173

Результаты, полученные эксикаторным методом в статических условиях эксперимента, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты исследований по определению сорбционной емкости исследуемых природных пористых материалов по бензолу, полученные эксикаторным методом в статических условиях

Номер образца	Наименование материала	Сорбционная емкость по бензолу, г/г
1	Шлак металлургический отвальный	0,004
2	Шлак котельный (образец № 1)	0,021
3	Шлак котельный (образец № 2)	0,018
4	Кокс	0,002
5	Зола-уноса (Зуевская тепловая электрическая станция)	0,001
6	Зола-уноса (Старобешевская тепловая электрическая станция)	0,002
7	Золошлак (Зуевская тепловая электрическая станция)	0,012
8	Золошлак (Старобешевская тепловая электрическая станция)	0,004
9	Зольные алюмосиликатные микросферы (Старобешевская тепловая электрическая станция)	0,003
10	Опилки древесные хвойных пород	0,061

Установлено, что сорбционная емкость по парам бензола наибольшая для угля длиннопламенного газового – 0,027 г/г и двух образцов шлака котельного – 0,021 г/г и 0,018 г/г, наименьшая – для угля марки А (антрацит) и золы-уноса Зуевской тепловой электростанции – 0,001 г/г.

Результаты исследований сорбционной емкости образцов природных пористых материалов по бензолу в статических условиях процесса сорбции, полученные эксикаторным методом, подтвердили результаты весового метода.

3.5.3 Определение сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу в динамических условиях адсорбционным методом

Для проверки и уточнения значений сорбционной емкости паровоздушной фазы бензола в статических условиях эксперимента, полученных с помощью

эксикаторного метода, были проведены исследования динамической сорбционной емкости пористых материалов по бензолу с применением адсорбционного метода.

В качестве неподвижной фазы использовали каменный уголь шести марок, кокс доменный, шлаки (отвальный и котельный), золошлак, золу-уноса, зольные алюмосиликатные микросферы и древесные опилки, в качестве подвижной фазы (сорбат) – бензол. Для исследований готовили пробы материалов путем измельчения и отбора целевой фракции 0,315 – 0,500 мм. Условия проведения эксперимента изложены в подразделе 2.3 настоящей диссертации.

По результатам экспериментальных исследований определяли количество бензола, поглощенного 1 г материала, то есть его сорбционную емкость в динамических условиях, используя формулу (2.7).

Результаты исследований по определению сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу в динамических условиях эксперимента с использованием адсорбционного метода, приведены в таблице 3.6.

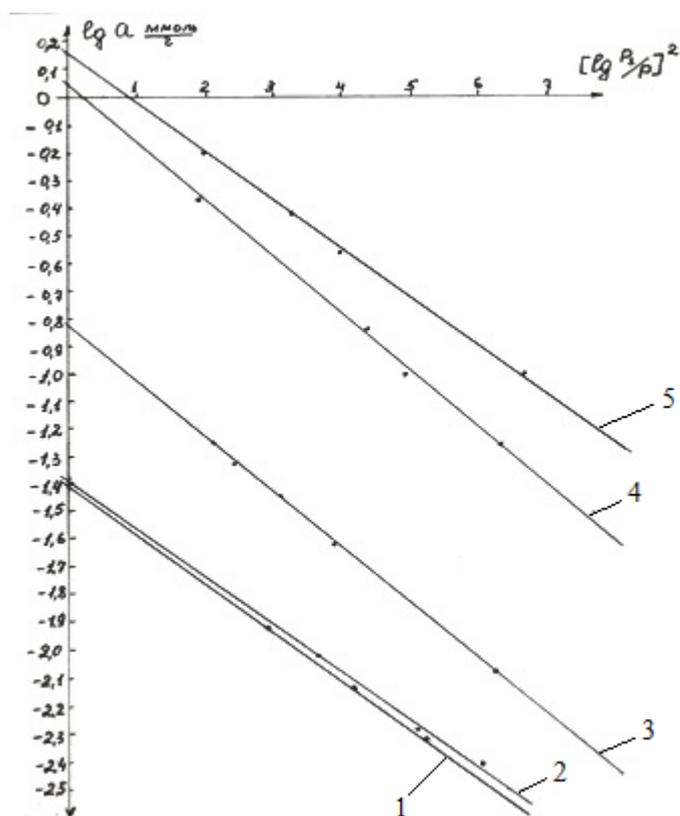
Таблица 3.6 – Результаты экспериментальных исследований по определению сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу в динамических условиях с использованием адсорбционного метода

Наименование материала	Сорбционная емкость, г/г
Уголь марки Т (тощий)	0,0015
Уголь марки Г (газовый)	0,0027
Уголь марки К (коксовый)	0,0017
Уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый)	0,0026
Уголь марки ЖК (жирный коксовый)	0,0012
Уголь марки А (антрацит)	0,0006
Уголь активированный марки СКТ (образец сравнения)	0,0923
Уголь активированный марки АГН (образец сравнения)	0,0760
Шлак металлургический отвальный	0,0006
Шлак котельный (образец № 1)	0,0048
Шлак котельный (образец № 2)	0,0100
Кокс	0,0013
Зола-уноса Зуевской тепловой электрической станции	0,0016

Продолжение таблицы 3.6

Зола-уноса Старобешевской тепловой электрической станции	0,0012
Золошлак Зуевской тепловой электрической станции	0,0007
Золошлак Старобешевской тепловой электрической станции	0,0008
Зольные алюмосиликатные микросферы Старобешевской тепловой электрической станции	0,0032
Опилки древесные хвойных пород	0,0007

Данные таблицы 3.6 показывают, что наилучшей сорбционной способностью, определенной адсорбционным методом, обладает шлак котельный (образец № 2) – количество бензола, поглощенного 1 г материала, составило 0,01 г/г. Среди исследуемых образцов угля разных марок самое низкое значение сорбционной емкости установлено для образца угля марки А (антрацит), а также образца шлака отвального – количество бензола, поглощенного 1 г материала, составило 0,0006 г/г. Экспериментальные данные, полученные с помощью динамического адсорбционного метода, позволили построить зависимости сорбционной емкости от относительного давления паров бензола в координатах $lga - [lg P_s/P]^2$, для пяти исследуемых материалов (рисунок 3.2).



- 1 – уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый); 2 – уголь марки Г (газовый);
 3 – образец № 2 шлака котельного; 4 – уголь активированный марки АГН;
 5 – уголь активированный марки СКТ

Рисунок 3.2 – Зависимости сорбционной емкости от относительного давления паров бензола

Как видно из рисунка 3.2, характер зависимостей для материалов различной пористости, в принципе, идентичен – логарифм сорбционной емкости в области изменения относительного давления линейно уменьшается с ростом отношения давления насыщенных паров бензола P_s к давлению равновесных паров бензола P над каждым исследуемым материалом.

Полученные результаты подтверждают справедливость положения о том, что предельная сорбция является функцией давления, поскольку объем сорбционной паровой фазы ограничен, особенно в случае узких пор образцов каменного угля.

Результаты сравнительных экспериментальных исследований сорбции природных пористых материалов по бензолу, определенные разными методами, сведены в таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты сравнительных экспериментальных исследований по сорбции природных пористых материалов по бензолу, определенные разными методами

Номер образца	Наименование материала	Результат сорбции, полученный статическим (весовым) методом, г/г			Результат сорбции, полученный динамическим адсорбционным методом, г/г
		ускоренный	продолжительный	эксикаторный	
1	2	3	4	5	6
1	Уголь марки Т (тощий)	0,65	0,70	0,005	0,0015
2	Уголь марки Г (газовый)	0,72	0,73	0,009	0,0027
3	Уголь марки К (коксовый)	0,60	0,65	0,004	0,0017
4	Уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый)	0,72	0,81	0,027	0,0026
5	Уголь марки ЖК (жирный коксовый)	0,62	0,67	0,006	0,0012
6	Уголь марки А (антрацит)	0,60	0,60	0,001	0,0006
7	Уголь активированный марки СКТ (образец сравнения)	1,60	1,90	0,287	0,0923
8	Уголь активированный марки АГН (образец сравнения)	1,32	1,42	0,173	0,0760
9	Шлак отвальный металлургический	0,40	0,44	0,004	0,0006
10	Шлак котельный (образец № 1)	1,20	1,31	0,021	0,0048
11	Шлак котельный (образец № 2)	1,30	1,35	0,018	0,0100
12	Кокс (Донецкий металлургический завод)	0,87	1,05	0,002	0,0013

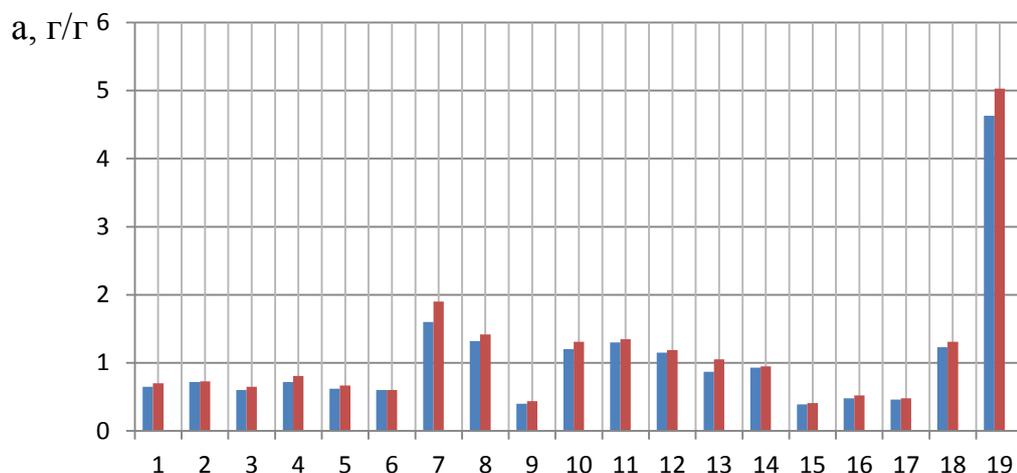
Продолжение таблицы 3.7					
1	2	3	4	5	6
13	Зола-уноса Зуевской тепловой электрической станции	0,93	0,95	0,001	0,0016
14	Зола-уноса Старобешевской тепловой электрической станции	0,39	0,41	0,002	0,0012
15	Золошлак Зуевской тепловой электрической станции	0,48	0,52	0,012	0,0007
16	Золошлак Старобешевской тепловой электрической станции	0,46	0,48	0,004	0,0008
17	Зольные алюмосиликатные микросферы Старобешевской тепловой электрической станции	1,23	1,31	0,003	0,0032
18	Опилки древесные хвойных пород	4,63	5,03	0,061	0,0007

Для сравнения аналогичные данные приведены для образцов активированного угля марок СКН и АГН.

Следует отметить, что нейтрализации пролива АХОВ на поверхностях различного рода, с учетом интенсивности их испарения и возможности воспламенения, требует минимизации времени насыщения материала, то есть расположения пролитых веществ в зоне риска. Учитывая это требование, принимаем результаты сорбции, полученные ускоренным весовым методом (время контакта с бензолом 15 мин), более значимыми результатами для сравнительной оценки сорбционных свойств исследуемых материалов. Поэтому сравнительную оценку сорбционной емкости природных пористых материалов приводили по значениям сорбции, полученным ускоренным весовым методом.

Из данных таблицы 3.7 и гистограммы (рисунок 3.3) видно, что наиболее эффективными природными пористыми материалами из исследованных марок

каменного угля является уголь длиннопламенный газовый (0,72 г/г) и газовый (0,72 г/г).



Исследуемый материал сырья для производства сорбентов на основе природных пористых материалов:

- 1 – уголь марки Т (тощий); 2 – уголь марки Г (газовый); 3 – уголь марки К (коксовый);
 4 – уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый); 5 – уголь марки ЖК (жирный коксовый);
 6 – уголь марки А (антрацит); 7 – уголь активированный марки СКТ; 8 – уголь активированный марки АГН; 9 – шлак отвалный металлургический; 10 – шлак котельный (образец № 1);
 11 – шлак котельный (образец № 2); 12 – шлак котельный (образец № 3); 13 – кокс;
 14 – зола-уноса Зуевской ТЭС; 15 – зола-уноса Старобешевской ТЭС; 16 – золошлак Зуевской ТЭС; 17 – золошлак Старобешевской ТЭС; 18 – зольные алюмосиликатные микросферы; 19 – опилки древесные

Рисунок 3.3 – Результаты сравнительных экспериментальных исследований сорбции пористых материалов по бензолу, ускоренным и продолжительным весовым методами

Однако по своим сорбционным свойствам ни один из образцов каменного угля не достиг сорбционной емкости образцов активированного угля марки СКТ (1,60 г/г) и АГН (1,32 г/г).

Полученные результаты сорбции бензола образцами каменного угля различных марок можно объяснить разной стадией их углефикации или углеобразования (метаморфизма), а, следовательно, отличительными свойствами: выходом летучих веществ, зольностью, твердостью и пр. Длиннопламенный (ДГ) и газовый (Г) уголь относятся к группе низкометаморфизованных с наибольшим выходом летучих веществ: более 37 % и более 35 %, соответственно [72].

Антрацит (А) по группе углефикации и метаморфизма относится к высокометаморфизованным углям с плотной структурой и объемным выходом летучих веществ. Каменный уголь марок Т (тощий), К (коксовый) и ЖК (жирный коксовый) относятся к группе среднеметаморфизованных углей, для которых характерна хорошая спекающая способность. Выход летучих веществ для тощего (Т) угля составляет 9 – 17 %, коксового (К) угля 18 – 27 % и жирного коксового (ЖК) угля 18 – 27 %. Среди остальных исследованных природных пористых материалов по наилучшей сорбционной емкости следует выделить образцы № 1 и № 2 котельного шлака (1,20 и 1,30 г/г), зольные алюмосиликатные микросферы (1,23 г/г) и опилки древесные хвойных пород (4,63 г/г). Образцы котельного шлака и зольных алюмосиликатных микросфер достигают уровня некоторых известных сорбционных материалов, выпускаемых промышленностью, в частности угля активированного марки АГН (1,32 г/г). Сорбционная емкость опилок древесных хвойных пород превысила сорбционную емкость образца активированного угля марки СКТ практически в 3 раза, а активированного угля марки АГН – в 3,5 раза.

В отличие от дорогостоящих и малорентабельных активированных углей, котельный шлак и зольные алюмосиликатные микросферы можно применять без предварительных энергоемких стадий карбонизации и активации, как перспективное и относительно дешевое сырье для получения экономически выгодных композиций для нейтрализации АХОВ при аварийных проливах на ХОО и транспорте.

Результаты исследований сорбционных свойств природных пористых материалов в статических условиях поглощения жидкой объемной фазы бензола, полученные ускоренным и продолжительным весовым методом, подтверждаются исследованиями сорбции паровоздушной фазы бензола эксикаторным методом в статических условиях процесса сорбции и в динамических условиях – с помощью адсорбционного метода в потоке газа.

Вывод. Результаты экспериментальных исследований позволили установить, что наиболее эффективными природными пористыми материалами по значениям сорбционной емкости являются: древесные опилки, котельный шлак и

каменный уголь марки ДГ. Перечисленные материалы будут исследованы на предмет повышения сорбционной емкости для применения их в качестве композиций природных пористых материалов при ликвидации масштабных проливов АХОВ.

РАЗДЕЛ 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫМ ВЕЩЕСТВАМ ОТ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И ВЛАЖНОСТИ

4.1. Экспериментальные исследования зависимости сорбционной емкости природных пористых материалов по бензолу от фракционного состава

В связи с тем, что сорбционная емкость природных пористых материалов недостаточна для эффективной нейтрализации проливов АХОВ, были исследованы методы и способы ее повышений за счет физических параметров исходного сырья.

Один из самых влияющих параметров является фракционность природных пористых материалов.

Таким образом, стоит задача исследовать влияние фракционности на сорбционную емкость различного вида сырья на основе природных пористых материалов.

4.1.1. Исследования каменного угля

Результаты сравнительных экспериментальных исследований, проведенных в разделе 3 настоящей диссертации, показали, что среди шести изученных марок каменного угля наибольшие значения сорбционной емкости по бензолу имеют образцы угля длиннопламенного газового [73,74]. Результаты исследований сорбционных свойств угля длиннопламенного газового ускоренным и продолжительным весовым методом подтверждаются эксикаторным методом, а также исследованиями с применением адсорбционного метода [75]. Исходя из вышеизложенного, в качестве объекта исследований по изучению зависимости сорбционной емкости от фракционного состава, использовали образцы

длиннопламенного газового угля, краткая характеристика которого представлена в п. 3.3.1 настоящей диссертации.

В качестве образца сравнения взят образец угля активированного гранулированного промышленного производства марки АГН, предназначенного для сорбции из газообразных и жидких сред органических примесей, в том числе для очистки питьевой воды, и очистки вентиляционных выбросов. Для изучения влияния размера частиц пористого материала (дисперсности угля) на сорбируемость бензола, исследованы пять фракций длиннопламенного газового угля с разными размерами гранул:

- крупная фракция 2 – 3 мм и 1 – 2 мм;
- средняя фракция 0,5 – 1,0 мм и 0,500 – 0,315 мм;
- мелкая фракция 0,250 – 0,315 мм.

Сорбционную емкость образцов угля длиннопламенного газового и активированного гранулированного угля марки АГН в зависимости от их фракционного состава, определяли ускоренным и продолжительным весовым методом по методикам, изложенным в разделе 2 настоящей диссертации. Результаты исследований сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты исследований по определению сорбционной емкости по бензолу образцов угля длиннопламенного газового и активированного угля марки АГН от их фракционного состава, определенные весовым методом

Номер фракции	Фракция угля, мм	Сорбционная емкость по бензолу, г/г	
		ускоренный метод	продолжительный метод
уголь длиннопламенный газовый, шахта им. Челюскинцев, 6 западная лава пласта I ₁			
1	0,250 – 0,315	0,83	0,88
2	0,315 – 0,500	0,72	0,81
3	0,5 – 1,0	0,72	0,75
4	1 – 2	0,67	0,69
5	2 – 3	0,60	0,65
уголь активированный марки АГН			
1	0,250 – 0,315	1,23	1,39
2	0,315 – 0,500	1,32	1,42
3	0,5 – 1,0	1,30	1,40
4	1 – 2	1,12	1,24

Сорбционная емкость по бензолу угля активированного марки АГН фракции 2–3 мм не определялась, так как максимально возможный размер гранул угля составил 2,7 мм.

Наибольшие значения сорбционной емкости по бензолу получены для образцов угля длиннопламенного газового фракции 0,250 – 0,315 мм.

Сорбционная емкость длиннопламенного газового угля после насыщения бензолом в течение 15 мин с увеличением размера гранул угля от 0,250 до 3,000 мм снижается с 0,83 до 0,60 г/г. Через 24 ч насыщения бензолом сорбционная емкость длиннопламенного газового угля уменьшается от 0,88 до 0,65 г/г [76].

Максимальные значения сорбционной емкости по бензолу, определенные с использованием ускоренного метода (1,32 г/г) и продолжительного метода (1,42 г/г), получены для образца угля активированного марки АГН фракции 0,315–0,500 мм. Следует отметить, что для фракций 0,315–0,500 мм и 0,5–1,0 мм образцов угля длиннопламенного газового значения сорбционной емкости по бензолу, определенные ускоренным весовым методом, одинаковы (0,72 г/г). Для тех же фракций активированного угля марки АГН эти значения практически одинаковы, как для ускоренного, так и продолжительного весового метода.

Кроме того, сорбционную емкость по бензолу образцов каменного угля разного фракционного состава определяли эксикаторным методом по методике, приведенной в разделе 2 настоящей диссертации. Сорбционная емкость образцов угля длиннопламенного газового и активированного угля марки АГН различного фракционного состава, определенная с помощью эксикаторного метода, приведена в таблице 4.2.

При насыщении парами бензола образцов угля длиннопламенного газового фракции от 0,250 до 3,000 мм, их сорбционная емкость по бензолу снижается от 0,033 до 0,019 г/г. Сорбционная емкость образцов длиннопламенного газового угля практически одинакова для фракций 0,315–0,500 мм (0,027 г/г) и 0,5–1,0 мм (0,026 г/г).

Таблица 4.2 – Сорбционная емкость по бензолу образцов угля длиннопламенного газового и активированного угля марки АГН различного фракционного состава, определенная с помощью эксикаторного метода

Номер фракции	Фракция угля, мм	Сорбционная емкость по бензолу (эксикаторный метод), г/г
уголь длиннопламенный газовый, шахта им. Челюскинцев, 6 западная лава пласта I ₁		
1	0,250 – 0,315	0,033
2	0,315 – 0,500	0,027
3	0,5 – 1,0	0,026
4	1 – 2	0,023
1	2	3
5	2–3	0,019
уголь активированный гранулированный марки АГН		
1	0,250 – 0,315	0,147
2	0,315 – 0,500	0,173
3	0,5 – 1,0	0,151
4	1 – 2	0,143

Максимальное значение сорбционной емкости по бензолу образцов угля активированного марки АГН (0,173 г/г) получено для фракции 0,315 – 0,500 мм.

Таким образом, результаты исследований сорбционной емкости образцов угля длиннопламенного газового различной фракции (от 0,250 до 3,000 мм) по бензолу, полученные весовым (ускоренным и продолжительным) методом, а также сорбции паров бензола эксикаторным методом, согласуются между собой.

Для оценки степени взаимосвязанности факторов (размер фракции и сорбционная емкость по бензолу) произведены аппроксимация и корреляционный анализ полученных экспериментальных данных с помощью линейной функции

$$y = ax + b, \quad (4.1)$$

где y – значение зависимой переменной (сорбционной емкости по бензолу), г/г;

a и b – коэффициенты линейной функции, 1;

x – значение независимой переменной (размер фракции), мм.

В качестве меры взаимосвязанности факторов использовали коэффициент детерминации R^2 . Для этого с помощью компьютерной программы «Microsoft Excel» проведена математическая обработка экспериментальных данных, полученных с помощью ускоренного и продолжительного весового метода, а также эксикаторного метода. Для наглядности результаты исследований представлены в виде аналитических зависимостей принятой линейной функции (4.1), которые показаны на рисунках 4.1 – 4.3.

Остановимся подробнее на каждом из этих методов.

На рисунке 4.1 представлен график аналитической зависимости результатов сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава угля длиннопламенного газового, определенных ускоренным весовым методом.

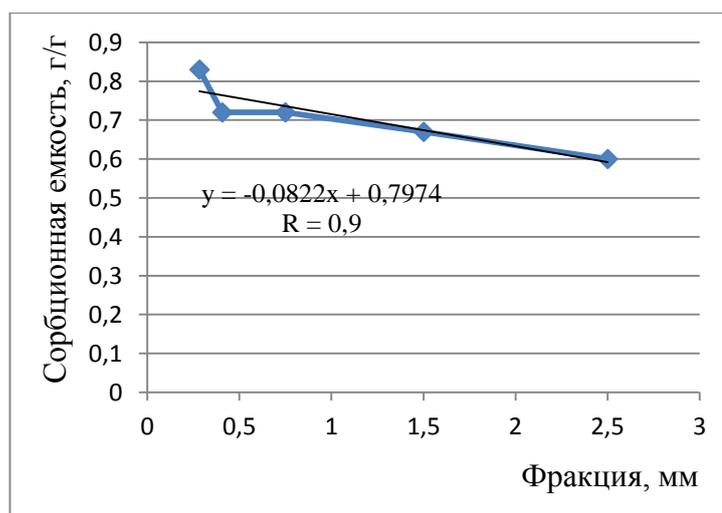


Рисунок 4.1 – Аналитическая зависимость сорбционной емкости по бензолу угля длиннопламенного газового от фракционного состава угля (ускоренный весовой метод)

Коэффициент корреляции (R), принимающий значения от 0 до 1 между базовой переменной и зависимых от нее переменных для зависимости (рисунок 4.1) равен $R=0,9$, что свидетельствует о наличии сильной линейной связи между сорбционной емкостью и фракционностью (коэффициент корреляции равен 90 %). При проведении оценки степени связи двух переменных принимаем во внимание следующее условие, чем ближе значение коэффициента к 1, тем сильнее зависимость. При оценке регрессионных моделей это интерпретируется как

соответствие модели анализируемым данным. Для приемлемых моделей предполагается, что коэффициент множественной корреляции превышает по модулю 70 %. Модели с коэффициентом корреляции выше 90 % можно признать достаточно хорошими [77], что имеет место в описываемом нами случае. Следует отметить, что полученная линейная зависимость (рисунок 4.1) носит обратный (отрицательный) характер: сорбционная емкость уменьшается с ростом фракции угля.

На рисунке 4.2 показан график аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава угля длиннопламенного газового, определенной продолжительным весовым методом.

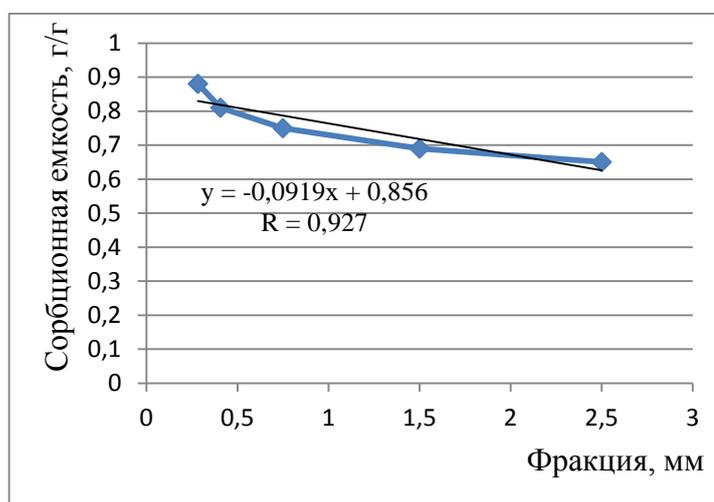


Рисунок 4.2 – Аналитическая зависимость сорбционной емкости по бензолу угля длиннопламенного газового от фракционного состава (продолжительный весовой метод)

Коэффициент корреляции (R) = 0,92 свидетельствует о наличии сильной линейной между сорбционной емкостью (продолжительный весовой метод) и фракционностью угля длиннопламенного газового. Характер линейной зависимости обратный (отрицательный): сорбционная емкость уменьшается с ростом фракции угля.

На рисунке 4.3 представлен график аналитической зависимости сорбционной емкости по парам бензола от фракционного состава угля длиннопламенного газового, определенной эксикаторным методом.

Коэффициент корреляции (R) = 0,92 свидетельствует о наличии сильной линейной зависимости между сорбционной емкостью и фракционным составом угля длиннопламенного газового (эксикаторный метод). Зависимость отличается обратным (отрицательным) характером: сорбционная емкость образцов угля линейно уменьшается с увеличением размера их фракции.

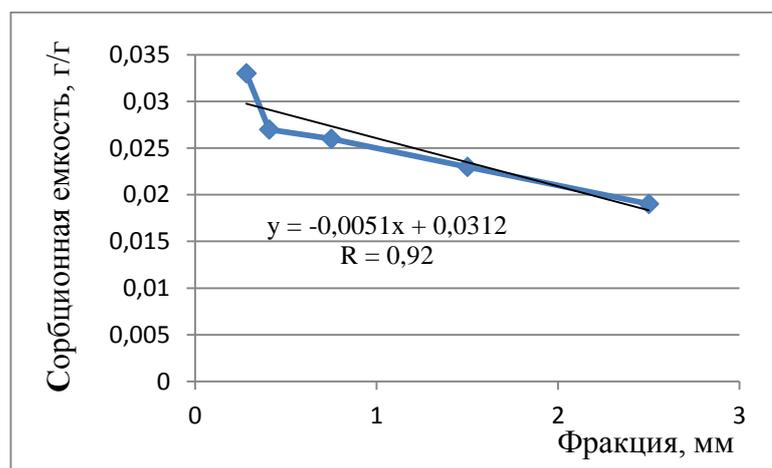


Рисунок 4.3 – Аналитическая зависимость сорбционной емкости по парам бензола от фракционного состава угля длиннопламенного газового (эксикаторный метод)

Результаты проведенных исследований с применением трех экспериментальных методов показали одну и ту же тенденцию характера установленных аналитических зависимостей и отсутствие каких-либо существенных расхождений, поскольку получены одинаково отрицательные зависимости с высокой степенью связи на уровне $R = 0,90 - 0,92$. Таким образом, установлено, что изменение фракционного состава существенно влияет на сорбционную емкость каменного угля марки ДГ.

4.1.2. Исследования шлака котельного

Определение и оценку сорбционных свойств шлака котельного, который представляет собой промышленный отход котельных теплосети, от фракционного состава, проводили аналогично тому, как в подразделе 4.1.1 настоящей

диссертации. Исследованы два образца шлака котельного с котельных теплосети г. Донецка (Петровский район) пяти фракций:

- крупная фракция 2 – 3 мм и 1– 2 мм;
- средняя фракция 0,5 – 1,0 мм и 0,500 – 0,315 мм;
- мелкая фракция 0,250 – 0,315 мм.

Сорбционную емкость по бензолу образцов шлака тепловых котельных в зависимости от их фракционного состава, определяли весовым методом по методикам, изложенным в разделе 2 настоящей диссертации. Результаты исследований сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты исследований по сорбируемости бензола образцами шлака котельного различного фракционного состава

Номер фракции	Фракция шлака котельного, мм	Сорбционная емкость по бензолу, г/г	
		ускоренный метод	продолжительный метод
образец № 1 шлака котельного			
1	0,250 – 0,315	1,19	1,21
2	0,315 – 0,500	1,20	1,32
3	0,5 – 1,0	0,84	0,89
4	1 – 2	0,79	0,81
5	2 – 3	0,75	0,76
образец № 2 шлака котельного			
1	0,250 – 0,315	1,14	1,20
2	0,315 – 0,500	1,30	1,35
3	0,5 – 1,0	0,99	1,02
4	1 – 2	0,95	1,02
5	2 – 3	0,85	1,03

Сорбционная емкость, определенная ускоренным весовым методом (15 мин насыщения бензолом), с увеличением размера гранул образцов шлака от 0,250 до 3,000 мм, уменьшается от 1,19 до 0,75 г/г (образец № 1) и от 1,14 до 0,85 г/г – для образца № 2.

Этот же показатель, но определенный продолжительным весовым методом (24 ч насыщения бензолом), уменьшается от 1,21 до 0,76 г/г (образец № 1) и от 1,20 до 1,03 г/г (образец № 2). Максимальные значения сорбционной емкости,

определенные ускоренным (1,20 г/г и 1,30 г/г) и продолжительным (1,32 г/г и 1,35 г/г) весовым методом, получены для двух образцов шлака котельного фракции 0,315 – 0,500 мм.

Сорбционную емкость по бензолу образцов шлака котельного различных фракций определяли эксикаторным методом по методике, которая приведена в разделе 2 настоящей диссертации. Значения сорбционной емкости по бензолу шлака котельного, полученные с помощью эксикаторного метода, приведены в таблице 4.4.

При насыщении парами бензола образца № 1 шлака фракциями от 0,315 до 3,000 мм, сорбционная емкость снижается от 0,021 до 0,009 г/г, а для образца № 2 – от 0,018 до 0,010 г/г. Сорбционная емкость крупных фракций образца № 2 шлака котельного практически одинакова – 0,011 г/г и 0,010 г/г. Максимальные значения сорбционной емкости образцов № 1 шлака (0,021 г/г) и образцов № 2 шлака (0,018 г/г) одинаково достигнуты при фракции шлака 0,315 – 0,500 мм.

Таким образом, наиболее эффективно сорбирует бензол шлак котельный фракции 0,315 – 0,500 мм.

Таблица 4.4 – Значения сорбционной емкости по бензолу шлака котельного, полученные с помощью эксикаторного метода

Номер фракции	Фракция шлака котельного, мм	Сорбционная емкость по бензолу (эксикаторный метод), г/г
образец № 1 шлака котельного		
1	0,250 – 0,315	0,018
2	0,315 – 0,500	0,021
3	0,5 – 1,0	0,012
4	1 – 2	0,011
5	2 – 3	0,009
образец № 2 шлака котельного		
1	0,250 – 0,315	0,009
2	0,315 – 0,500	0,018
3	0,5 – 1,0	0,014
4	1 – 2	0,011
5	2 – 3	0,010

С помощью компьютерной программы «Microsoft Excel» проведена

математическая обработка экспериментальных данных, полученных ускоренным и продолжительным весовым методом, а также эксикаторным методом. Результаты исследований представлены в графическом виде (рисунки 4.4 – 4.9).

График аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу (ускоренный весовой метод) от фракционного состава шлака котельного (образец № 1) показана на рисунке 4.4.

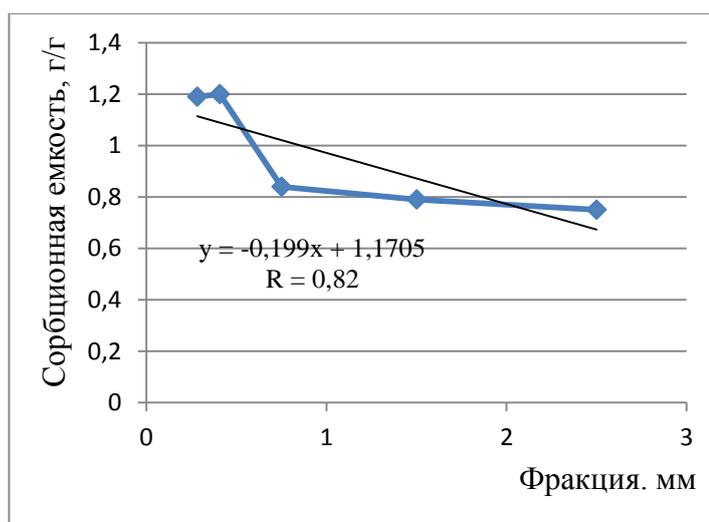


Рисунок 4.4 – Зависимость сорбционной емкости шлака котельного (образец № 1) от фракционного состава шлака (ускоренный весовой метод)

Коэффициент корреляции, равный 0,82, свидетельствует о сильной взаимосвязанности результатов сорбционной емкости (ускоренный весовой метод) от фракционного состава шлака котельного (образец № 1) и наличии между ними линейной зависимости, которая отличается обратной (отрицательной) направленностью: сорбционная емкость линейно уменьшается с увеличением фракции длиннопламенного газового угля.

На рисунке 4.5 представлен график аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу (продолжительный весовой метод) от фракционного состава шлака котельного (образец № 1). Значение коэффициента корреляции 0,82 свидетельствует о сильной связи между результатами зависимости сорбционной емкости (продолжительный весовой метод) от фракционного состава шлака

котельного (образец № 1). Линейная зависимость носит обратный (отрицательный) характер: сорбционная емкость линейно уменьшается с увеличением фракции шлака котельного (образец № 1).

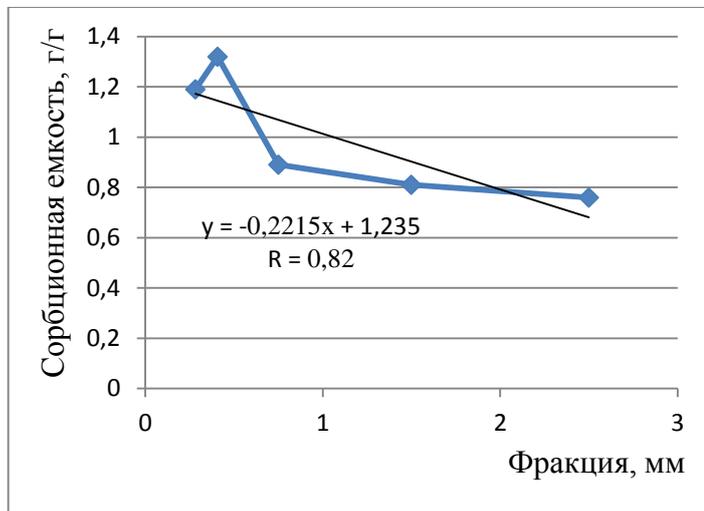


Рисунок 4.5 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу образца № 1 шлака котельного от фракционного состава шлака (продолжительный весовой метод)

На рисунке 4.6 показан график аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу (экдикаторный метод) от фракционного состава шлака котельного (образец № 1). Зависимость носит обратный линейный характер.

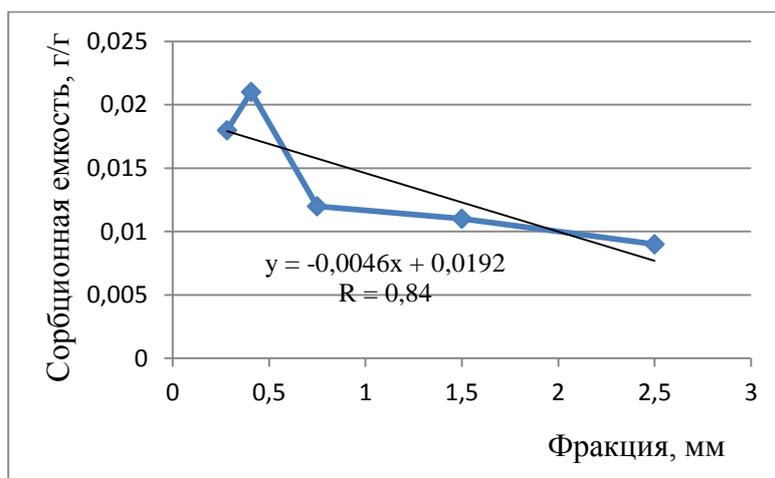


Рисунок 4.6 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу шлака котельного (образец № 1) от фракционного состава шлака (экдикаторный метод)

На рисунке 4.7 показан график аналитической зависимости сорбционной

емкости по бензолу (ускоренный весовой метод) от фракционного состава шлака котельного (образец № 2). Для аналитической зависимости (рисунок 4.7) коэффициент корреляции равен 0,84, что свидетельствует о наличии сильной связи между сорбционной емкостью (ускоренный весовой метод) и фракционным составом шлака котельного (образец № 2).

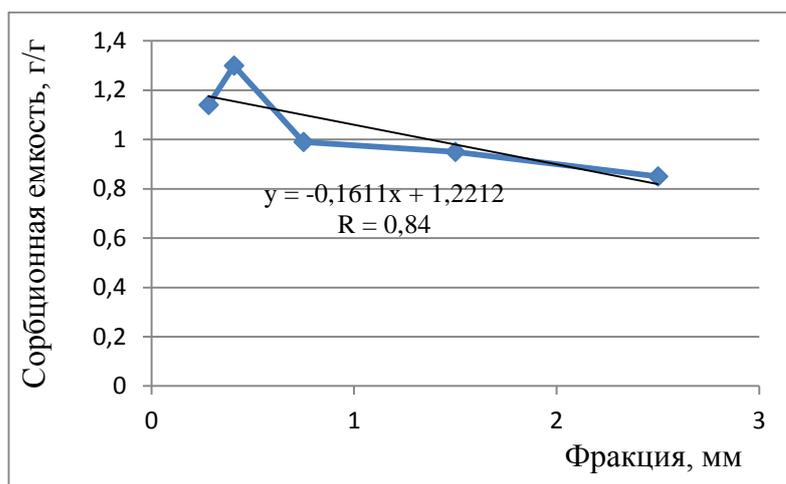


Рисунок 4.7 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу шлака котельного (образец № 2) от фракционного состава шлака (ускоренный весовой метод)

Зависимость можно считать линейной обратного (отрицательного) характера: сорбционная емкость линейно уменьшается с увеличением фракции образца шлака котельного № 2. Экспериментальные точки лежат на прямой в экстремуме, который соответствует максимальной массовой сорбционной емкости по бензолу 1,30 г/г для фракции шлака 0,315 – 0,500 мм.

На рисунке 4.8 показан график аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу (продолжительный весовой метод) от фракционного состава образца № 2 шлака котельного.

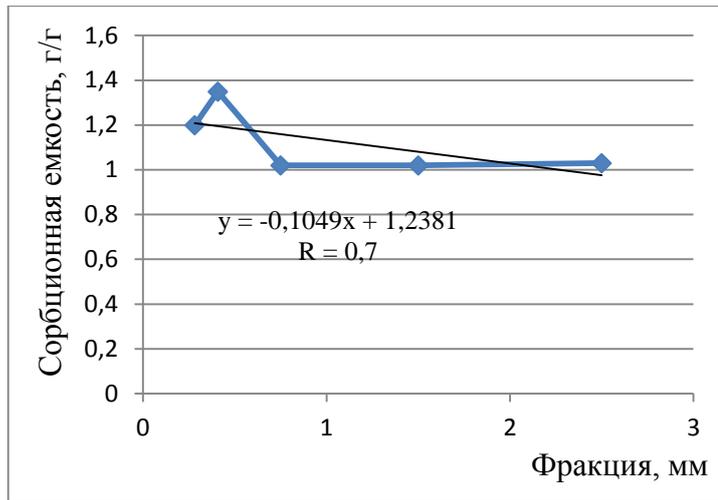


Рисунок 4.8 – График зависимости сорбционной емкости по бензолу шлака котельного от фракционного состава шлака (продолжительный весовой метод)

Значение полученного коэффициента корреляции 0,7 свидетельствует об умеренном влиянии фракционного состава на сорбционную емкость. Зависимость (рисунок 4.8) характеризуется обратной линейной направленностью: сорбционная емкость по бензолу линейно уменьшается с увеличением фракции шлака котельного.

Аналитическая зависимость сорбционной емкости по бензолу (эксикаторный метод) от фракционного состава шлака котельного (образец № 2) в графическом виде показана на рисунке 4.9.

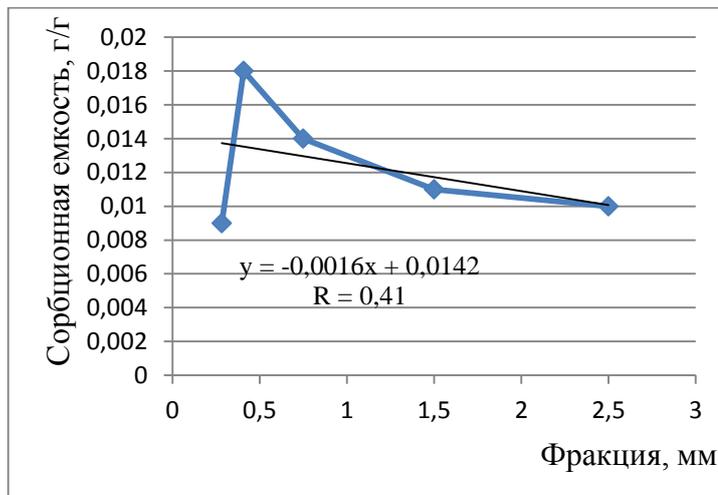


Рисунок 4.9 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу шлака котельного (образец № 2) от фракционного состава шлака (эксикаторный метод)

Низкий коэффициент детерминации 0,41 можно объяснить слабой зависимостью сорбционной емкости от фракционного состава шлака котельного (образец № 2), которая была определена эксикаторным методом [78].

Для аналитических зависимостей сорбционной емкости от фракционного состава образцов котельного шлака получен довольно широкий диапазон коэффициента корреляции от 0,41 (слабая связь) до 0,92 (сильная связь), что свидетельствует о различных значениях корреляционной связи за счет неоднородности котельного шлака корреляционной связи между параметрами. Можно предположить, что такой характер зависимостей связан с непостоянством сорбционных свойств котельных шлаков, в зависимости от сырья (марок и места отбора каменного угля), из которого они получены. Поэтому разработка композиций на основе котельных шлаков требует дополнительных исследований по сорбционной емкости.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что сорбционная емкость увеличивается с уменьшением размера фракции шлака котельного.

4.1.3. Исследования опилок древесных хвойных пород

Зависимость сорбционной емкости по бензолу опилок древесных хвойных пород от фракционного состава исследована для четырех фракций опилок. В крупной и средней фракциях материала исследовали по два диапазона размера частиц:

- крупная фракция 2 – 3 мм и 1 – 2 мм;
- средняя фракция 0,5 – 1,0 мм и 0,500 – 0,315 мм.

Сорбционную емкость по бензолу опилок древесных определяли весовым и эксикаторным методами. Результаты исследований сведены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты исследований сорбционной емкости по бензолу опилок древесных различного фракционного состава весовым методом

Номер фракции	Фракция опилок древесных, мм	Сорбционная емкость по бензолу, г/г	
		ускоренный метод	продолжительный метод
1	0,315 – 0,500	4,63	5,03
2	0,5 – 1,0	5,10	5,29
3	1 – 2	6,74	7,33
4	2 – 3	6,99	7,35

Сорбционная емкость по бензолу, определенная ускоренным весовым методом, с увеличением фракций опилок древесных от 0,250 до 3,000 мм увеличивается с 4,63 до 6,99 г/г. Этот же показатель, но определенный продолжительным весовым методом (24 ч насыщения бензолом), увеличивается от 5,03 до 7,35 г/г.

Результаты исследований сорбционной емкости опилок древесных различных фракций, полученные эксикаторным методом, сведены в таблицу 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты исследований сорбционной емкости опилок древесных различных фракций, полученные эксикаторным методом

Номер фракции	Фракция опилок древесных, мм	Сорбционная емкость по бензолу (эксикаторный метод), г/г
1	0,315 – 0,500	0,061
2	0,5 – 1,0	0,052
3	1 – 2	0,042
4	2 – 3	0,042

При насыщении парами бензола опилок древесных фракциями от 0,315 до 2,000 мм, сорбционная емкость снижается от 0,061 до 0,042 г/г. Крупные фракции опилок древесных (1 – 2 мм и 2 – 3 мм) сорбируют бензол практически одинаково. Максимальные значения сорбционной емкости древесных опилок 0,061 г/г достигнуты для фракции 0,315–0,500 мм [79]. Результаты исследований представлены в графическом виде (рисунки 4.10 – 4.12). Аналитическая зависимость сорбционной емкости, полученной с применением ускоренного

весового метода, от фракционного состава опилок древесных в графическом виде показана на рисунке 4.10.

После проведения математической обработки экспериментальных данных установлено значение коэффициента корреляции 0,93, что свидетельствует о сильной связи сорбционной емкости и фракционного состава опилок древесных и наличии между ними положительной линейной зависимости.

Следует отметить, что в отличие от угля длиннопламенного газового и шлака котельного, для опилок древесных установленная зависимость носит положительный характер: сорбционная емкость увеличивается от 4,63 до 6,99 г/г с увеличением размера фракции опилок от 0,315 до 3,000 мм [80].

На рисунке 4.11 представлена аналитическая зависимость сорбционной емкости опилок древесных от фракционного состава, полученная с применением продолжительного весового метода.

После математической обработки данных установлено, что коэффициент корреляции равен 0,9, что свидетельствует о наличии сильной связи положительного характера между параметрами: сорбционная емкость увеличивается с 5,03 до 7,35 г/г с увеличением размера фракции опилок от 0,315 до 3,000 мм.

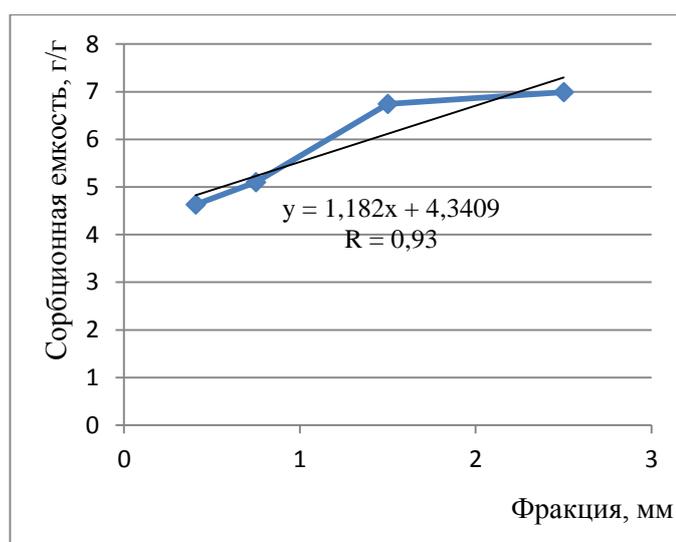


Рисунок 4.10 – Зависимость сорбционной емкости от фракционного состава опилок древесных (ускоренный весовой метод)

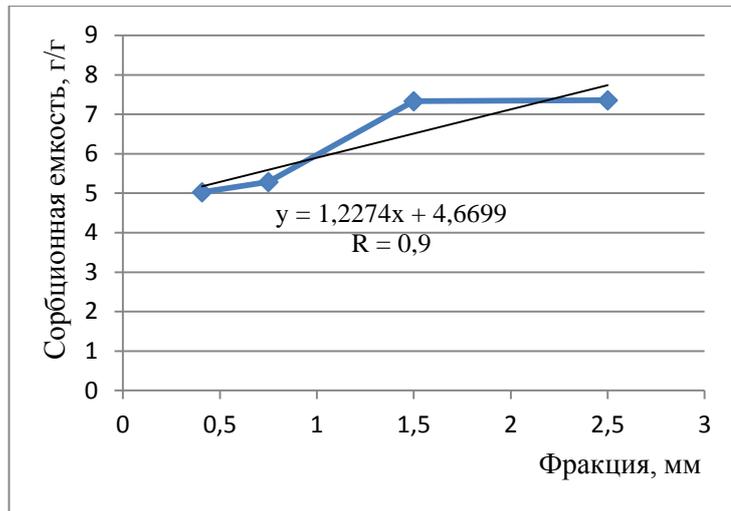


Рисунок 4.11 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава опилок древесных (продолжительный весовой метод)

На рисунке 4.12 представлена аналитическая зависимость сорбционной емкости опилок древесных по бензолу (эксикаторный метод) от фракционного состава. После математической обработки экспериментальных данных установлено, что коэффициент корреляции равен 0,87. Это свидетельствует о сильной связи параметров линейной зависимости сорбционной емкости от фракционного состава опилок древесных, которая носит отрицательный характер: сорбционная емкость уменьшается от 0,061 до 0,042 г/г с увеличением фракции опилок древесных от 0,315 до 2,000 мм.

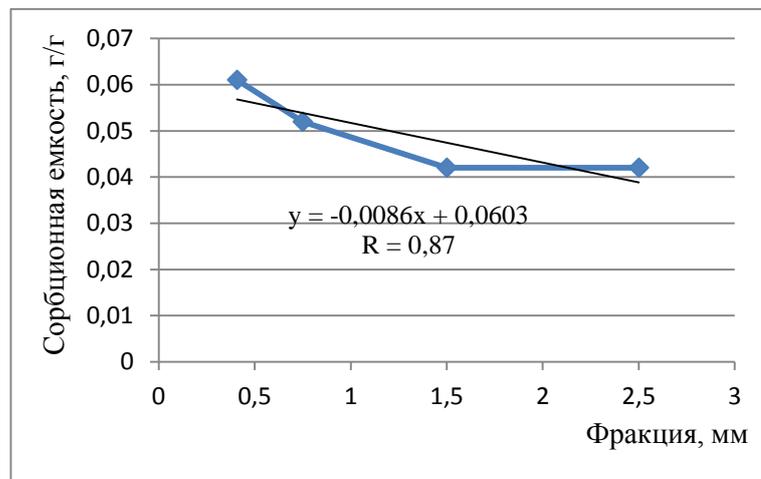


Рисунок 4.12 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу (эксикаторный метод) от фракционного состава опилок древесных

4.2. Результаты экспериментальных исследований по изучению зависимости сорбционной емкости природных пористых материалов от массовой доли воды

Значения сорбционной емкости по бензолу угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных разных фракций в различных состояниях влажности сведены в таблицу 4.7.

Сорбционную емкость по бензолу опилок древесных фракции 0,25–0,315 мм не определяли, так как минимально возможный размер гранул материала 0,315 мм.

Данные таблицы 4.7 показывают, что с уменьшением фракции угля длиннопламенного газового от 3,000 до 0,250 мм значения сорбционной емкости по бензолу увеличиваются для всех исследуемых состояний влажности проб угля.

Эффективность сорбции шлака котельного, главным образом, зависит от фракционного состава, массовая доля воды на сорбционную емкость шлака практически не влияет [81].

Среди исследованных материалов максимальные значения сорбционной емкости по бензолу получены для опилок древесных.

После насыщения проб в воде (погружение в воду) в течение 20 сут. сорбционная емкость всех исследуемых материалов существенно снижается одинаково для всех фракций.

Таблица 4.7 – Значения сорбционной емкости по бензолу угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных разных фракций и влажности

Размер фракции сорбента, мм	Состояние влажности пробы материала					
	сорбционная емкость до высушивания и насыщения пробы сорбента, a_0 , г/г	высушивание пробы сорбента в сушильном шкафу при 110 °С		насыщение пробы сорбента парами воды в эксикаторе в течение 40 сут		насыщение пробы сорбента в воде в течение 20 сут, a_5 , г/г
		сорбционная емкость через 1 ч высушивания a_1 , г/г	сорбционная емкость через 6 ч высушивания до постоянной массы (нулевая влажность) a_2 , г/г	сорбционная емкость при влажности и воздуха 97 % a_3 , г/г	сорбционная емкость при влажности воздуха 80 % a_4 , г/г	
уголь длиннопламенный газовый						
2 – 3	0,60	0,64	0,69	0,66	0,64	0,20
1 – 2	0,67	0,68	0,72	0,70	0,67	0,22
0,5 – 1,0	0,72	0,72	0,73	0,81	0,74	0,21
0,315 – 0,500	0,72	0,76	0,79	0,93	0,82	0,24
0,250 – 0,315	0,80	0,81	0,83	0,98	0,88	0,25
шлак котельный (образец № 1)						
2 – 3	0,75	0,78	0,83	0,80	0,77	0,58
1 – 2	0,79	0,88	0,94	0,91	0,86	0,18
0,5 – 1,0	0,84	0,90	0,95	1,17	0,97	0,13
0,315 – 0,500	1,20	1,22	1,23	1,30	1,27	0,15
0,250 – 0,315	1,19	1,20	1,22	1,27	1,25	0,18
шлак котельный (образец № 2)						
2 – 3	0,85	0,92	0,99	0,98	0,95	0,39
1 – 2	0,95	1,02	1,03	1,08	1,04	0,18
0,5 – 1,0	0,99	1,06	1,08	1,18	1,14	0,17
0,315 – 0,500	1,30	1,32	1,32	1,35	1,33	0,17
0,250 – 0,315	1,14	1,16	1,17	1,23	1,18	0,23
шлак котельный (образец № 3)						
2 – 3	0,94	1,04	1,06	1,07	1,04	0,55
1 – 2	1,07	1,10	1,12	1,15	1,13	0,16
0,5 – 1,0	1,05	1,13	1,14	1,18	1,16	0,11
0,315 – 0,500	1,15	1,18	1,19	1,26	1,24	0,29
0,250 – 0,315	1,14	1,15	1,16	1,22	1,20	0,22
опилки древесные						
2 – 3	6,99	7,29	7,38	7,70	7,59	0,79
1 – 2	6,74	6,93	7,34	7,98	7,86	0,06
0,5 – 1,0	5,10	5,95	6,18	6,91	6,62	0,10
0,315 – 0,500	4,63	5,19	5,63	6,10	5,41	0,10
0,250 – 0,315	–	–	–	–	–	–

Получены аналитические зависимости сорбционной емкости и массовой доли воды от фракционного состава, наглядно изображающие направленность и степень корреляционной связи между изучаемыми параметрами для каждого материала. При обработке экспериментально полученных зависимостей, представленных на рисунках 4.14–4.17, рассчитаны значения коэффициента детерминации R^2 и коэффициентов a и b линейной зависимости вида

$$E = a\Phi + b, \quad (4.2)$$

где E – значение результативного признака – сорбционная емкость по бензолу;

Φ – значение факторного признака – фракция материала;

a – угловой коэффициент линейной функции – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс;

b – коэффициент линейной функции – точка пересечения прямой с осью ординат, и зависимости

$$W = a\Phi + b, \quad (4.3)$$

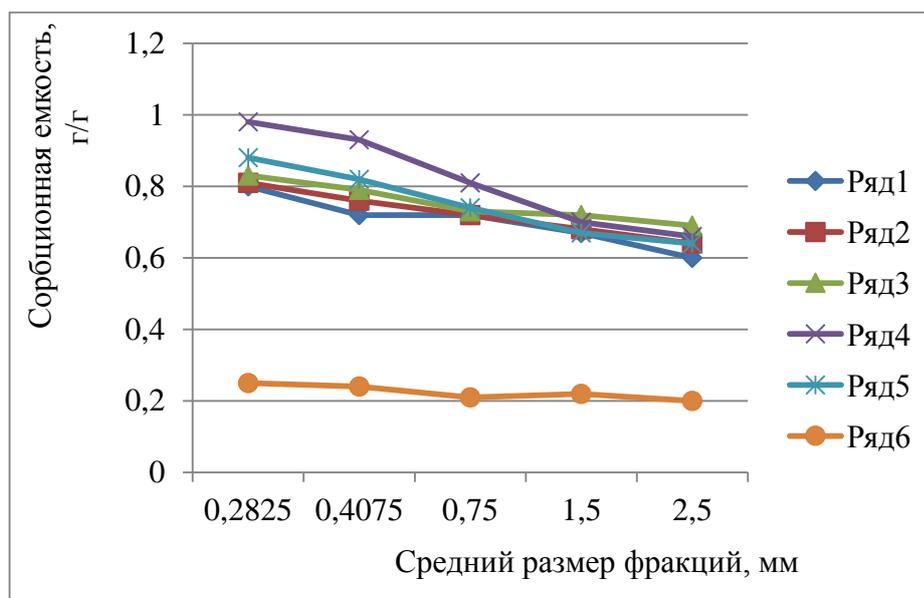
где W – значение результативного признака – массовая доля воды;

Φ – значение факторного признака – фракция материала.

На рисунке 4.14 представлены зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава угля длиннопламенного газового в различном состоянии влажности.

С уменьшением фракции угля длиннопламенного газового значения сорбционной емкости по бензолу увеличиваются для всех исследуемых состояний влажности проб угля. После гидратации в течение 20 сут сорбционная емкость угля длиннопламенного газового снижается практически в 3 раза по сравнению с исходной сорбционной емкостью (рисунок 4.14). Результаты математической обработки зависимостей, представленных на рисунке 4.14, приведены в таблице 4.8.

Направленность корреляционной связи между значениями E и Φ одинаково отрицательная для различных значений массовой доли воды: сорбционная емкость по бензолу уменьшается с увеличением фракции угля. Значения коэффициентов корреляции близки к единице, что свидетельствует о линейной функциональной зависимости и сильной корреляционной связи параметров.



- Ряд 1 – воздушно-сухое состояние;
 Ряд 2 – после высушивания проб при 110 °С в течение 1 ч;
 Ряд 3 – абсолютно-сухое состояние;
 Ряд 4 – после насыщения проб парами воды в эксикаторе в течение 40 сут при относительной влажности воздуха 97 %;
 Ряд 5 – после насыщения проб парами воды в эксикаторе в течение 40 сут при относительной влажности воздуха 80 %;
 Ряд 6 – после гидратации проб в течение 20 сут

Рисунок 4.14 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава угля длиннопламенного газового в различном состоянии влажности

Таблица 4.8 – Результаты обработки зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава для угля длиннопламенного газового

Характеристика зависимости	Нумерация кривой зависимости на рисунке 4.14 (номер ряда)					
	1	2	3	4	5	6
R^2	0,934	0	0,9511	0,9739	0,9824	0,8372
a	-0,042	0	-0,035	-0,087	-0,063	-0,012
b	0,848	0	0,857	1,077	0,939	0,26

Зависимость массовой доли воды от фракционного состава угля длиннопламенного газового показана на рисунке 4.15. Максимальные значения массовой доли воды достигнуты для образцов угля длиннопламенного газового при полной его гидратации в течение 20 сут. Фракционный состав на массовую долю воды угля длиннопламенного газового практически не оказывает влияния.

Результаты математической обработки зависимостей (рисунок 4.15) показаны в таблице 4.9.

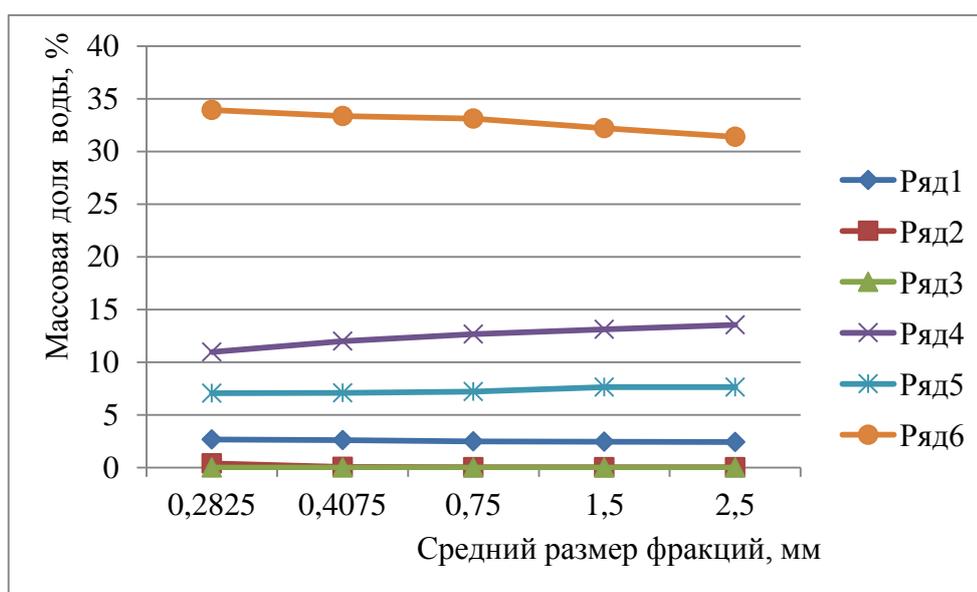


Рисунок 4.15 – Зависимость массовой доли воды от фракционного состава угля длиннопламенного газового в различном состоянии влажности (способы подготовки указаны в подписи к рисунку 4.14)

Таблица 4.9 – Результаты обработки зависимости массовой доли воды от фракционного состава для угля длиннопламенного газового

Характеристика зависимости	Нумерация кривой зависимости на рисунке 4.15 (номер ряда)					
	1	2	3	4	5	6
R^2	0,9548	0,6057	0	0,9607	0,866	0,9643
a	-0,07	-0,077	0	0,623	0,169	-0,622
b	2,724	0,333	0	10,581	6,813	34,662

Как видно из данных таблицы 4.9, значения коэффициента корреляции близки к единице, направленность корреляционной связи между значениями W и Φ отличается для разной степени увлажнения образцов угля длиннопламенного.

Наименьшее значение коэффициента корреляции соответствует области значений W и Φ , полученных после высушивания проб при 110 °С в течение 1 ч.

Аналогично выполнена математическая обработка экспериментальных данных для шлака котельного (рисунок 4.16).

Эффективность сорбции шлака котельного главным образом зависит от фракционного состава [82], массовая доля воды на сорбционную емкость шлака практически не влияет (рисунок 4.16). Результаты обработки зависимостей, представленных на рисунке 4.16, показаны в таблице 4.10.

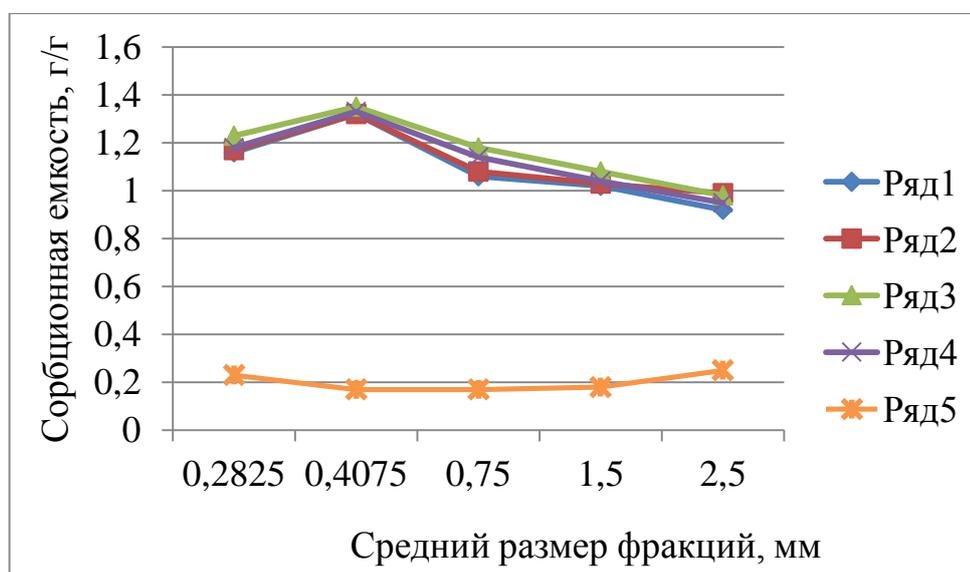


Рисунок 4.16 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава шлака котельного различной степени увлажнения

Таблица 4.10 – Результаты обработки зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава для шлака котельного

Характеристика зависимости	Нумерация кривой зависимости на рисунке 4.16 (номер ряда)					
	1	2	3	4	5	6
R^2	0,8416	0,8642	0,8772	0,8871	0,9115	0,482
a	-0,129	-0,118	-0,107	-0,133	-0,137	0,083
b	1,341	1,95	1,355	1,489	1,435	-0,005

Значения коэффициентов корреляции достаточно высокие и стремятся к единице, что свидетельствует о наличии тесной линейной корреляционной связи

отрицательной направленности.

Слабая корреляционная связь получена для аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава шлака котельного после гидратации проб в течение 20 сут.

Для длиннопламенного газового угля и котельного шлака наблюдается общая тенденция уменьшения сорбционной емкости с увеличением размера фракции материала.

Среди исследованных материалов максимальные значения сорбционной емкости по бензолу получены для опилок древесных (рисунок 4.17).

Результаты обработки зависимостей, представленных на рисунке 4.17, показаны в таблице 4.11.

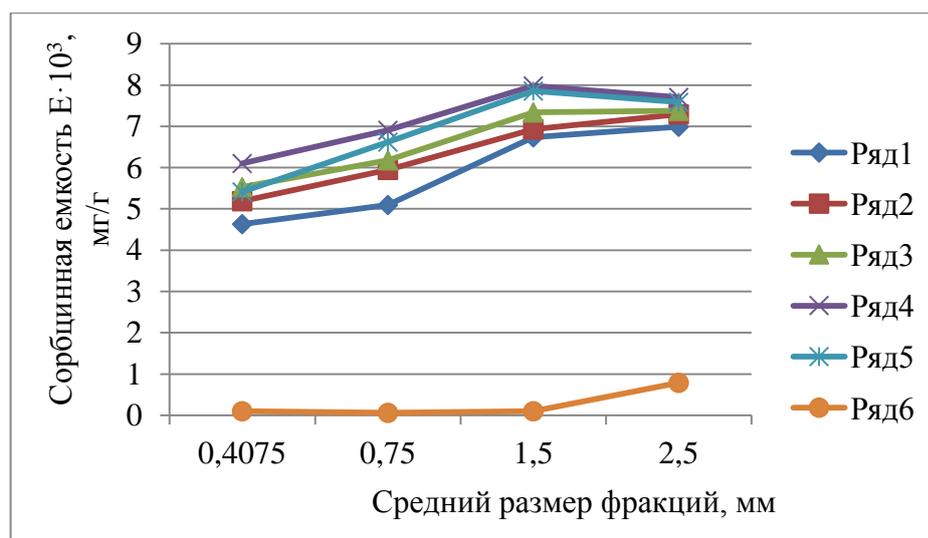


Рисунок 4.17 – Зависимость сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава опилок древесных в различном состоянии влажности

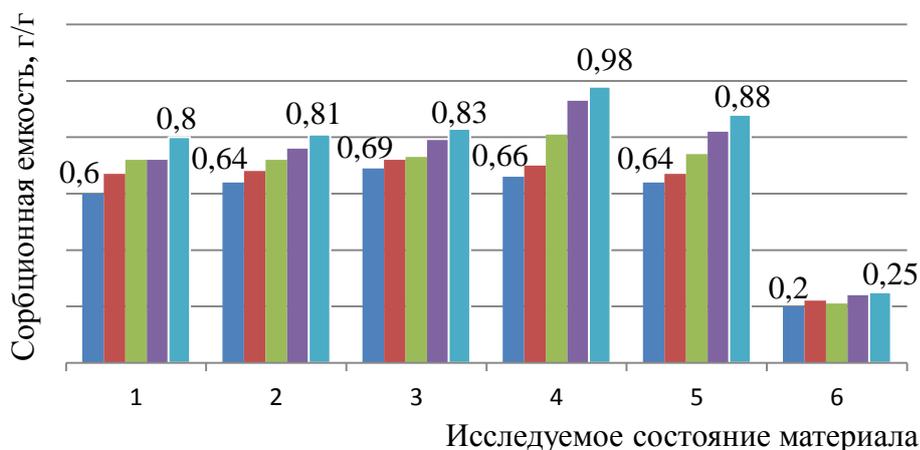
Таблица 4.11 – Результаты обработки зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава опилок древесных

Характеристика зависимости	Нумерация кривой зависимости на рисунке 4.17 (номер ряда)					
	1	2	3	4	5	6
R^2	0,918	0,9724	0,9088	0,8015	0,8196	0,5983
a	0,872	0,728	0,671	0,587	0,778	0,211
b	3,685	4,52	4,93	5,705	4,925	-0,265

Получены высокие значения коэффициента корреляции аналитических зависимостей (рисунок 4.17) близкие к единице, что свидетельствует о тесной обратной корреляционной связи между результативным и факторным признаками. Слабая корреляционная связь получена для аналитической зависимости сорбционной емкости по бензолу от фракционного состава древесных опилок после гидратации проб в течение 20 сут.

Для наглядности представления влияния массовой доли воды W на сорбционную емкость a угля длиннопламенного газового пяти фракций построена гистограмма (рисунок 4.18).

После насыщения проб угля в воде (20 сут) сорбционная емкость снижается в 3 раза по сравнению с исходной (область 6 рисунка 4.18). На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что сорбционные свойства угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных существенно зависят только от их фракции.



Фракция, мм: ■ 2 – 3; ■ 1 – 2; ■ 0,5 – 1,0; ■ 0,315 – 0,500; ■ 0,250 – 0,315

Исследуемое состояние материала: 1 – исходное (воздушно-сухое);

2 – после высушивания при 110 °С в течение 1 ч;

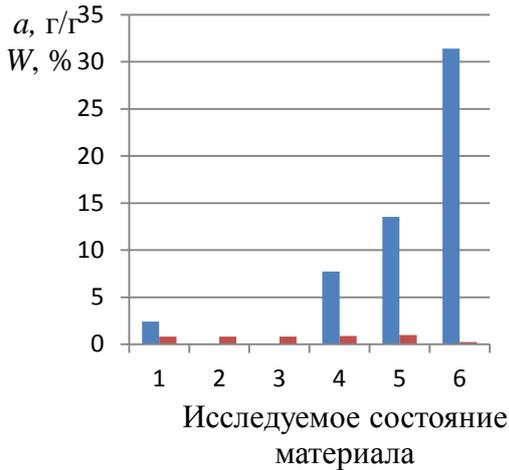
3 – после высушивания при 110 °С в течение 6 ч (нулевая влажность);

4 – после насыщения в эксикаторе (80 %-я влажность) в течение 40 сут;

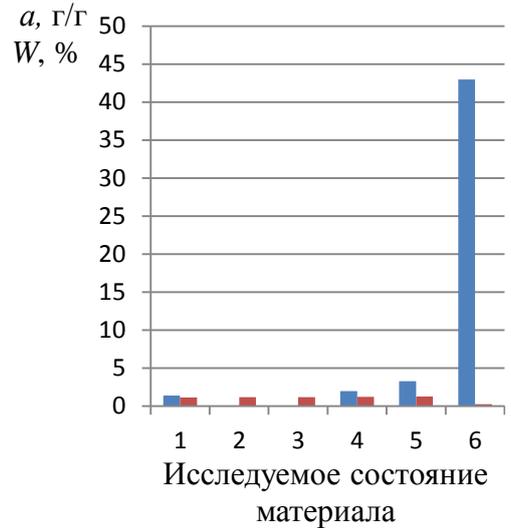
5 – после насыщения в эксикаторе (97 %-я влажность) в течение 40 сут;

6 – после насыщения в воде в течение 20 сут

Рисунок 4.18 – Влияние на сорбционную емкость массовой доли воды и фракционного состава угля длиннопламенного газового

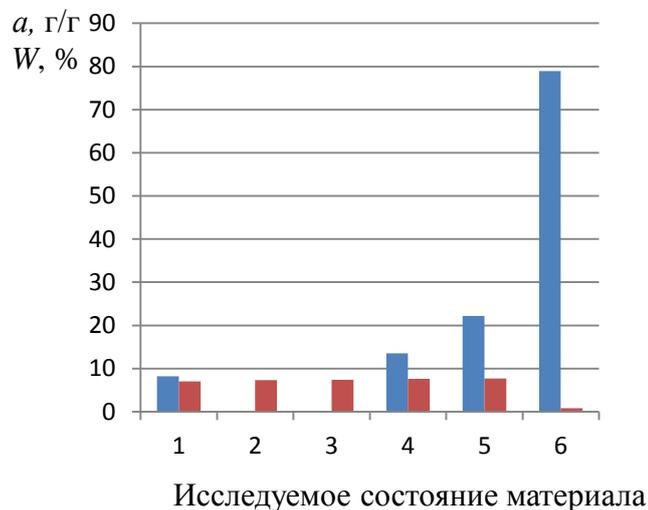


а) уголь длиннопламенный газовый фракции 0,250 – 0,315 мм



б) шлак котельный фракции 0,315 – 0,500 мм

Соотношения массовой доли воды и сорбционной емкости при разной влажности угля длиннопламенного газового фракции 0,250–0,315 мм, шлака котельного фракции 0,315–0,500 мм и опилок древесных фракции 2–3 мм показаны на рисунке 4.19.



в) опилки древесные фракции 2 – 3 мм

■ массовая доля воды $W, \%$
 ■ сорбционная емкость по бензолу $a, \text{г/г}$

Рисунок 4.19 – Массовая доля воды и сорбционная емкость по бензолу при различной влажности угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных

Значения сорбционной емкости материалов в исследуемых состояниях

влажности мало изменяются, кроме полученных после насыщения проб в воде в течение 20 сут (область 6 рисунка 4.18). В исследуемых состояниях влажности массовая доля воды в диапазоне 0 – 14 % для угля длиннопламенного газового, шлака котельного 0 – 4 % и опилок древесных 0 – 22 % практически не оказывает влияния на их сорбционную емкость. Установлено существенное снижение сорбционной емкости угля длиннопламенного газового до 0,2 г/г при массовой доле воды 34 %, шлака котельного до 0,11 г/г при массовой доле воды 53 % и опилок древесных до 0,06 г/г при массовой доле воды 90 %.

Выводы.

1. Сравнительный анализ сорбционной емкости образцов угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных показал положительную корреляцию сорбционной емкости от фракционного состава исследуемых материалов. Высокие значения коэффициента корреляции (0,98) линейной функции позволяют прогнозировать оптимальные диапазоны фракционности природных пористых материалов без проведения лабораторных исследований.

Установлено, что сорбционные свойства угля длиннопламенного газового и шлака котельного фракции 0,25 – 1,00 мм, опилок древесных – 0,315 – 3,000 мм, позволяют использовать их в качестве сырья для получения эффективных композиций для нейтрализации (засыпке) проливов АХОВ.

2. Исследовано влияние массовой доли воды на сорбционную емкость угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных крупной, средней и мелкой фракции для определения оптимальных условий хранения, эксплуатации, перевозки композиций природных пористых материалов и технологии их применения в ликвидационных мероприятиях при аварийных проливах химически опасных веществ.

3. Установлены оптимальные диапазоны массовой доли воды, в которых влага практически не оказывает влияния на сорбционные свойства исследуемых материалов.

4. Получены зависимости сорбционной емкости по бензолу и массовой доли воды от фракционного состава угля длиннопламенного газового, шлака котельного

и опилок древесных в различных состояниях влажности.

5. Показана возможность использования угля длиннопламенного газового и шлака котельного фракции 0,25 – 1,00 мм, опилок древесных фракции 1 – 3 мм в воздушно-сухом состоянии, без предварительной термической сушки.

РАЗДЕЛ 5. РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ СОСТАВА

5.1. Разработка рецептур многокомпонентных композиций природных пористых материалов на основе аналитического моделирования их составов

Один из способов получения новых композиций природных пористых материалов заключается в разработке многокомпонентных сорбционных смесей [83] на основе материалов, доступных на территории ДНР.

В качестве объектов исследования в настоящей работе взяты образцы шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных, как наиболее перспективные материалы с наибольшими значениями сорбционной емкости по бензолу в статических и динамических условиях эксперимента. Обоснованием подобного выбора объектов исследования служат результаты экспериментальных исследований, изложенные в работах [71, 76, 78]. Значения сорбционной емкости исследуемых образцов материалов по бензолу в статических и динамических условиях эксперимента сведены в сравнительную таблицу 5.1.

Таблица 5.1 – Значения сорбционной емкости исследуемых образцов материалов по бензолу в статических и динамических условиях эксперимента

Материал, место отбора	Сорбционная емкость по бензолу			
	a , г/г	a_1 , г/г	$A \cdot 10^{-3}$, г/г	$B \cdot 10^{-3}$, см ³ /г
1	2	3	4	5
Уголь марки А (антрацит), шахта «Прогресс»	0,60	0,60	1	0,8
Уголь марки Т (тощий), пласт k_5 , шахта № 22 «Коммунарская»	0,65	0,70	5	2,0
Уголь марки Г (газовый), пласт l_6 , шахта «Белореченская»	0,72	0,73	9	3,4
Уголь марки К (коксовый), пласт l_1^B , шахта «Щегловская-Глубокая»	0,60	0,65	4	2,1

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5
Уголь марки ДГ (длиннопламенный газовый), пласт I ₁ , шахта им. Челюскинцев	0,72	0,81	27	3,3
Уголь марки ЖК (жирный коксовый), шахта им. А.А. Скочинского	0,62	0,67	6	1,6
Шлак котельный (образец № 1), котельная теплосети г. Донецка	1,20	1,31	21	4,8
Шлак котельный (образец № 2), котельная теплосети г. Донецка	1,30	1,35	18	10,0
Шлак котельный (образец № 3), котельная теплосети г. Донецка	1,15	1,19	24	7,4
Кокс доменный, ПАО «Ясиновский коксохимический завод» (г. Макеевка)	0,87	1,05	2	1,3
Зола-уноса, Зуевская ТЭС	0,93	0,95	1	1,6
Зола-уноса, Старобешевская ТЭС	0,39	0,41	2	1,2
Золошлак, Зуевская ТЭС	0,48	0,52	12	0,7
Золошлак, Старобешевская ТЭС	0,46	0,48	4	0,8
Зольные алюмосиликатные микросферы, Старобешевская ТЭС	1,23	1,31	3	3,2
Опилки древесные	4,63	5,03	$6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Уголь активированный марки СКТ (образец сравнения)	1,60	1,90	287	117,3
Уголь активированный марки АГН (образец сравнения)	1,32	1,42	173	98,7

Кроме того, выбор объектов исследования обусловлен следующими факторами:

– экологическим, поскольку утилизация промышленных отходов позволит освободить ценные земельные угодья, занимаемые под отвалы, устранить вредные выбросы в окружающую среду при открытом и длительном хранении промышленных отходов, и тем самым, улучшить экологическое состояние региона;

– экономическим, поскольку промышленные отходы предприятий не утилизируются в полном объеме в рамках потребительских циклов региона;

– технологическим, поскольку предприятия угольной, углеперерабатывающей, деревообрабатывающей отраслей промышленности представлены во многих городах Донецкого региона.

Поэтому шлак котельный, каменный уголь и опилки древесные можно рассматривать с точки зрения накопления дешевого и доступного местного сырья с целью получения композиций природных пористых материалов для нейтрализации проливов АХОВ. Сорбционную емкость перечисленных материалов изучали по бензолу, как стандартному веществу при исследовании сорбционных свойств композиций природных пористых материалов [84 – 86].

Кроме индивидуальных материалов: шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных, к объектам исследования в работе также относятся композиции, представляющие собой смесевые двух- и трехкомпонентные системы на основе перечисленных материалов. Изучение сорбционных свойств многокомпонентных композиций осуществлялось с применением экспериментально-статистических методов [87 – 90], в частности – метода математического планирования эксперимента и статистической обработки результатов [91]. Это процедура выбора числа и условий постановки опытов, необходимых для решения задачи с требуемой точностью, методов математической обработки результатов и принятия решений.

Метод математического планирования эксперимента и статистической обработки результатов применялся при построении стратегии исследования, основанной на последовательности четких и логически осмысленных операций, что позволило существенно сократить объем исследований, затраты и сроки проведения эксперимента и сроки решения задач. В результате были получены и проанализированы количественные оценки влияния факторов, а также регрессионные уравнения (математические модели), устанавливающие взаимосвязь между содержанием компонентов и изучаемым свойством (сорбционной емкостью). Построена диаграмма «состав-свойство» и осуществлена ее интерпретация.

Применение метода статистической обработки результатов позволило определить погрешность математической модели и судить о ее адекватности. Несмотря на многообразие методов планирования эксперимента для подбора оптимальных компонентных составов композиций было отдано предпочтение симплекс-решетчатому методу, который до настоящего времени является достаточно распространенным в практике исследований. Симплекс-решетчатый метод использован в связи с тем, что исследуемые свойства композиций природных пористых материалов зависят только от состава смеси. Основные преимущества симплекс-решетчатого метода:

- для получения приемлемой математической модели необходимо провести минимальное количество экспериментов, так как планы насыщены, что значительно ускоряет построение модели;

- простота реализации и последовательная композиционность планов (свойство плана, позволяющее выполнять эксперимент последовательно, переходя от более простых моделей к более сложным моделям), что приводит к снижению трудоемкости путем уменьшения размерности факторного пространства;

- несложность формул для расчетов коэффициентов приведенных полиномов;

- располагая результатами эксперимента, можно предсказать значение свойства многокомпонентной композиции любого состава с удовлетворительной точностью;

- установление степени влияния независимых факторов (переменных) на зависимый фактор (переменную);

- полученная полиномиальная модель дает возможность не только прогнозировать свойства смеси, но и оптимизировать ее компонентный состав по желанию пользователя.

При изучении свойств смесей, зависящих только от соотношения компонентов, факторное пространство представляет собой правильный $(q - 1)$ -мерный симплекс, при этом выполняется условие – содержание всех компонентов смеси постоянно и равно 1

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (5.1)$$

где q – число компонентов смеси, 1;

x_i – содержание i -го компонента в смеси, доля, 1.

Условие (5.1) при построении диаграмм «состав-свойство» дает возможность независимо варьировать каждым фактором и определяет в $(q-1)$ -мерном пространстве переменных x_i область их допустимых изменений, называемую симплексом. Для двухкомпонентных систем ($q=2$) симплекс представляет собой прямую линию, при этом содержание компонентов определяется соотношением отрезков. В случае трехкомпонентных систем ($q=3$) правильный симплекс представляет собой равносторонний треугольник (рисунок 5.1).

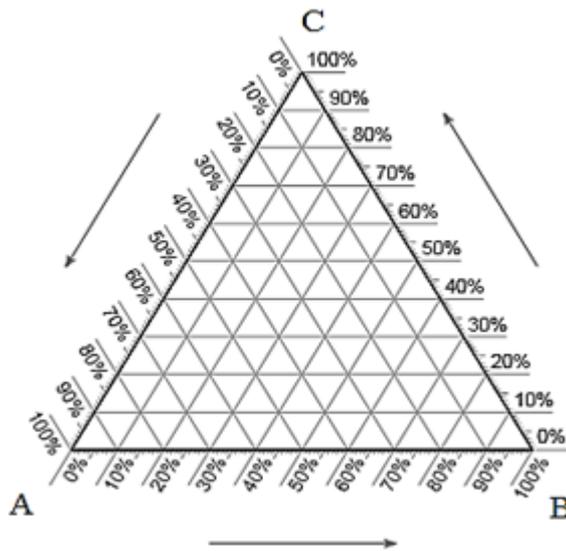


Рисунок 5.1 – Правильный симплекс – равносторонний треугольник для трехкомпонентных систем

Вершинам симплекса (A, B, C) соответствуют чистые компоненты, точки на границах симплекса (ребра) отвечают бинарным смесям соответствующих пар компонентов. Любая точка внутри симплекса отвечает составу смеси, в которой присутствуют все три компонента. Для четырехкомпонентной смеси ($q=4$) симплексом служит правильный тетраэдр. Таким образом, симплекс-решетчатый метод при выполнении условия нормирования состава, обеспечивает равномерный

разброс экспериментальных точек по $(q-1)$ -мерному правильному симплексу, т. е. эксперименты выполняются в строго определенных точках симплекса: в вершинах, в середине ребер, в центре граней и симплекса, в зависимости от выбранной модели.

В симплекс-решетчатом методе планирования эксперимента каждому плану соответствует вполне определенная модель приведенного полинома, имеющая относительно простую структуру, и область ее применения ограничивается ближайшей окрестностью экспериментальных точек, в которых проводятся эксперименты. Коэффициенты приведенного полинома представляют собой линейные комбинации результатов опытов в точках симплексной решетки. Число коэффициентов приведенного полинома равно числу точек симплексной решетки.

Учитывая изложенное, изучение и установление аналитической зависимости сорбционной емкости от состава двух- и трехкомпонентных композиций на основе исследуемых материалов, принято выполнять с использованием методов симплекс-решетчатого математического планирования эксперимента и статистического анализа и обработки данных.

Графический метод дает возможность наглядно представить результаты исследований в виде диаграммы «состав-свойство». При построении диаграммы «состав-свойство» оперируют факторным пространством в виде симплекса. Поэтому целесообразным оказывается определение координат компонентов не в обычной системе координат, а в специальной – симплексной, в которой пропорции каждого компонента смеси откладываются вдоль соответствующих граней (ребер) симплекса. Для изображения систем, состоящих из трех компонентов, применяют треугольные диаграммы, где сторона равностороннего треугольника разделена на 100 частей и каждый отрезок принимается равным 10 % (рисунок 5.2).

Представление зависимости «состав-свойство» двух- и трехкомпонентных композиций в виде диаграммы является наиболее наглядным. По результатам исследований трехкомпонентных композиций строятся проекции линий равного уровня (сеть контурных изолиний), соединяющих составы с одинаковыми значениями сорбционной емкости.

Каждой точке симплекса (равностороннего треугольника) соответствует смесь определенного компонентного состава, и, наоборот, любой комбинации относительных содержаний q компонентов соответствует определенная точка на симплексе.

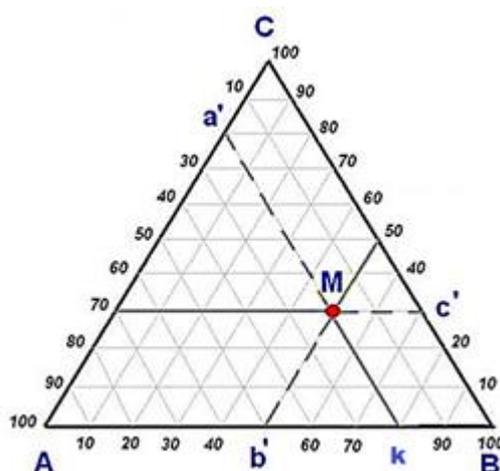


Рисунок 5.2 – Треугольная диаграмма, где сторона равностороннего треугольника разделена на 100 частей и каждый отрезок принимается равным 10 %

Если через точку M , лежащую внутри треугольника, провести прямые, параллельные сторонам треугольника, то эти прямые отсекут на сторонах треугольника отрезки Ca' , Ab' , Bc' , сумма которых равна стороне треугольника; длину стороны принимаем за 100 %. Это позволит отсчитать непосредственно на сторонах треугольника процентное содержание компонентов композиции.

Так, отрезок Ca' соответствует концентрации компонента A 20%; отрезок Ab' – концентрации компонента B 50 %; отрезок Bc' – концентрации компонента C 30 %.

Линии, параллельные одной из сторон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду композиций с одинаковым содержанием компонента, характеризуемого вершиной треугольника, расположенной напротив этой стороны. Все составы, лежащие на линии $a'k$ имеют одинаково равное (20%) содержание компонента A при изменении двух других компонентов (B и C). Это легко проверить, проведя линии, параллельные сторонам треугольника из любой точки, принадлежащей линии $a'k$. Приближение от каждой

данной стороны к противоположной вершине треугольника соответствует пропорциональному возрастанию содержания соответствующего вершине компонента от 0 до 100 %, то есть чем ближе расположены составы к вершине треугольника А, тем большее количество они содержат этого компонента. Для трехкомпонентной композиции диаграмма «состав-свойство» представляет собой сеть изолиний на треугольнике. Для построения треугольной диаграммы в каждой точке симплексной решетки с шагом 10 % выполняется расчет сорбционной емкости по полученной модели. В настоящей работе для наглядности представления результатов исследований запланировано использование графического метода для построения треугольной диаграммы «состав-свойство» двух- и трехкомпонентных композиций на основе природных пористых материалов.

На основании ранее проведенных экспериментальных исследований установлено, что для нейтрализации АХОВ при ликвидации последствий ЧС, вызванных проливами опасных веществ, наиболее перспективным является ускоренный весовой метод. Результаты испытаний по данному методу представляют собой максимально возможную сорбционную способность за минимальное время насыщения, что приближено к реальным условиям применения композиций.

Кроме этого, результаты экспериментальных исследований использованы для построения полиномиальной модели зависимости сорбционной емкости от состава композиции и проверки ее адекватности. Выбор полиномиальной модели описания свойств многокомпонентных композиций основывался на критическом анализе применения математических методов описания зависимостей «состав-свойство» многокомпонентных систем [7,8,92] и осуществлялся на основе информации, включающей в себя сбор, систематизацию и анализ предварительно полученных экспериментальных данных. Для решения задачи построения полиномиальной модели «состав-свойство», включающей все компоненты композиции, модели представляются в виде полиномов n степеней. Область их

применения ограничивается ближайшей окрестностью рабочих точек, в которых проводятся эксперименты.

Полиномы такого вида – приведенные полиномы – полученные из обычных полиномов соответствующих степеней для q компонентов (переменных) введением соотношения $x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1$, $x_i \geq 0$ ($i = 1, 2, \dots, q$), содержат C_{q+n-1}^n коэффициентов [93]. Число коэффициентов C уравнения приведенного полинома, которые необходимо определить экспериментально, уменьшилось с 10 до 6, по сравнению с обычными полиномами. В общем случае для q компонентов модели приведенных полиномов выглядят следующим образом [93]:

– квадратичная модель приведенного полинома

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i \cdot x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j; \quad (5.2)$$

– неполная кубическая модель приведенного полинома

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i \cdot x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq p} \beta_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k; \quad (5.3)$$

– кубическая модель приведенного полинома

$$\begin{aligned} \hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i \cdot x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} \cdot x_i \cdot x_j (x_i - x_j) + \\ + \sum_{1 \leq i < j < k \leq p} \beta_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k, \end{aligned} \quad (5.4)$$

где $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}$ – коэффициенты приведенного полинома, 1;

\hat{y} – расчетное значение выходного фактора, г/г.

Для оценки коэффициентов приведенного полинома использовали решетчатые планы, предложенные Г. Шеффе (канонические полиномы Г. Шеффе), которые обеспечивают равномерный разброс экспериментальных точек по $(q-1)$ -мерному симплексу [94]. В $\{q, n\}$ решетке для каждого компонента используется $n + 1$ равно расположенных уровней в интервале $0 - 1$ ($x_i = 0, 1/n, 2/n, 1$) и берутся все

возможные их комбинации. Число таких комбинаций равно числу оцениваемых коэффициентов в приведенном полиноме степени n , поэтому симплекс-решетчатые планы насыщенные – число экспериментальных точек в плане равно числу коэффициентов искомого приведенного полинома. Учитывая свойство насыщенности плана, оценку коэффициентов приведенного полинома степени n получали методом подстановки. Для получения расчетных формул коэффициентов в полином поочередно подставляли координаты всех точек плана $\{q, n\}$ решетки, а вместо выходов – соответствующие данным точкам, значения выходных факторов, полученные в ходе эксперимента. Поскольку нелинейность математической модели не может быть определена двумя точками, для указанных моделей обычно применяют так называемые композиционные планы, включающие изменения факторов более чем на двух уровнях, что позволяет использовать их для построения моделей порядка выше первого.

Выбор модели сводился к установлению числа варьируемых компонентов композиции, заданием степени приведенного полинома, описывающего функцию отклика (выходного фактора), и определялся сложностью модели, то есть наличием экстремумов функции – минимумов или максимумов и перегибов. Чем выше степень приведенного полинома, тем выше точность описания исходной модели и тем больше экспериментов требуется для определения его коэффициентов и построения диаграмм «состав-свойство». В таблице 5.2 представлено количество опытов в зависимости от числа компонентов композиции и степени приведенного полинома [93]. На практике приходится выбирать между приемлемым числом опытов и достаточной степенью приведенного полинома, которая, как правило, не превышает четвертую.

Таблица 5.2 – Количество опытов в зависимости от числа компонентов композиции и степени приведенного полинома

Число компонентов	Степень приведенного полинома			
	вторая	третья неполная	третья	четвертая
2	2	3	4	5
3	6	7	10	15
4	10	14	20	35
5	15	25	35	70
6	21	41	56	126
8	36	92	120	330
10	55	175	220	715

Для проведения опытов и построения полиномиальной модели аналитической зависимости «состав-свойство» многокомпонентных композиций природных пористых материалов было принято решение об использовании неполной кубической модели (5.3), с помощью которой можно достаточно точно описать функцию зависимости между наблюдаемыми входными и выходными факторами. В случае неадекватности данной модели, перейти к модели более высокого порядка (5.4).

Для составления матрицы симплекс-решетчатого плана эксперимента выбирали такой тип плана (матрицы), который адекватно отражает эмпирическую зависимость между наблюдаемыми входными и выходными факторами [7,92].

В работе входными факторами приняты составы композиций с различным массовым содержанием и соотношением компонентов: чистые вещества, их двух- и трехкомпонентные смесевые системы (x_1, x_2, x_3 , массовая доля).

В качестве выходного фактора y , г/г, взято свойство композиций – сорбционная емкость. Под выходным фактором y подразумевается среднее арифметическое значение сорбционной емкости трех параллельных опытов i – го опыта \bar{y}_i , г/г.

В теории планирования эксперимента выходной фактор или функция отклика зависит от влияющих факторов (входных факторов) – содержания компонентов

смеси. В общем виде структурная схема влияния входных факторов на выходной фактор показана на рисунке 5.3.

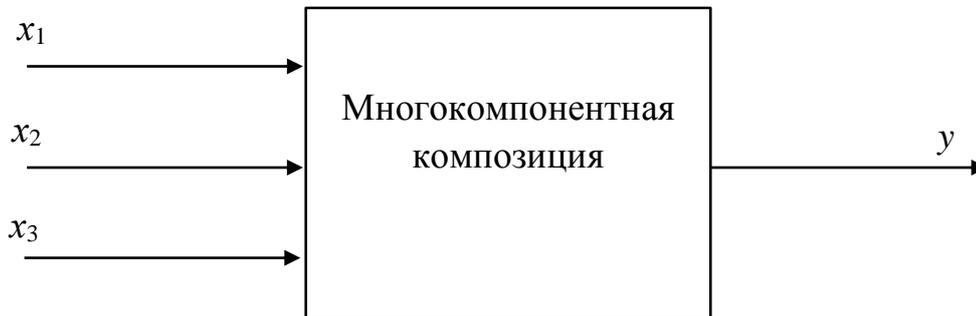


Рисунок 5.3 – Структурная схема влияния входных факторов на выходной фактор

Одной из основных задач эксперимента является выявление взаимосвязей между входными и выходными факторами объекта исследования, представление их в количественной форме в виде модели полинома, а также построение диаграммы «состав-свойство».

После выбора модели полинома происходил переход к соответствующей симплексной решетке и составлялась матрица плана эксперимента, то есть определялись те составы композиций, экспериментальное исследование которых поможет рассчитать коэффициенты модели.

Решений о размещении экспериментальных точек может быть множество, однако симплекс-решетчатые планы Г. Шеффе предполагают выбранные составы композиций располагать в определенных местах симплекса. Закрепленное расположение точек на симплексе получило название симплексной решетки, а множество их координат образуют матрицу планирования.

Для описания аналитической зависимости «состав-свойство» в настоящей работе использована симплексная решетка неполного третьего порядка типа $\{q, n\}$, где $q = 3$ – число компонентов композиции, 1 ; $n = 3$ – степень полинома, 1 .

На рисунке 5.4 показана симплексная решетка для трехкомпонентной системы.

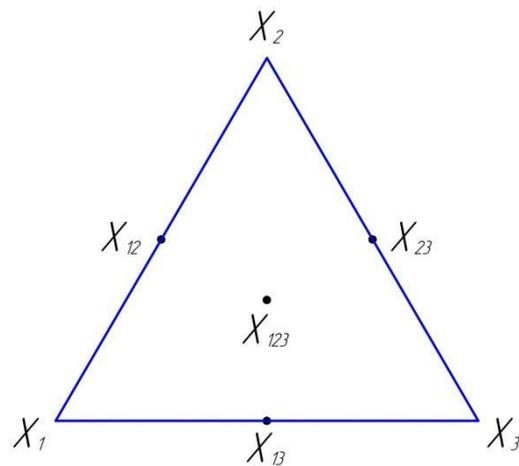


Рисунок 5.4 – Симплексная решетка для трехкомпонентной системы

Матрица планирования эксперимента симплекс-решетчатого плана неполного третьего порядка для трехкомпонентной композиции: шлак (x_1) – уголь (x_2) – опилки (x_3) представлена в таблице 5.3.

Индексы при факторах вводили следующим образом:

- общее число индексов равно степени полинома;
- число неодинаковых индексов указывает на количество компонентов в данной композиции;
- число одинаковых индексов показывает долю компонента в композиции.

Выбранные для эксперимента количественные состояния входных факторов называются уровнями фактора, которые могут быть заданы в массовых, объемных или мольных долях.

Содержание исходных компонентов в смеси выражали массовыми долями, так как это удобно в плане дозировки компонентов и соответствует реальной технологии приготовления композиций природных пористых материалов [71].

Таблица 5.3 – Матрица планирования эксперимента симплекс-решетчатого плана неполного третьего порядка для трехкомпонентной композиции: шлак (x_1) – уголь (x_2) – опилки (x_3)

Номер опыта	Значение входного фактора x			Обозначение выходного фактора y
	содержание компонента в композиции, массовая доля			
	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	y_1
2	0	1	0	y_2
3	0	0	1	y_3
4	1/2	1/2	0	y_{12}
5	1/2	0	1/2	y_{13}
6	0	1/2	1/2	y_{23}
7	1/3	1/3	1/3	y_{123}

Таким образом, в основу дальнейших исследований, направленных на поиск оптимальных соотношений компонентов композиций, обеспечивающих наибольшую сорбционную емкость, положен симплекс-решетчатый план неполного третьего порядка.

Подготовка образцов шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных включала предварительное дробление с применением шаровой мельницы, измельчение в фарфоровой ступке и дальнейший отсев целевых фракций материалов на лабораторных ситах с необходимым размером ячеек. Оптимальные размеры целевых фракций материалов, при которых достигаются максимальные значения их сорбционной емкости, установлены на основании результатов предыдущих исследований в работе [80].

Для шлака котельного и угля длиннопламенного газового оптимальный размер целевых фракций одинаково составил 0,315 – 0,500 мм, для опилок древесных – фракция 1 – 2 мм.

На основе подготовленных образцов шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных приготовлена серия двух- и трехкомпонентных модельных композиций с различным массовым содержанием и соотношением исходных компонентов в композиции. Применение метода

симплексных решеток при изучении свойств композиций, зависящих только от соотношений компонентов, как известно, подчиняется общему закону смесевых систем и предполагает приготовление модельных композиций при условии, когда суммарное значение всех факторов постоянно и равно 1 [91, 93].

Исходя из этого, модельные композиции готовились таким образом, чтобы выполнялось обязательное условие

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1, \quad (5.5)$$

где x_1 – содержание шлага в композиции, массовая доля;

x_2 – содержание угля в композиции, массовая доля;

x_3 – содержание опилок в композиции, массовая доля.

В таблице 5.4 приведены содержания каждого компонента в композиции, выраженные в массовой доле и граммах для семи опытов.

Таблица 5.4 – Содержания каждого компонента в композиции, выраженные в массовой доле и граммах для семи опытов

Номер опыта	Значение входного фактора x ,						Обозначение выходного фактора y
	содержание компонента в композиции, массовая доля			содержание компонента в композиции, г			
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	4,000	0,000	0,000	y_1
2	0	1	0	0,000	4,000	0,000	y_2
3	0	0	1	0,000	0,000	4,000	y_3
4	1/2	1/2	0	2,000	2,000	0,000	y_{12}
5	1/2	0	1/2	2,000	0,000	2,000	y_{13}
6	0	1/2	1/2	0,000	2,000	2,000	y_{23}
7	1/3	1/3	1/3	1,333	1,333	1,333	y_{123}

Модельные композиции природных пористых материалов необходимы для дальнейшего экспериментального определения их сорбционной емкости и

получения на основе экспериментальных данных аналитического выражения приведенного полинома неполного третьего порядка (полиномиальной модели).

5.2. Результаты экспериментальных исследований модельных композиций природных пористых материалов

Пробы исследуемых материалов готовили согласно методике, приведенной в разделе 2 настоящей диссертации. В ходе выполнения исследований получены экспериментальные данные, которые позволили рассчитать сорбционную емкость индивидуальных (чистых) материалов – шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных по бензолу, используя формулу (2.20). Матрица планирования и результаты эксперимента (рецептуры и экспериментально полученные значения сорбционной емкости по бензолу двухкомпонентных модельных композиций) представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Но- мер опы- та	Входной фактор			Выходной фактор – сорбционная емкость			Среднее арифметичес кое значение сорбционной емкости параллельны х опытов \bar{y}_i , г/г	Построчн ая дисперси я параллел ьных опытов S_{oi}^2 , (г/г) ²	Дисперси я воспроиз водимост и эксперим ента S_0^2 , (г/г) ²
	компонентный состав композиции, массовая доля			значение сорбционной емкости для каждого параллельного опыта, y_{ij} , г/г					
	x_1	x_2	x_3	y_{i1}	y_{i2}	y_{i3}			
1	1	0	0	1,06	1,10	1,09	1,08	0,00045	0,02657
2	0	1	0	0,71	0,74	0,72	0,72	0,00025	
3	0	0	1	6,70	6,48	6,67	6,62	0,01425	
4	1/2	1/2	0	0,97	0,98	0,90	0,95	0,00190	
5	1/2	0	1/2	3,37	3,68	3,98	3,68	0,09305	
6	0	1/2	1/2	3,61	3,24	3,09	3,31	0,07165	
7	1/3	1/3	1/3	2,99	2,88	2,87	2,91	0,00445	

Сорбционную емкость по бензолу трехкомпонентных модельных композиций определяли не только для расчета коэффициентов уравнения приведенного полинома (5.3), но и для проверки его адекватности. Для этого были исследованы четыре дополнительные композиции (контрольные точки), рецептура каждой из которых отлична от рецептов композиций (экспериментальные точки), приведенных в таблице 5.5.

Рецептуры композиций в контрольных точках для трехкомпонентных модельных композиций на основе шлака котельного (x_1), угля длиннопламенного газового (x_2) и опилок древесных (x_3), а также средние арифметические значения их сорбционной емкости по бензолу сведены в таблицу 5.6.

Таблица 5.6 – Рецептуры композиций в контрольных точках для трехкомпонентных модельных композиций на основе шлака котельного (x_1), угля длиннопламенного газового (x_2) и опилок древесных (x_3), а также средние арифметические значения их сорбционной емкости по бензолу

Номер опыта	Входной фактор			Выходной фактор – сорбционная емкость			среднее арифметическое значение сорбционной емкости параллельных опытов i – того опыта \bar{y}_i , г/г
	компонентный состав композиции, массовая доля			значение сорбционной емкости для каждого параллельного опыта, y_{ij} , г/г			
	x_1	x_2	x_3	y_{i1}	y_{i2}	y_{i3}	
1	0,375	0,375	0,250	2,53	2,95	2,26	2,58
2	0,375	0,250	0,375	3,01	3,19	3,36	3,19
3	0,400	0,300	0,300	2,36	3,06	2,68	2,70
4	0,600	0,300	0,100	1,50	1,85	1,72	1,69

Данные, представленные в таблице 5.6 необходимы для проверки и оценки адекватности полиномиальной модели неполного третьего порядка.

После реализации соответствующего плана эксперимента был проведен расчет построчной дисперсии каждого опыта, дисперсии воспроизводимости и среднеквадратической ошибки эксперимента. Для каждого из семи опытов

матрицы планирования рассчитали построчную дисперсию или дисперсию воспроизводимости параллельных опытов S_{0i}^2 , (г/г)². Дисперсию воспроизводимости всего эксперимента получили в результате усреднения построчных дисперсий опытов.

Для определения среднеквадратичной ошибки эксперимента последовательно провели следующие расчеты:

– определили для каждой из композиции по данным параллельных опытов m , 1, среднее арифметическое значение сорбционной емкости трех параллельных опытов i – го опыта \bar{y}_i , г/г;

– вычислили построчную дисперсию, характеризующую разброс значений выходного фактора (сорбционной емкости) при проведении m параллельных опытов в одной точке симплексного пространства

$$S_{0i}^2 = \frac{1}{m-1} \cdot \sum_{j=1}^{m=3} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2, \quad (5.6)$$

где i – порядковый номер опыта, 1;

j – порядковый номер параллельного опыта, 1;

y_{ij} – значение сорбционной емкости для каждого параллельного опыта, г/г;

– вычислили дисперсию воспроизводимости эксперимента S_0^2 , (г/г)², которая получается в результате усреднения значений построчных дисперсий для семи композиций по формуле

$$S_0^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N S_{0i}^2, \quad (5.7)$$

где N – число экспериментов, 1;

– вычислили среднеквадратическую ошибку эксперимента S_0 , г/г, по дисперсии воспроизводимости эксперимента

$$S_0 = \sqrt{S_0^2}. \quad (5.8)$$

Значение среднеквадратической ошибки эксперимента составило 0,163 г/г.

Результаты расчетов построчной дисперсии каждого опыта и дисперсии воспроизводимости эксперимента приведены в таблице 5.5.

Найденное значение среднеквадратической ошибки эксперимента необходимо для оценки адекватности полученной полиномиальной модели описания аналитической зависимости «состав-свойство» с применением критерия Стьюдента t_p .

5.3 Исследования сорбционной емкости двух-, трехкомпонентных композиций природных пористых материалов

По результатам реализации опытов матрицы планирования эксперимента симплекс-решетчатого плана неполного третьего порядка для трехкомпонентной композиции: шлак (x_1) – уголь (x_2) – опилки (x_3) была построена полиномиальная модель зависимости «состав-свойство» (таблица 5.5).

Используя результаты экспериментальных исследований о средних значениях сорбционной емкости по бензолу композиций, для полинома неполного третьего порядка следующего вида

$$\widehat{y} = \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \beta_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \beta_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \beta_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \dots \quad (5.9)$$

вычислены коэффициенты уравнения полинома (5.9) по формулам

$$\beta_1 = y_1 = 1,08,$$

$$\beta_2 = y_2 = 0,72,$$

$$\beta_3 = y_3 = 6,62,$$

$$\beta_{12} = 4 \cdot y_{12} - 2 \cdot y_1 - 2 \cdot y_2 = 0,2,$$

$$\beta_{13} = 4 \cdot y_{13} - 2 \cdot y_1 - 2 \cdot y_3 = -0,68,$$

$$\beta_{23} = 4 \cdot y_{23} - 2 \cdot y_2 - 2 \cdot y_3 = -1,44,$$

$$\beta_{123} = 24 \cdot y_{123} - 12 \cdot (y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3 \cdot (y_1 + y_2 + y_3) = 8,55.$$

Расчет коэффициентов при слагаемых уравнения полинома (5.9) выполнен с помощью табличного процессора «Microsoft Excel». После подстановки вычисленных коэффициентов в уравнение (5.9) получена полиномиальная модель зависимости сорбционной емкости (y_i) от состава композиции: шлак (x_1) – уголь (x_2) – опилки (x_3), описываемая уравнением полинома неполного третьего порядка

$$\widehat{y} = 1,08 \cdot x_1 + 0,72 \cdot x_2 + 6,62 \cdot x_3 + 0,2 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,68 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1,44 \cdot x_2 \cdot x_3 + 8,55 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.10)$$

Следующим этапом исследований являлась проверка адекватности полученной полиномиальной модели (5.10). Так как планы, используемые в методе симплексных решеток, являются полностью насыщенными, то есть число опытов равно числу определяемых коэффициентов полинома, для проверки адекватности полученной полиномиальной модели (5.10) не остается степени свободы. В связи с этим, для проверки адекватности полиномиальной модели (5.10) проводили опыты в дополнительных контрольных точках (композициях), состав и соотношение исходных компонентов которых отличалось от модельных композиций (таблица 5.6).

Координаты контрольных точек выбирались так, чтобы они могли быть использованы, если возникнет необходимость получения модели более высокого порядка или в области симплекса, представляющей наибольший интерес. Исходные данные для проверки и оценки адекватности полиномиальной модели включали соотношение компонентов в контрольных точках, результаты экспериментов по определению сорбционной емкости по бензолу и полученные на основе полиномиальной модели (5.10) расчетные значения сорбционной емкости.

Исходные данные и результаты проверки адекватности полученной полиномиальной модели (5.10) приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Исходные данные и результаты проверки адекватности полученной полиномиальной модели (5.10)

Номер опыта	Компонентный состав композиции, массовая доля			Результаты эксперимента, г/г				$\hat{y}_{расч}$ г/г	$\Delta y = (\bar{y}_{эксп.} - \hat{y}_{расч.})$, г/г	Критерий Стьюдента (расчетный) t_p
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}_{эксп}$			
1	0,375	0,375	0,250	2,53	2,95	2,26	2,58	2,46	0,12	0,94
2	0,375	0,250	0,375	3,01	3,19	3,36	3,19	3,16	0,03	0,23
3	0,400	0,300	0,300	2,36	3,06	2,68	2,70	2,75	0,05	0,39
4	0,600	0,300	0,100	1,50	1,85	1,72	1,69	1,63	0,06	0,52

Проверку адекватности полученной полиномиальной модели (5.10) проводили на контрольных композициях при равном числе параллельных опытов в каждой точке симплекса и оценивали с помощью критерия Стьюдента t_p , 1. Процедура проверки адекватности полиномиальной модели сводилась к выполнению ряда последовательных вычислений для каждой контрольной композиции:

– определение расчетного значения сорбционной емкости в контрольной точке $\hat{y}_{расч.}$, г/г, по уравнению (5.10);

– нахождение разности между экспериментальным и рассчитанным по полученной модели значением сорбционной емкости в контрольной точке Δy , г/г, по формуле

$$\Delta y = (\bar{y}_{эксп} - \hat{y}_{расч.}); \quad (5.11)$$

– расчет критерия Стьюдента по формуле

$$t_p = \frac{\Delta y \sqrt{m}}{s_0 \sqrt{1+\xi}}, \quad (5.12)$$

где m – число параллельных опытов, 1;

ξ – параметр, связанный с коэффициентами уравнения полинома, 1.

Значение ξ для каждой контрольной композиции было графически снято с контурных линий треугольника изолиний полинома неполного третьего порядка [95 – 97].

Результаты расчета по формуле (5.12) критерия Стьюдента для четырех контрольных точек показаны в таблице 5.7. При уровне значимости $p = 0,05$ и числе степеней свободы $f = N - 1$ (N – число экспериментов, 1), табличное значение критерия Стьюдента ($t_{\text{табл}}$) равно 2,23.

Как видно из данных таблицы 5.7, для всех контрольных точек соблюдается неравенство $t_p \leq t_{\text{табл}}$. Таким образом, полученная полиномиальная модель (5.10) оказалась адекватной эксперименту при уровне значимости $p = 0,05$ для описания аналитической зависимости сорбционной емкости от компонентного состава композиций.

Апробированная полиномиальная модель неполного третьего порядка использована для установления оптимального компонентного состава композиций природных пористых материалов, предназначенных для ликвидации последствий масштабных аварийных проливов химически опасных веществ на промышленных объектах и транспорте.

5.4 Анализ и представление результатов исследования в виде диаграммы «состав-свойство» исследуемых материалов

Проведем анализ полученной на основе экспериментальных данных полиномиальной модели, которая является математическим отображением наиболее существенных взаимосвязей между сорбционной емкостью (y_i) и составом композиции: шлак (x_1) – уголь (x_2) – опилки (x_3).

Абсолютные значения коэффициентов при слагаемых уравнения приведенного полинома неполного третьего порядка (5.10) показывают количественное воздействие каждого фактора на результативный показатель – сорбционную емкость. Чем выше значение коэффициента, тем большее влияние

оказывает соответствующий фактор на сорбционную емкость. О характере влияния факторов говорят знаки коэффициентов. Знак плюс свидетельствует о том, что с увеличением значения фактора растет величина параметра оптимизации (сорбционной емкости), а при знаке минус – убывает.

Уравнение приведенного полинома (5.10) состоит из линейной и нелинейной частей. Наибольший вклад в расчетное значение сорбционной емкости вносит линейная часть полинома ($1,08x_1$; $0,72x_2$; $6,62x_3$). В линейной части уравнения полинома явно преобладает вклад в расчетное значение сорбционной емкости, связанный с третьим компонентом (x_3 – опилки).

Нелинейная часть приведенного полинома состоит из квадратичной ($0,20 \cdot x_1 \cdot x_2$; $-0,68 \cdot x_1 \cdot x_3$; $-1,44 \cdot x_2 \cdot x_3$) и кубической ($8,55 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$) составляющих. Нелинейная часть приведенного полинома называется синергизмом, если она вызывает увеличение сорбционной емкости по сравнению с сорбционной емкостью, предсказываемой линейной частью, и антагонизмом – в противном случае.

Положительный знак при факторах x_1 , x_2 , x_3 и их произведениях указывает на синергизм их влияния на выходной параметр – сорбционную емкость. Как видно из уравнения приведенного полинома (5.10), явление синергизма для нелинейной части полинома определяется квадратичным β_{12} (0,2) и кубическим β_{123} (8,55) коэффициентами, то есть вклад в увеличение сорбционной емкости вносит двойная система шлак (x_1) – уголь (x_2) и в большей степени тройная система шлак (x_1) – уголь (x_2) – опилки (x_3). Отрицательный знак при факторах x_1 , x_2 и x_3 и их произведениях указывает на антагонизм их влияния на сорбционную емкость. Явление антагонизма наблюдается для нелинейной части приведенного полинома и связано с квадратичным коэффициентом β_{13} (-0,68), содержащим шлак (x_1) и опилки (x_3), а также коэффициентом β_{23} (-1,44), содержащим уголь (x_2) и опилки (x_3).

При увеличении содержания шлака или угля на 0,1 единицу (10 %) в двухкомпонентных композициях: шлак (x_1) – опилки (x_3) и уголь (x_2) – опилки (x_3), сорбционная емкость композиций уменьшается с каждым шагом на $0,68x_1 \cdot x_3$ и $1,44x_2 \cdot x_3$ единиц, соответственно.

На примере четырех контрольных композиций (таблица 5.6) на диаграмме можно наглядно показать вклад составляющих (ряды 1 – 8) в расчетное значение сорбционной емкости (рисунок 5.5).

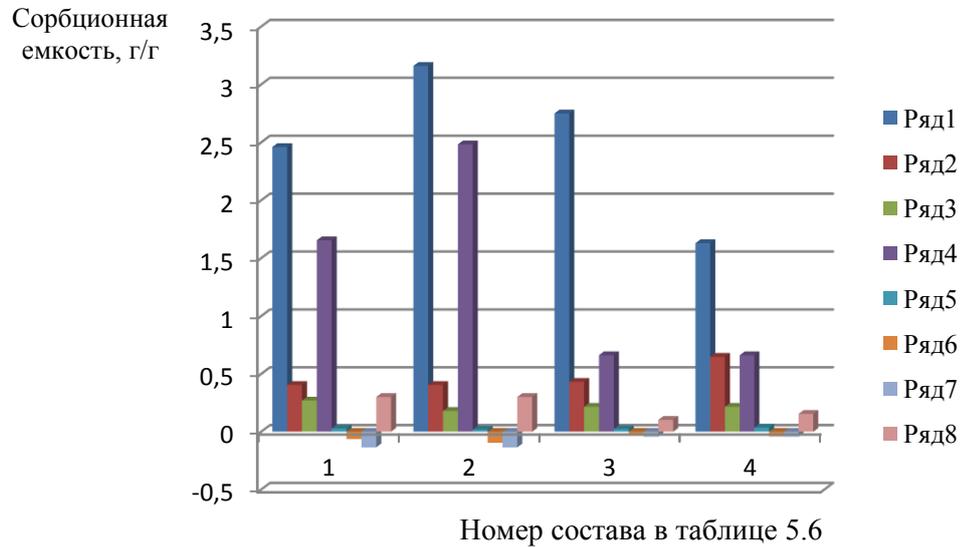


Рисунок 5.5 – Вклад составляющих (ряды 1 – 8) в расчетное значение сорбционной емкости

На диаграмме (рисунок 5.5) общее расчетное значение сорбционной емкости показывает ряд 1. Ряды 2 – 4 соответствуют вкладам линейных частей ($1,08 \cdot x_1$; $0,72 \cdot x_2$; $6,62 \cdot x_3$) приведенного полинома в расчетное значение сорбционной емкости. Ряды 5 – 7 демонстрируют вклады нелинейной части квадратичных составляющих ($0,20 \cdot x_1 \cdot x_2$; $-0,68 \cdot x_1 \cdot x_3$; $-1,44 \cdot x_2 \cdot x_3$), а ряд 8 – кубической составляющей ($8,55 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$) приведенного полинома в расчетное значение сорбционной емкости.

Как видно из рисунка 5.5, основной вклад (от 94 до 97 %) в расчетное значение сорбционной емкости вносит линейная часть приведенного полинома (5.10). В линейной части полинома явно преобладает вклад в расчетное значение сорбционной емкости, связанный с третьим компонентом контрольных композиций (опилки) и составляет от 40 (опыт 4) до 81 % (опыт 2) от соответствующего расчетного значения сорбционной емкости.

Явление антагонизма наблюдается для нелинейной части приведенного полинома и связано с квадратичными коэффициентами, содержащими компоненты (x_1 – шлак) и (x_2 – уголь).

Явление синергизма для нелинейной части приведенного полинома определяется кубическим коэффициентом β_{123} , величина отклика при этом составляет 9 – 13 % от расчетного значения сорбционной емкости. Полученная полиномиальная модель неполного третьего порядка позволяет с достаточной точностью рассчитать значения сорбционной емкости в любой точке симплекса. Рассчитанные по полученной полиномиальной модели неполного третьего порядка значения сорбционной емкости двух- и трехкомпонентных композиций приведены в приложении Г к настоящей диссертации.

Так как одной из задач эксперимента являлось построение диаграммы «состав-свойство», то для изображения композиций, состоящих из трех компонентов, применялись треугольные диаграммы.

Треугольник, внутреннее пространство которого разделено линиями, параллельными соответствующим сторонам треугольника через определенные промежутки, для построения диаграмм «состав-свойство» многокомпонентных композиций показан на рисунке 5.6.

На основании экспериментальных данных, а также результатов расчетов построена треугольная диаграмма «состав-свойство» и проекции линий равного уровня для сорбционной емкости исследуемых многокомпонентных композиций (рисунок 5.7). Представление зависимости «состав-свойство» трехкомпонентных композиций в виде диаграммы является наиболее наглядным.

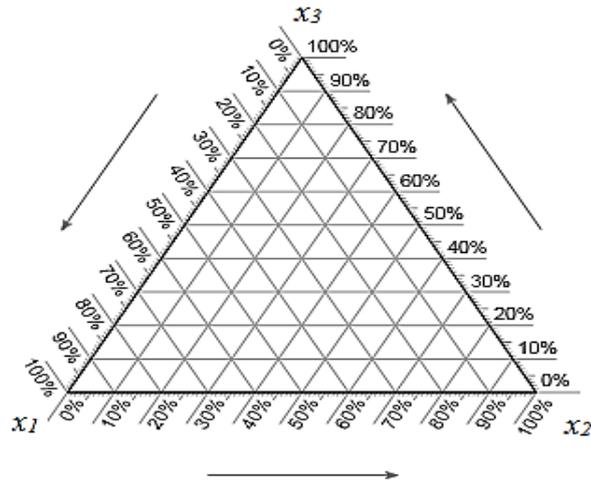


Рисунок 5.6 – Треугольник, внутреннее пространство которого разделено линиями, параллельными соответствующим сторонам треугольника через определенные промежутки, для построения диаграмм «состав-свойство» многокомпонентных композиций

Линия напротив левой грани треугольной диаграммы представляет собой зависимость сорбционной емкости от состава двухкомпонентной композиции: шлак (x_1) – опилки (x_3), напротив правой стороны – от состава двухкомпонентной композиции: уголь (x_2) – опилки (x_3).

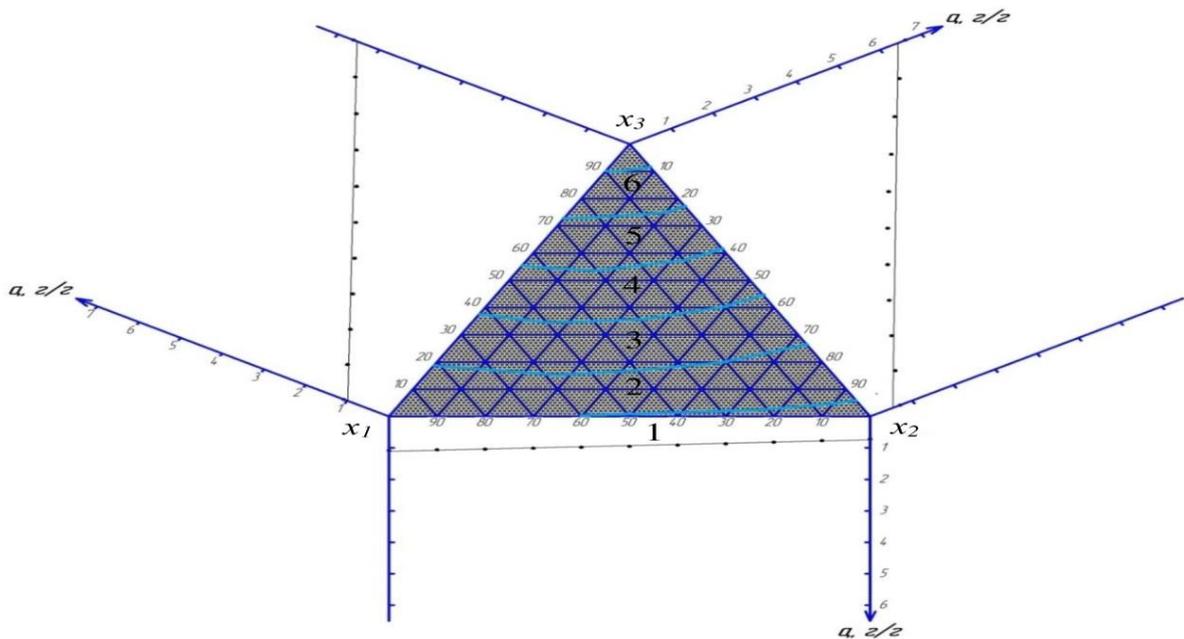


Рисунок 5.7 – Треугольная диаграмма «состав-свойство» и проекции линий равного уровня для сорбционной емкости исследуемых композиций

Как видно из диаграммы, увеличению сорбционной емкости способствует

увеличение содержания опилок в указанных композициях. Максимальная сорбционная емкость (6,62 г/г) получена для состава, содержащего 100 % опилок.

Линии равного уровня (контурные изолинии 1 – 6) на диаграмме соединяют трехкомпонентные композиции с одинаковыми значениями сорбционной емкости.

Зависимость сорбционной емкости от состава двухкомпонентной композиции: шлак (x_1) – уголь (x_2) представлена линией напротив основания треугольной диаграммы.

Анализ полученного уравнения приведенного полинома (5.10) позволяет сделать вывод, что наиболее существенное влияние на сорбционную емкость исследуемых композиций оказывают опилки (x_3).

Выводы. В ходе выполнения исследований решены следующие задачи:

- разработана Методика выполнения научно-исследовательской работы;
- обоснован выбор объектов исследования:
 - 1) шлака котельного фракции 0,315 – 0,500 мм;
 - 2) угля длиннопламенного газового фракции 0,315 – 0,500 мм;
 - 3) опилок древесных фракции 1 – 2 мм;
- выбраны методы для решения поставленных задач:
 - 1) симплекс-решетчатый метод математического планирования эксперимента;
 - 2) статистический метод анализа и обработки данных;
 - 3) графический метод построения диаграммы «состав-свойство»;
 - 4) ускоренный весовой метод определения сорбционной емкости материалов;
- выбрана полиномиальная модель неполного третьего порядка для описания аналитической зависимости «состав-свойство»;
- составлена матрица симплекс-решетчатого плана эксперимента;
- подготовлены исходные составляющие двух- и трехкомпонентных модельных композиций;
- приготовлена серия модельных композиций из трех двухкомпонентных и пяти трехкомпонентных модельных смесей (композиций) с различным содержанием исходных компонентов;

– определена ускоренным весовым методом сорбционная емкость по бензолу:

1) исходных компонентов: шлака котельного, угля длиннопламенного газового и опилок древесных;

2) двухкомпонентных модельных композиций;

3) трехкомпонентных модельных композиций;

– рассчитаны значения построчной дисперсии для семи опытов, дисперсии воспроизводимости и среднеквадратической ошибки эксперимента;

– на основании экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты приведенного полинома неполного третьего порядка;

– получена полиномиальная модель описания зависимости «состав-свойство» двух- и трехкомпонентных композиций в виде полинома неполного третьего порядка;

– проверена и подтверждена адекватность полученной полиномиальной модели описания аналитической зависимости «состав-свойство» двух- и трехкомпонентных композиций с помощью критерия Стьюдента;

– выполнен анализ результатов исследования:

1) изучен вклад каждого компонента в расчетную сорбционную емкость;

2) установлены составы композиций с оптимальной сорбционной емкостью;

– построена треугольная диаграмма «состав-свойство» для исследуемых композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, в которой дано теоретическое обоснование и решение актуальной научной задачи, заключающейся в обосновании параметров композиций природных пористых материалов для нейтрализации проливов АХОВ при ликвидации последствий аварий на ХОО, позволяющих снизить или устранить их неблагоприятное воздействие. Решение этой задачи осуществлялось путем установления закономерностей влияния комплекса АХОВ на риск и тяжесть поражения спасателей, с разработкой на этой основе методов по выбору и обоснованию номенклатуры композиций природных пористых материалов для нейтрализации проливов АХОВ, что представляет актуальную научную проблему, имеет важное государственное значение для повышения безопасности и надежности защиты спасателей.

Результаты проведенных исследований отражены в научных трудах автора [6,71,73 – 76,78 – 82,98 – 101].

Основные научные и практические результаты, выводы и рекомендации при выполнении исследований и внедрении разработок:

1. На основе анализа современных достижений науки и практики, а также нормативных документов установлено, что несовершенство технологических процессов, аварийность хранилищ исходных, промежуточных и конечных высокотоксичных продуктов, ведение боевых действий приводят к выбросам АХОВ в атмосферу и воздух производственных помещений, а также к проливам на твердую поверхность (почву, бетон, асфальт и др.). В связи с этим, заражение токсичными веществами, приводящими к тяжелым последствиям, требуют применения комплекса мер по ликвидации распространения и последствий ЧС. Использование дорогих активированных углей для нейтрализации АХОВ при промышленных авариях на технологических емкостях, хранилищах, транспорте в больших количествах, в случае разрушения ХОО, связанных с масштабными проливами опасных веществ, весьма затратно и неэффективно с экономической

точки зрения, равно, как и применение синтетических полимерных материалов, также обладающих высокой сорбционной емкостью.

2. На основании теоретических исследований вопроса разработана методика выполнения научно-исследовательской работы. Применены: статистический метод анализа и обработки данных; графический метод построения диаграммы «состав-свойство»; весовой метод определения сорбционной емкости материалов; симплекс-решетчатый метод математического планирования эксперимента. Обоснован выбор объектов исследования: шлака котельного фракции 0,315–0,500 мм; угля длиннопламенного газового фракции 0,315–0,500 мм; опилок древесных фракции 1–2 мм. Выбраны методы для решения поставленных задач.

3. Результаты экспериментальных исследований позволили установить, что наиболее эффективными природными пористыми материалами по значениям сорбционной емкости являются: древесные опилки хвойных пород (4,63 г/г), котельный шлак (1,20 и 1,30 г/г) и каменный уголь марки ДГ (0,72 г/г). Перечисленные материалы исследованы на предмет повышения сорбционной емкости для применения их в качестве композиций для нейтрализации масштабных проливов АХОВ. Для сравнения сорбционная емкость образцов активированного угля марок СКТ и АГН равна соответственно 1,60 г/г и 1,32 г/г.

4. Сравнительный анализ сорбционной емкости образцов угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных показал положительную корреляцию сорбционной емкости от фракционного состава исследуемых материалов. Высокие значения коэффициента корреляции (0,98) линейной функции позволяют прогнозировать оптимальные диапазоны фракционности природных пористых материалов без проведения лабораторных исследований.

5. Установлено, что сорбционные свойства угля длиннопламенного газового и шлака котельного фракции 0,25–1 мм, опилок древесных – 0,315–3 мм, позволяют использовать их в качестве сырья для получения эффективных композиций для нейтрализации (засыпки) проливов АХОВ.

6. Исследовано влияние массовой доли воды на сорбционную емкость угля

длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных крупной, средней и мелкой фракции для определения оптимальных условий хранения, эксплуатации, перевозки композиций и технологии их применения в ликвидационных мероприятиях при аварийных проливах химически опасных веществ. Установлены оптимальные диапазоны массовой доли воды, в которых влага практически не оказывает влияния на сорбционные свойства исследуемых материалов. Получены зависимости сорбционной емкости по бензолу и массовой доли воды от фракционного состава угля длиннопламенного газового, шлака котельного и опилок древесных в различных состояниях влажности.

7. Показана возможность практического использования как поглощающих материалов – угля длиннопламенного газового и шлака котельного фракции 0,25–1,00 мм, опилок древесных фракции 1–3 мм в воздушно-сухом состоянии, без предварительной термической сушки.

8. Для описания аналитической зависимости «состав-свойство» выбрана полиномиальная модель неполного третьего порядка; составлена матрица симплекс-решетчатого плана эксперимента; подготовлены исходные составляющие двух- и трехкомпонентных модельных композиций.

9. Приготовлена серия модельных композиций из трех двухкомпонентных и пяти трехкомпонентных смесей с различным содержанием исходных компонентов – шлака котельного и угля длиннопламенного газового фракции 0,315–0,500 мм, опилок древесных фракции – 1–2 мм; изучен вклад каждого компонента в расчетную сорбционную емкость; установлены составы композиций с оптимальной сорбционной емкостью.

10. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения построчной дисперсии для семи опытов, дисперсии воспроизводимости и среднеквадратической ошибки эксперимента, а также коэффициенты приведенного полинома неполного третьего порядка.

11. Получена полиномиальная модель описания зависимости «состав-свойство» двух- и трехкомпонентных композиций в виде полинома неполного третьего порядка; проверена и подтверждена адекватность полученной

полиномиальной модели описания аналитической зависимости «состав-свойство» двух- и трехкомпонентных композиций с помощью критерия Стьюдента.

12. Построена треугольная диаграмма «состав-свойство» для исследуемых композиций.

13. Рассчитана себестоимость 1 тонны двух- и трехкомпонентных композиций природных пористых материалов, которая в сравнении со себестоимостью активированного угля марки СКТ ниже в 125 – 202 и 52 – 72 раз, соответственно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буланенков, С.А. Защита населения и территорий от чрезвычайных ситуаций / С.А. Буланенков, С.И. Воронов, П.П. Губченко и др.; Под общ. ред. М.И. Фалеева. – Калуга: ГУП «Облиздат», 2001. – 408 с.
2. Сычев, Ю.Н. Безопасность жизнедеятельности в чрезвычайных ситуациях: учеб. пособие / Ю.Н. Сычев. – Москва: «Финансы и статистика», 2009. – 222 с.
3. Исаев, В.С. Аварийно химически опасные вещества / В.С. Исаев, В.А. Владимиров // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования: науч.-аналит. сборник. – Москва: ФКУ ЦСИ ГЗ МЧС России, 2012. – Т.2. – №1. – С. 618-655.
4. Зубков, Р.М. Экологическая обстановка в Донецкой области / Р.М. Зубков, Е.С. Матлак // Материалы III Всеукраинской научной студенческой конференции «Экологические проблемы регионов». – Одесса: Одесский гидрометеорологический институт, 2001. – С. 30-32.
5. Зубков, Р.М. Экологические проблемы Донецко-Макеевской промышленно-городской агломерации / Р.М. Зубков, А.Л. Редько // Вестник Донбасской государственной академии строительства и архитектуры: сб. науч. тр. – Вып. 99-4 (18). – Материалы XXV студенческой научно-технической конференции студентов. – 1999. – С. 78.
6. Агарков, А.В. Методические рекомендации по выбору и обоснованию номенклатуры сорбентов на основе природных пористых материалов для поглощения аварийно химически опасных веществ: утв. МЧС ДНР 29.04.2020 / А.В. Агарков, В.Г. Агеев, А.Ф. Долженков [и др.]. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2020. – 64 с.
7. Ахмадиев, Ф.Г. Математическое моделирование и оптимизация «состав-свойство» многокомпонентных смесей / Ф.Г. Ахмадиев, Р.М. Гильфанов // Известия КГАСУ. – 2012. – № 2 (20). – С. 289-297.

8. Джусупкалиева, Р.И. Исследования сорбентов, используемых для очистки нефтезагрязненных территорий / Р.И. Джусупкалиева, А.У. Таубаева // Технические науки в России и за рубежом: материалы VII Междунар. науч. конф. – Москва: Буки-Веди, 2017. – С. 182-184. URL: <https://moluch.ru/conf/tech/archive/286/12431> (дата обращения: 01.02.2021).

9. Прилепская, Л.Л. Оптимизация состава угольных шихт с использованием методов прикладной математики // Л.Л. Прилепская, В.С. Швед // Вестник КузГТУ. – 2010. – №3. – С. 76-77. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-sostava-ugolnyh-shiht-s-ispolzovaniem-metodov-prikladnoy-matematiki> (дата обращения: 01.02.2021).

10. Дистанов, У.Г. Природные сорбенты // У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. – Москва: «Недра», 2013. – 206 с.

11. Батырев, В.В. Справочник специалиста-химика МЧС России / В.В. Батырев. – Москва: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ) МЧС России, 2013. – 300 с.

12. Байбурдов, Т.А. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: обзор русскоязычной литературы за 2000-2017 гг. (часть 3) / Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская // Изв. Сарат. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2018. – №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/polimernye-sorbenty-dlya-sbora-nefteproduktov-s-poverhnosti-vodoyomov-obzor-russkoyazychnoy-literatury-za-2000-2017-gg-chast-3> (дата обращения: 01.02.2021).

13. Прокофьев, В.Ю. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов / В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, А.П. Ильин. – Москва: URSS, 2013. – 320 с.

14. Сироткина, Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. – 2005. – № 3. – С. 359-377.

15. Кружалов, А.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов / А.В. Кружалов, С.Б. Ромаденкина, В.А. Решетов, М.В. Щипанова // Жур. приклад. химии. – 2012. – Т. 83. – № 10. – С. 17-43.

16. МУК 4.1.1205-03. Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде: сборник методических указаний. Вып. 3. – Москва: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 18 с.

17. Кондратюк, Е.В. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах / Е.В. Кондратюк, И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2011. – №2-1. – С. 375-380.

18. Сомин, В.А. Создание водооборотных систем с очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 295-209.

19. Кондратюк, Е.В. Перспективы создания волокнистых ионообменных материалов на основе природного минерального сырья / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Изв. вузов. – 2015. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 134-137.

20. Когановский, А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М. Когановский. – Киев: Наук. думка, 2014. – 240 с.

21. Ламберов, А.А. Проблемы промышленной эксплуатации отечественных адсорбентов и возможные пути их решения / А.А. Ламберов, Е.Ю. Ситникова, А.Г. Антикашева, А.Е. Чемоданов // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы. Тезисы докл. 5-й Всерос. цеолитной конференции. – Звенигород. – 2008. – С. 131-132.

22. Ечевский, Г.В. Синтез молекулярных сит: достижения и перспективы / Г.В. Ечевский, О.В. Кихтянин, А.В. Токтарев // Тезисы докл. 5-й Всерос. цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Звенигород. – 2008. – С. 23-24.

23. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия. – 2011. – 168 с.

24. Клячков, В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячков, И.Э. Апельцин. – Москва: Стройиздат. – 2015. – 579 с.

25. Смирнов, Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин. – Москва: Металлургия. – 2015. – 195 с.
26. Лурье, А.А. Сорбенты и хроматографические носители. – Москва: Химия, 2011. – 320 с.
27. Мдивнишвили, О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / О.М. Мдивнишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 2013. – 268 с.
28. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва: «Мир», 2014. – 36 с.
29. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: «Химия», 2010. – 169 с.
30. Давлятерова, Р. Очистка воды от техногенных загрязнений углеволокнистыми сорбентами / Р. Давлятерова. – Москва: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. – 160 с.
31. Прокофьев, В.Ю. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов / В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, А.П. Ильин. – Москва: Красанд, 2013. – 314 с.
32. Дудина, С.Н. Исследование механизма активации глин электромагнитным воздействием / С.Н. Дудина // Научные ведомости БелГУ. Сер. «Естественные науки». – 2011. – №9 (104). – Вып. 15. – С. 110-113.
33. Каталог коллекторских свойств каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов / Р.М. Кривицкая, Т.В. Струковский, Т.Г. Латышева и др. / Макеевка: Донбасс, 1985. – 48 с.
34. Пашковский, П.С. Эндогенные пожары в угольных шахтах / П.С. Пашковский. – Донецк: Ноулидж, 2013. – 792 с.
35. Айвазов, Б.В. Практическое руководство по хроматографии / Б.В. Айвазов. – Москва: Высшая школа, 1968. – 280 с.
36. ГОСТ 33627-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов (Переиздание). – Введ. 01.04.2017. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 24 с.

37. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – Москва: Химия, 1983. – 511 с.
38. Андриянцева, С.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами / С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко, Г.А. Петухова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 2. – Вып. 1. – С. 114-118.
39. Уголь активированный как адсорбент. – URL: <https://www.chem21.info/info/140321/> (дата обращения: 01.02.2021).
40. Гольдберг, К.А. Введение в газовую хроматографию / К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1990. – 352 с.
41. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – Москва: «Химия», 1984. – 592 с.
42. Vespalec R., Grubner O., in collection: Gas Chromatographie. – Berlin: Akademie Verlag, 1965. – P. 517.
43. Система управления чрезвычайными ситуациями. – URL: <http://eago.gelendzhik.ws/content/view/317/41> (дата обращения 01.02.2021).
44. Меньшиков, В.В. Опасные химические процессы и техногенный риск: Учебное пособие / В.В. Меньшиков, А.А. Швыряев. – Москва: Изд-во МГУ, 2003. – 254 с.
45. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (утв. Постановлением Госгортехнадзора России от 05.05.03 № 29). – URL: <http://docs.cntd.ru/document/499013213> (дата обращения: 01.02.2021).
46. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учеб. / А.Д. Зимон. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва: Агар, 2003. – 320 с.
47. Остапенко, Г.И. Коллоидная химия: практикум по адсорбции / Г.И. Остапенко. – Тольятти: ТГУ, 2010. – 71 с.
48. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. – Москва: Изд-во ВАХЗ, 1972. – 127 с.

49. Шумяцкий, Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю.И. Шумяцкий. – Москва: Колос С, 2009. – 183 с.

50. Kageyama K., Tamazawa J., Aida T. Extrusion polymerization: catalyzed synthesis of crystalline linear polyethylene nanofibers within a mesoporous silica // Science. – 1999. – V. 285. – № 5436. – P. 2113-2115.

51. Николаев, К.М. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов / К.М. Николаев, М.М. Дубинин // Изв. АН СССР. – Отд. хим. Н. – 1958. – Т. 7. – № 10. – С. 1165-1176.

52. Якубов, Э.С. Адсорбционный объем и плотность адсорбата / Э.С. Якубов, О.Г. Ларионов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып. 1 – С. 23-28.

53. Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов: материалы Международной конференции / под общ. ред. Т.А. Красновой; ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности». – Кемерово, 2014. – 229 с.

54. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. – Москва: Металлургия, 2000. – 352 с.

55. Мухин, В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

56. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – Москва: Наука, 1987. – 494 с.

57. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. – URL: https://ru.wikisource.org/wiki/Общие_правила_взрывобезопасности_для_взрывопожароопасных_химических,_нефтехимических_и_нефтеперерабатывающих_производств (дата обращения: 01.02.2021).

58. Егоров, А.Ф. Управление безопасностью химических производств на основе новых информационных технологий / А.Ф. Егоров, Т.В. Савицкая. – Москва: Химия, Колосс, 2004. – 416 с.

59. Тищенко, Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе / Н.Ф. Тищенко. – Москва: Химия, 1991. – 368 с.

60. Методика оценки последствий химических аварий (Методика «Токси». Редакция 2.2). – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293814/4293814779.htm> (дата обращения: 01.02.2021).

61. Белов, П.Г. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере / П.Г. Белов // Учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. – Москва: Издательский центр «Академия», 2003. – 512 с.

62. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 529 с.

63. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности, вступающие в силу в начале 2021 года! Обновлено VI. – URL: <https://блог-инженера.рф/promyshlennaya-bezopasnost/pravila-promyshlennoy-bezopasnosti-2.html> (дата обращения: 01.02.2021).

64. Понятие о химической обстановке. Оценка химической обстановки при авариях на химически опасных объектах. – URL: <https://infopedia.su/3xcbf3.html> (дата обращения: 01.02.2021).

65. Kawamura P.I., MacKay D. The Evaporation of volatile liquids // J. of Hazardous Materials. - 1987. – V. 15. – P. 365-376.

66. Колодкин, В.М. Количественная оценка риска химических аварий / В.М. Колодкин, А.В. Мурин, А.К. Петров, В.Г. Горский; под. ред. В.М. Колодкина. – Ижевск: Изд. дом «Удмуртский университет», 2001. – 228 с.

67. Эльнатанов, А.И. Применение воздушных струй для испарения жидкого аммиака / А.И. Эльнатанов, Э.А. Хуторянская, И.И. Стрижевский // Тр. ГИАП. – 1978. – Вып. 51. – С. 68-74.

68. Методические рекомендации по проведению классификации административно-территориальных единиц и объектов по химической опасности: утв. приказом МЧС ДНР от 09.06.2015 № 354 (зар-но в Мин. юст. ДНР за рег. № 238 от 29.06.2015 г.). – URL: <https://gisnpa-dnr.ru/wp-content/uploads/2016/11/Methodicheskie-rekomendatsii-k-Prikazu-354.pdf> (дата обращения 01.02.2021).

69. Долидович, А.Ф. Адсорбция паров воды и органических веществ на новых меланинсодержащих фитоадсорбентах / А.Ф. Долидович, Г.С. Ахремкова, В.А. Лапина, А.С. Рубанов // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77. – № 1. – С. 77-81.

70. Мухин, В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Номенклатурный каталог / В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Е.А. Галкин. – Москва: Руда и металлы, 2003. – 280 с.

71. Агарков, А.В. Эффективность сорбции аварийно химически опасных веществ каменными углями Донецкого региона / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования: науч. журн. – Донецк: ГОУВПО «Академия гражданской защиты» МЧС ДНР, 2019. – № 3(4). – С. 10-15.

72. Клер, В.Р. Изучение и геолого-экономическая оценка качества углей при геологоразведочных работах / В.Р. Клер. – Москва: Недра, 1975. – 320 с.

73. Агарков, А.В. Сорбенты на основе продуктов переработки каменных углей Донбасса / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева // Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр: сб. 4-й конф. Международ. науч. шк. ак. РАН К.Н. Трубецкого. – Москва: ИПКОН им. академика Н.В. Мельникова РАН, 2020. – С. 471-474.

74. Долженков, А.Ф. Исследование статической емкости угольных сорбентов на основе углей Донбасса / А.Ф. Долженков, А.В. Агарков, .Ф. Мисинева // Комплексные проблемы техносферной безопасности. Задачи, технологии и решения комплексной безопасности: сборник статей по материалам XV Междунар. науч.-практ. конф.; ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». – Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2019. – С. 414-416.

75. Агарков, А.В. Сорбция химически опасных веществ каменными углями Донецкого региона / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева // Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр: сб. 4-й конф. Международ. науч. шк. ак. РАН К.Н. Трубецкого. – Москва: ИПКОН им. академика Н.В. Мельникова РАН, 2020. – С. 474-477.

76. Агарков, А.В. Сорбционная способность промышленных отходов и каменных углей / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева, О.Н. Щербакова // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2019. – № 3(56). – С. 46-55.

77. Доннелли Р.А. мл. Статистика шаг за шагом – Москва: Астрель, 2006. – 385 с.

78. Агарков, А.В. Способность пористых материалов поглощать аварийно химически опасные вещества / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева, О.Н. Щербакова // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2019. – № 1(56). – С. 94-100.

79. Агарков, А.В. Анализ факторов, влияющих на сорбционную емкость пористых материалов / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования: науч. журн. – Донецк: ГОУВПО «Академия гражданской защиты» МЧС ДНР, 2020. – № 3(7). – С. 22-29.

80. Агарков, А.В. Влияние фракционного состава на сорбционные свойства углеродных сорбентов / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева, О.Н. Щербакова // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2019. – № 4(56). – С. 44-53.

81. Агарков, А.В. Влияние массовой доли воды на сорбционные свойства пористых материалов / А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева, О.В. Храпоненко // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования: науч. журн. – Донецк: ГОУВПО «Академия гражданской защиты» МЧС ДНР, 2020. – № 1(5). – С. 40-46.

82. Долженков, А.Ф. Поглощение продуктов горения вредных веществ путем орошения водой / А.Ф. Долженков, А.В. Агарков, А.А. Мельниченко // Комплексные проблемы техносферной безопасности. Задачи, технологии и решения комплексной безопасности: сб. ст. по материалам XV Междунар. науч.-практ. конф; ФГБОУВО «Воронежский государственный технический университет». – Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2019. – С. 422-426.

83. Кирик, С.Д. Мезоструктурированные мезопористые силикатные материалы: синтез, структура, возможные применения / С.Д. Кирик // Тезисы докл. 6-й Всерос. цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Звенигород. – 2011. – С. 87-88.

84. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

85. Ривкина, Т.В. Обзор технологических процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / Т.В. Ривкина. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – 84 с.

86. Банов, П.Г. Процессы переработки нефти / П.Г. Банов. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 2003. – Ч 3. – 504 с.

87. Вентцель, Е.С. Исследование операций. Задачи, принципы, методология: Учеб. пособие для студ. вузов / Е.С. Вентцель. – 2-е изд., стер. – Москва: Высш. шк., 2001. – 315 с.

88. Экономико-математическое моделирование. Учебник для вузов / Под общ. ред. И.Н. Дрогобыцкого. – Москва: Изд. «Экзамен», 2004. – 247 с.

89. Самаров, К.Л. Задачи с решениями по высшей математике и математическим методам в экономике: Учебное пособие / К.Л. Самаров, А.С. Шапкин. – Москва: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2007. – 183 с.

90. Таха, Х.А. Введение в исследование операций / Х.А. Таха. – Москва: ВИЛЬЯМС, 2007. – 196 с.
91. Маркова, Е.В. Математическое планирование химического эксперимента / Е.В. Маркова, А.Е. Рохваргер. – Москва: Знание, 1978. – 32 с.
92. Исследование пористой структуры активного угля из рисовой шелухи / Тху Аунг Си, Вин Мьинт Со, В.Н. Клушин, А.В. Нистратов и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 102-109.
93. Ахназарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – Москва: Высш. шк., 2008. – 319 с.
94. Кононюк, А.Е. Основы научных исследований (общая теория эксперимента) / А.Е. Кононюк // Монография. – Киев: Освіта України, 2011. – 456 с.
95. Зинченко, В.П. Метод расчета эластичности весовых элементов с упругим шарниром / В.П. Зинченко, С.Г. Радченко, Н.П. Зинченко // Вестн. нац. авиац. ун-та. – Киев, 2001. – № 3(10). – С. 99-108.
96. Радченко, С.Г. Последовательное и специальное планирование эксперимента на основе многофакторных регулярных планов / С.Г. Радченко // Вестн. Нац. техн. ун-та Украины «Киев. политехн. ин-т». Машиностроение. – 2000. – Вып. 39. – С. 322-328.
97. Турецкий, В.Я. Математика и информатика / В.Я. Турецкий. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва: ИНФРА-М, 2000. – 560 с.
98. Агеев, В.Г. Природные сорбенты для поглощения химически опасных веществ / В.Г. Агеев, А.В. Агарков, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2020. – № 3(57). – С. 7-17.
99. Агарков А.В. Применение симплекс-решетчатого метода при исследовании сорбционной емкости сорбентов / А.В. Агарков // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2021. – № 1(58). – С. 40-50.

100. Агарков, А.В. Методические рекомендации по организации тушения пожаров, ликвидации аварий и ведению аварийно-спасательных работ на химически опасных объектах: утв. МЧС ДНР 26.04.2018 № 120 / А.В. Агарков, В.Г. Агеев. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2018. – 108 с.

101. Агарков, А.В. Пособие по снижению риска воздействия аварийно химически опасных веществ на химически опасных объектах: утв. МЧС ДНР 17.12.2019 / А.В. Агарков, В.Г. Агеев, А.Ф. Долженков [и др.]. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2020. – 88 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ОРГАНИЗАЦИИ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ, ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙ И
ВЕДЕНИЮ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНЫХ РАБОТ НА ХИМИЧЕСКИ
ОПАСНЫХ ОБЪЕКТАХ (копия)**

Министерство по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и
ликвидации последствий стихийных бедствий
Донецкой Народной Республики

Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела,
пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор»

УТВЕРЖДЕНО

Министерством по делам
гражданской обороны,
чрезвычайным ситуациям и
ликвидации последствий
стихийных бедствий
Донецкой Народной Республики
26.04.2018 № 120

**Методические рекомендации
по организации тушения пожаров,
ликвидации аварий и ведению
аварийно-спасательных работ
на химически опасных объектах**

Донецк
2018

УДК [614.842.9:614.8,,363”](083.13)
М 54

Методические рекомендации по организации тушения пожаров, ликвидации аварий и ведению аварийно-спасательных работ на химически опасных объектах: утв. МЧС ДНР 26.04.2018 № 120. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2018. – 108 с.

Приведены сведения о классификации аварийно химически опасных веществ, чрезвычайных ситуациях, вызванных авариями на химически опасных объектах, особенностях пожаров, способах и средствах тушения пожаров (ликвидации аварий). Установлены требования к безопасности труда личного состава подразделений МЧС ДНР.

Для личного состава МЧС ДНР, который принимает участие в тушении пожаров, ликвидации аварий и ведении аварийно-спасательных работ на химически опасных объектах.

Составители: А.В. Агарков, В.Г. Агеев

Производственно-практическое издание

**Методические рекомендации
по организации тушения пожаров,
ликвидации аварий и ведению
аварийно-спасательных работ
на химически опасных объектах**

Ответственный за выпуск

А.Ф. Долженков

Подписано в печать 03.07.2018. Формат 60×90^{1/16}.

Бумага офсетная. Печать лазерная. Усл. печ. л. 4,6.

Тираж 15 экз. Заказ № 34

НИИГД «Респиратор». 283048, Донецк, ул. Артема, 157

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ВЫБОРУ И ОБОСНОВАНИЮ НОМЕНКЛАТУРЫ СОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ПОГЛОЩЕНИЯ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ**

(копия)

Министерство по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и
ликвидации последствий стихийных бедствий
Донецкой Народной Республики

Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела,
пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор»

УТВЕРЖДЕНО

Министерством по делам
гражданской обороны,
чрезвычайным ситуациям
и ликвидации последствий
стихийных бедствий Донецкой
Народной Республики
29.04.2020

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

**по выбору и обоснованию номенклатуры сорбентов на основе
природных пористых материалов для поглощения аварийно
химически опасных веществ**

УДК [614.8"363":504.5]:544.723.21

Методические рекомендации по выбору и обоснованию номенклатуры сорбентов на основе природных пористых материалов для поглощения аварийно химически опасных веществ: утв. МЧС ДНР 29.04.2020. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2020. – 64 с.

Установлены общие требования к выбору номенклатуры сорбентов для поглощения аварийно химически опасных веществ при авариях на химически опасных объектах. Определены термины и понятия в области анализа сорбционной емкости, общие требования к выбору номенклатуры сорбентов. Представлены основные методики определения сорбционной емкости природных пористых материалов.

Для специалистов организаций, которые разрабатывают и производят сорбенты на основе природных пористых материалов, территориальных органов и подразделений МЧС ДНР, привлекаемых для ликвидации аварий на химически опасных объектах, связанных с проливами аварийно химически опасных веществ, а также для учебных заведений МЧС ДНР.

Составители: А.В. Агарков, В.Г. Агеев, А.Ф. Долженков, В.Б. Капустин, А.А. Козлитин, В.В. Лебедева, Т.О. Мороз

Производственно-практическое издание

**Методические рекомендации
по выбору и обоснованию номенклатуры сорбентов на основе природных
пористых материалов для поглощения аварийно химически опасных
веществ**

Ответственный за выпуск
А.Ф. Долженков

Подписано в печать 02.07.2020. Формат 60x90^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать лазерная. Усл. печ. л. 4.
Тираж 25 экз. Заказ № 12

НИИГД «Респиратор» 283048, Донецк, ул. Артема, 157

**ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПОСОБИЕ ПО СНИЖЕНИЮ РИСКА
ВОЗДЕЙСТВИЯ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ НА
ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТАХ (копия)**

Министерство по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и
ликвидации последствий стихийных бедствий
Донецкой Народной Республики

Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела,
пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор»

УТВЕРЖДЕНО

Министерством по делам гражданской
обороны, чрезвычайным ситуациям и
ликвидации последствий стихийных
бедствий
Донецкой Народной Республики
17.12.2019

Пособие

**по снижению риска воздействия аварийно химически опасных
веществ на химически опасных объектах**

Донецк
2020

УДК 614.8"363"(083.13)

Пособие по снижению риска воздействия аварийно химически опасных веществ на химически опасных объектах: утв. МЧС ДНР 17.12.2019. – Донецк: НИИГД «Респиратор», 2020. – 88 с.

Установлены необходимость и периодичность проведения анализа риска, конкретные уровни и критерии приемлемого риска. Определены термины и понятия в области анализа риска, общие требования к процедуре проведения оценки риска и оформлению результатов. Представлены основные методы анализа опасностей и оценки риска возникновения аварий на химически опасных объектах.

Для территориальных органов и подразделений МЧС ДНР, а также для образовательных учреждений МЧС ДНР.

Составители: А.В. Агарков, В.Г. Агеев, А.Ф. Долженков, В.Б. Капустин, Т.О. Мороз

Производственно-практическое издание

**Пособие
по снижению риска воздействия аварийно
химически опасных веществ на химически
опасных объектах**

Ответственный за выпуск
А.Ф. Долженков

Подписано в печать 18.03.2020. Формат 60x90^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать лазерная. Усл. печ. л. 5,5.
Тираж 15 экз. Заказ № 9

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г. РАССЧИТАННЫЕ ПО ПОЛУЧЕННОЙ
ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ НЕПОЛНОГО ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА
ЗНАЧЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНЫХ
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Таблица Г.1 – Рассчитанные по полученной полиномиальной модели неполного третьего порядка значения сорбционной емкости композиций природных пористых материалов

Значение входного фактора x			Расчетное значение выходного фактора сорбционная емкость
содержание компонента в композиции, массовая доля			
x_1	x_2	x_3	$\hat{y}_{расч.}, Г/Г$
1	2	3	4
1,0	0,0	0,0	1,08
0,9	0,1	0,0	1,06
0,8	0,2	0,0	1,04
0,7	0,3	0,0	1,01
0,6	0,4	0,0	0,98
0,5	0,5	0,0	0,95
0,4	0,6	0,0	0,91
0,3	0,7	0,0	0,87
0,2	0,8	0,0	0,82
0,1	0,9	0,0	0,77
0,0	1,0	0,0	0,72

1	2	3	4
0,0	1,0	0,0	0,72
0,0	0,9	0,1	1,18
0,0	0,8	0,2	1,67
0,0	0,7	0,3	2,19
0,0	0,6	0,4	2,73
0,0	0,5	0,5	3,31
0,0	0,4	0,6	3,91
0,0	0,3	0,7	4,55
0,0	0,2	0,8	5,21
0,0	0,1	0,9	5,90
0,0	0,0	1,0	6,62

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,0	0,0	1,0	6,62
0,1	0,0	0,9	6,00
0,2	0,0	0,8	5,40
0,3	0,0	0,7	4,82
0,4	0,0	0,6	4,24
0,5	0,0	0,5	3,68
0,6	0,0	0,4	3,13
0,7	0,0	0,3	2,60
0,8	0,0	0,2	2,08
0,9	0,0	0,1	1,57
1,0	0,0	0,0	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,10	0,90	0,00	0,77
0,09	0,81	0,10	1,30
0,08	0,72	0,20	1,82
0,07	0,63	0,30	2,35
0,06	0,54	0,40	2,89
0,05	0,45	0,50	3,45
0,04	0,36	0,60	4,02
0,03	0,27	0,70	4,62
0,02	0,18	0,80	5,25
0,01	0,09	0,90	5,92
0,00	0,00	1,00	6,62

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,20	0,80	0,00	0,82
0,18	0,72	0,10	1,40
0,16	0,64	0,20	1,95
0,14	0,56	0,30	2,49
0,12	0,48	0,40	3,02
0,10	0,40	0,50	3,56
0,08	0,32	0,60	4,12
0,06	0,24	0,70	4,69
0,04	0,16	0,80	5,29
0,02	0,08	0,90	5,93
0,00	0,00	1,00	6,62

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,30	0,70	0,00	0,87
0,27	0,63	0,10	1,48
0,24	0,56	0,20	2,05
0,21	0,49	0,30	2,60
0,18	0,42	0,40	3,13
0,15	0,35	0,50	3,66
0,12	0,28	0,60	4,19
0,09	0,21	0,70	4,74
0,06	0,14	0,80	5,33
0,03	0,07	0,90	5,95
0,00	0,00	1,00	6,62

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,40	0,60	0,00	0,91
0,36	0,54	0,10	1,54
0,32	0,48	0,20	2,13
0,28	0,42	0,30	2,68
0,24	0,36	0,40	3,21
0,20	0,30	0,50	3,73
0,16	0,24	0,60	4,25
0,12	0,18	0,70	4,79
0,08	0,12	0,80	5,35
0,04	0,06	0,90	5,96
0,00	0,00	1,00	6,62

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,50	0,50	0,00	0,95
0,45	0,45	0,10	1,59
0,40	0,40	0,20	2,18
0,35	0,35	0,30	2,73
0,30	0,30	0,40	3,26
0,25	0,25	0,50	3,77
0,20	0,20	0,60	4,29
0,15	0,15	0,70	4,82
0,10	0,10	0,80	5,38
0,05	0,05	0,90	5,97
0,00	0,00	1,00	6,62

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,60	0,40	0,00	0,98
0,54	0,36	0,10	1,62
0,48	0,32	0,20	2,21
0,42	0,28	0,30	2,76
0,36	0,24	0,40	3,29
0,30	0,20	0,50	3,80
0,24	0,16	0,60	4,31
0,18	0,12	0,70	4,84
0,12	0,08	0,80	5,39
0,06	0,04	0,90	5,98
0,00	0,00	1,00	6,62

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	0,30	0,00	1,01
0,63	0,27	0,10	1,63
0,56	0,24	0,20	2,21
0,49	0,21	0,30	2,76
0,42	0,18	0,40	3,29
0,35	0,15	0,50	3,80
0,28	0,12	0,60	4,32
0,21	0,09	0,70	4,85
0,14	0,06	0,80	5,40
0,07	0,03	0,90	5,99
0,00	0,00	1,00	6,62

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,80	0,20	0,00	1,04
0,72	0,18	0,10	1,63
0,64	0,16	0,20	2,19
0,56	0,14	0,30	2,73
0,48	0,12	0,40	3,26
0,40	0,10	0,50	3,79
0,32	0,08	0,60	4,31
0,24	0,06	0,70	4,85
0,16	0,04	0,80	5,41
0,08	0,02	0,90	6,00
0,00	0,00	1,00	6,62

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,90	0,10	0,00	1,06
0,81	0,09	0,10	1,61
0,72	0,08	0,20	2,15
0,63	0,07	0,30	2,68
0,54	0,06	0,40	3,21
0,45	0,05	0,50	3,74
0,36	0,04	0,60	4,28
0,27	0,03	0,70	4,84
0,18	0,02	0,80	5,41
0,09	0,01	0,90	6,00
0,00	0,00	1,00	6,62

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,10	0,00	0,90	6,00
0,09	0,10	0,81	5,43
0,08	0,20	0,72	4,85
0,07	0,30	0,63	4,28
0,06	0,40	0,54	3,71
0,05	0,50	0,45	3,15
0,04	0,60	0,36	2,62
0,03	0,00	0,27	2,10
0,02	0,80	0,18	1,61
0,01	0,90	0,09	1,15
0,00	1,00	0,00	0,72

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,20	0,00	0,80	5,40
0,18	0,10	0,72	4,96
0,16	0,20	0,64	4,48
0,14	0,30	0,56	3,99
0,12	0,40	0,48	3,49
0,10	0,50	0,40	2,98
0,08	0,60	0,32	2,48
0,06	0,70	0,24	2,00
0,04	0,80	0,16	1,54
0,02	0,90	0,08	1,11
0,00	1,00	0,00	0,72

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,30	0,00	0,70	4,82
0,27	0,10	0,63	4,48
0,24	0,20	0,56	4,10
0,21	0,30	0,49	3,68
0,18	0,40	0,42	3,24
0,15	0,50	0,35	2,79
0,12	0,60	0,28	2,34
0,09	0,70	0,21	1,89
0,06	0,80	0,14	1,47
0,03	0,90	0,07	1,07
0,00	1,00	0,00	0,72

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,40	0,00	0,60	4,24
0,36	0,10	0,54	4,00
0,32	0,20	0,48	3,70
0,28	0,30	0,42	3,36
0,24	0,40	0,36	2,98
0,20	0,50	0,30	2,58
0,16	0,60	0,24	2,18
0,12	0,70	0,18	1,78
0,08	0,80	0,12	1,39
0,04	0,90	0,06	1,03
0,00	1,00	0,00	0,72

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,50	0,00	0,50	3,68
0,45	0,10	0,45	3,52
0,40	0,20	0,40	3,29
0,35	0,30	0,35	3,01
0,30	0,40	0,30	2,70
0,25	0,50	0,25	2,35
0,20	0,60	0,20	2,00
0,15	0,70	0,15	1,65
0,10	0,80	0,10	1,31
0,05	0,90	0,05	0,99
0,00	1,00	0,00	0,72

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,60	0,00	0,40	3,13
0,54	0,10	0,36	3,03
0,48	0,20	0,32	2,87
0,42	0,30	0,28	2,65
0,36	0,40	0,24	2,39
0,30	0,50	0,20	2,11
0,24	0,60	0,16	1,81
0,18	0,70	0,12	1,51
0,12	0,80	0,08	1,22
0,06	0,90	0,04	0,95
0,00	1,00	0,00	0,72

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	0,00	0,30	2,60
0,63	0,10	0,27	2,54
0,56	0,20	0,24	2,43
0,49	0,30	0,21	2,27
0,42	0,40	0,18	2,07
0,35	0,50	0,15	1,85
0,28	0,60	0,12	1,61
0,21	0,70	0,09	1,37
0,14	0,80	0,06	1,13
0,07	0,90	0,03	0,91
0,00	1,00	0,00	0,72

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,80	0,00	0,20	2,08
0,72	0,10	0,18	2,05
0,64	0,20	0,16	1,98
0,56	0,30	0,14	1,87
0,48	0,40	0,12	1,73
0,40	0,50	0,10	1,57
0,32	0,60	0,08	1,39
0,24	0,70	0,06	1,21
0,16	0,80	0,04	1,03
0,08	0,90	0,02	0,87
0,00	1,00	0,00	0,72

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,90	0,00	0,10	1,57
0,81	0,10	0,09	1,56
0,72	0,20	0,08	1,52
0,63	0,30	0,07	1,45
0,54	0,40	0,06	1,37
0,45	0,50	0,05	1,27
0,36	0,60	0,04	1,16
0,27	0,70	0,03	1,04
0,18	0,80	0,02	0,93
0,09	0,90	0,01	0,82
0,00	1,00	0,00	0,72

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,10	0,90	5,90
0,10	0,09	0,81	5,44
0,20	0,08	0,72	4,96
0,30	0,07	0,63	4,47
0,40	0,06	0,54	3,97
0,50	0,05	0,45	3,47
0,60	0,04	0,36	2,97
0,70	0,03	0,27	2,48
0,80	0,02	0,18	1,99
0,90	0,01	0,09	1,53
1,00	0,00	0,00	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,20	0,80	5,21
0,10	0,18	0,72	4,88
0,20	0,16	0,64	4,52
0,30	0,14	0,56	4,11
0,40	0,12	0,48	3,69
0,50	0,10	0,40	3,25
0,60	0,08	0,32	2,80
0,70	0,06	0,24	2,35
0,80	0,04	0,16	1,91
0,90	0,02	0,08	1,48
1,00	0,00	0,00	1,08

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,30	0,70	4,55
0,10	0,27	0,63	4,34
0,20	0,24	0,56	4,07
0,30	0,21	0,49	3,75
0,40	0,18	0,42	3,39
0,50	0,15	0,35	3,01
0,60	0,12	0,28	2,61
0,70	0,09	0,21	2,21
0,80	0,06	0,14	1,81
0,90	0,03	0,07	1,43
1,00	0,00	0,00	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,40	0,60	3,91
0,10	0,36	0,54	3,80
0,20	0,32	0,48	3,61
0,30	0,28	0,42	3,37
0,40	0,24	0,36	3,08
0,50	0,20	0,30	2,76
0,60	0,16	0,24	2,41
0,70	0,12	0,18	2,06
0,80	0,08	0,12	1,72
0,90	0,04	0,06	1,38
1,00	0,00	0,00	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,50	0,50	3,31
0,10	0,45	0,45	3,27
0,20	0,40	0,40	3,16
0,30	0,35	0,35	2,98
0,40	0,30	0,30	2,75
0,50	0,25	0,25	2,49
0,60	0,20	0,20	2,21
0,70	0,15	0,15	1,91
0,80	0,10	0,10	1,61
0,90	0,05	0,05	1,33
1,00	0,00	0,00	1,08

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,60	0,40	2,73
0,10	0,54	0,36	2,75
0,20	0,48	0,32	2,70
0,30	0,42	0,28	2,58
0,40	0,36	0,24	2,41
0,50	0,30	0,20	2,21
0,60	0,24	0,16	1,99
0,70	0,18	0,12	1,75
0,80	0,12	0,08	1,51
0,90	0,06	0,04	1,28
1,00	0,00	0,00	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,70	0,30	2,19
0,10	0,63	0,27	2,24
0,20	0,56	0,24	2,23
0,30	0,49	0,21	2,17
0,40	0,42	0,18	2,06
0,50	0,35	0,15	1,92
0,60	0,28	0,12	1,75
0,70	0,21	0,09	1,58
0,80	0,14	0,06	1,40
0,90	0,07	0,03	1,23
1,00	0,00	0,00	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,80	0,20	1,67
0,10	0,72	0,18	1,74
0,20	0,64	0,16	1,77
0,30	0,56	0,14	1,75
0,40	0,48	0,12	1,69
0,50	0,40	0,10	1,61
0,60	0,32	0,08	1,51
0,70	0,24	0,06	1,40
0,80	0,16	0,04	1,28
0,90	0,08	0,02	1,17
1,00	0,00	0,00	1,08

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,00	0,90	0,10	1,18
0,10	0,81	0,09	1,25
0,20	0,72	0,08	1,30
0,30	0,63	0,07	1,31
0,40	0,54	0,06	1,31
0,50	0,45	0,05	1,29
0,60	0,36	0,04	1,25
0,70	0,27	0,03	1,21
0,80	0,18	0,02	1,16
0,90	0,09	0,01	1,12
1,00	0,00	0,00	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,90	0,05	0,99
0,05	0,85	0,10	1,25
0,05	0,80	0,15	1,50
0,05	0,75	0,20	1,77
0,05	0,70	0,25	2,03
0,05	0,65	0,30	2,31
0,05	0,60	0,35	2,58
0,05	0,55	0,40	2,87
0,05	0,50	0,45	3,15
0,05	0,45	0,50	3,45
0,05	0,40	0,55	3,75
0,05	0,35	0,60	4,05
0,05	0,30	0,65	4,36
0,05	0,25	0,70	4,67
0,05	0,20	0,75	4,99
0,05	0,15	0,80	5,31
0,05	0,10	0,85	5,64
0,05	0,05	0,90	5,97

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,10	0,70	0,20	1,85
0,10	0,65	0,25	2,13
0,10	0,60	0,30	2,41
0,10	0,55	0,35	2,70
0,10	0,50	0,40	2,98
0,10	0,45	0,45	3,27
0,10	0,40	0,50	3,56
0,10	0,35	0,55	3,86
0,10	0,30	0,60	4,16
0,10	0,25	0,65	4,46
0,10	0,20	0,70	4,76
0,10	0,15	0,75	5,07
0,10	0,10	0,80	5,38
0,10	0,05	0,85	5,69

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,15	0,80	0,05	1,08
0,15	0,75	0,10	1,36
0,15	0,70	0,15	1,65
0,15	0,65	0,20	1,93
0,15	0,60	0,25	2,22
0,15	0,55	0,30	2,50
0,15	0,50	0,35	2,79
0,15	0,45	0,40	3,08
0,15	0,40	0,45	3,37
0,15	0,35	0,50	3,66
0,15	0,30	0,55	3,95
0,15	0,25	0,60	4,24
0,15	0,20	0,65	4,53
0,15	0,15	0,70	4,82
0,15	0,10	0,75	5,11
0,15	0,05	0,80	5,41

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,20	0,70	0,10	1,42
0,20	0,65	0,15	1,71
0,20	0,60	0,20	2,00
0,20	0,55	0,25	2,29
0,20	0,50	0,30	2,58
0,20	0,45	0,35	2,87
0,20	0,40	0,40	3,16
0,20	0,35	0,45	3,44
0,20	0,30	0,50	3,73
0,20	0,25	0,55	4,01
0,20	0,20	0,60	4,29
0,20	0,15	0,65	4,57
0,20	0,10	0,70	4,85
0,20	0,05	0,75	5,13

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,25	0,70	0,05	1,16
0,25	0,65	0,10	1,46
0,25	0,60	0,15	1,76
0,25	0,55	0,20	2,06
0,25	0,50	0,25	2,35
0,25	0,45	0,30	2,65
0,25	0,40	0,35	2,93
0,25	0,35	0,40	3,22
0,25	0,30	0,45	3,50
0,25	0,25	0,50	3,77
0,25	0,20	0,55	4,05
0,25	0,15	0,60	4,32
0,25	0,10	0,65	4,58
0,25	0,05	0,70	4,85

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,30	0,65	0,05	1,19
0,30	0,60	0,10	1,50
0,30	0,55	0,15	1,81
0,30	0,50	0,20	2,11
0,30	0,45	0,25	2,41
0,30	0,40	0,30	2,70
0,30	0,35	0,35	2,98
0,30	0,30	0,40	3,26
0,30	0,25	0,45	3,53
0,30	0,20	0,50	3,80
0,30	0,15	0,55	4,06
0,30	0,10	0,60	4,32
0,30	0,05	0,65	4,57
0,30	0,65	0,05	1,19

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,35	0,60	0,05	1,22
0,35	0,55	0,10	1,54
0,35	0,50	0,15	1,85
0,35	0,45	0,20	2,15
0,35	0,40	0,25	2,44
0,35	0,35	0,30	2,73
0,35	0,30	0,35	3,01
0,35	0,25	0,40	3,28
0,35	0,20	0,45	3,55
0,35	0,15	0,50	3,80
0,35	0,10	0,55	4,05
0,35	0,05	0,60	4,29

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,40	0,55	0,05	1,24
0,40	0,50	0,10	1,57
0,40	0,45	0,15	1,88
0,40	0,40	0,20	2,18
0,40	0,35	0,25	2,47
0,40	0,30	0,30	2,75
0,40	0,25	0,35	3,03
0,40	0,20	0,40	3,29
0,40	0,15	0,45	3,54
0,40	0,10	0,50	3,79
0,40	0,05	0,55	4,02

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,45	0,50	0,05	1,27
0,45	0,45	0,10	1,59
0,45	0,40	0,15	1,90
0,45	0,35	0,20	2,20
0,45	0,30	0,25	2,49
0,45	0,25	0,30	2,76
0,45	0,20	0,35	3,03
0,45	0,15	0,40	3,28
0,45	0,10	0,45	3,52
0,45	0,05	0,50	3,74

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,50	0,45	0,05	1,29
0,50	0,40	0,10	1,61
0,50	0,35	0,15	1,92
0,50	0,30	0,20	2,21
0,50	0,25	0,25	2,49
0,50	0,20	0,30	2,76
0,50	0,15	0,35	3,01
0,50	0,10	0,40	3,25
0,50	0,05	0,45	3,47

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,55	0,40	0,05	1,30
0,55	0,35	0,10	1,62
0,55	0,30	0,15	1,93
0,55	0,25	0,20	2,21
0,55	0,20	0,25	2,48
0,55	0,15	0,30	2,74
0,55	0,10	0,35	2,98
0,55	0,05	0,40	3,20

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,60	0,35	0,05	1,32
0,60	0,30	0,10	1,63
0,60	0,25	0,15	1,93
0,60	0,20	0,20	2,21
0,60	0,15	0,25	2,47
0,60	0,10	0,30	2,71
0,60	0,05	0,35	2,93

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,65	0,30	0,05	1,33
0,65	0,25	0,10	1,64
0,65	0,20	0,15	1,92
0,65	0,15	0,20	2,19
0,65	0,10	0,25	2,43
0,65	0,05	0,30	2,66

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	0,25	0,05	1,34
0,70	0,20	0,10	1,63
0,70	0,15	0,15	1,91
0,70	0,10	0,20	2,16
0,70	0,05	0,25	2,39

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,75	0,20	0,05	1,34
0,75	0,15	0,10	1,63
0,75	0,10	0,15	1,89
0,75	0,05	0,20	2,13

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,80	0,15	0,05	1,34
0,80	0,10	0,10	1,61
0,80	0,05	0,15	1,86

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,85	0,10	0,05	1,34
0,85	0,05	0,10	1,60

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,90	0,05	0,05	1,33

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,90	0,05	0,05	1,33

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,05	0,90	5,97
0,10	0,05	0,85	5,69
0,15	0,05	0,80	5,41
0,20	0,05	0,75	5,13
0,25	0,05	0,70	4,85
0,30	0,05	0,65	4,57
0,35	0,05	0,60	4,29
0,40	0,05	0,55	4,02
0,45	0,05	0,50	3,74
0,50	0,05	0,45	3,47
0,55	0,05	0,40	3,20
0,60	0,05	0,35	2,93
0,65	0,05	0,30	2,66
0,70	0,05	0,25	2,39
0,75	0,05	0,20	2,13
0,80	0,05	0,15	1,86
0,85	0,05	0,10	1,60
0,90	0,05	0,05	1,33

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,20	0,10	0,70	4,85
0,25	0,10	0,65	4,58
0,30	0,10	0,60	4,32
0,35	0,10	0,55	4,05
0,40	0,10	0,50	3,79
0,45	0,10	0,45	3,52
0,50	0,10	0,40	3,25
0,55	0,10	0,35	2,98
0,60	0,10	0,30	2,71
0,65	0,10	0,25	2,43
0,70	0,10	0,20	2,16
0,75	0,10	0,15	1,89
0,80	0,10	0,10	1,61
0,85	0,10	0,05	1,34

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,15	0,80	5,31
0,10	0,15	0,75	5,07
0,15	0,15	0,70	4,82
0,20	0,15	0,65	4,57
0,25	0,15	0,60	4,32
0,30	0,15	0,55	4,06
0,35	0,15	0,50	3,80
0,40	0,15	0,45	3,54
0,45	0,15	0,40	3,28
0,50	0,15	0,35	3,01
0,55	0,15	0,30	2,74
0,60	0,15	0,25	2,47
0,65	0,15	0,20	2,19
0,70	0,15	0,15	1,91
0,75	0,15	0,10	1,63
0,80	0,15	0,05	1,34

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,10	0,20	0,70	4,76
0,15	0,20	0,65	4,53
0,20	0,20	0,60	4,29
0,25	0,20	0,55	4,05
0,30	0,20	0,50	3,80
0,35	0,20	0,45	3,55
0,40	0,20	0,40	3,29
0,45	0,20	0,35	3,03
0,50	0,20	0,30	2,76
0,55	0,20	0,25	2,48
0,60	0,20	0,20	2,21
0,65	0,20	0,15	1,92
0,70	0,20	0,10	1,63
0,75	0,20	0,05	1,34

Продолжение таблицы Г.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,25	0,70	4,67
0,10	0,25	0,65	4,46
0,15	0,25	0,60	4,24
0,20	0,25	0,55	4,01
0,25	0,25	0,50	3,77
0,30	0,25	0,45	3,53
0,35	0,25	0,40	3,28
0,40	0,25	0,35	3,03
0,45	0,25	0,30	2,76
0,50	0,25	0,25	2,49
0,55	0,25	0,20	2,21
0,60	0,25	0,15	1,93
0,65	0,25	0,10	1,63
0,70	0,25	0,05	1,33

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,10	0,30	0,60	4,16
0,15	0,30	0,55	3,95
0,20	0,30	0,50	3,73
0,25	0,30	0,45	3,50
0,30	0,30	0,40	3,26
0,35	0,30	0,35	3,01
0,40	0,30	0,30	2,75
0,45	0,30	0,25	2,49
0,50	0,30	0,20	2,21
0,55	0,30	0,15	1,93
0,60	0,30	0,10	1,63
0,65	0,30	0,05	1,33

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,35	0,60	4,05
0,10	0,35	0,55	3,86
0,15	0,35	0,50	3,66
0,20	0,35	0,45	3,44
0,25	0,35	0,40	3,22
0,30	0,35	0,35	2,98
0,35	0,35	0,30	2,73
0,40	0,35	0,25	2,47
0,45	0,35	0,20	2,20
0,50	0,35	0,15	1,92
0,55	0,35	0,10	1,62
0,60	0,35	0,05	1,32

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,40	0,55	3,75
0,10	0,40	0,50	3,56
0,15	0,40	0,45	3,37
0,20	0,40	0,40	3,16
0,25	0,40	0,35	2,93
0,30	0,40	0,30	2,70
0,35	0,40	0,25	2,44
0,40	0,40	0,20	2,18
0,45	0,40	0,15	1,90
0,50	0,40	0,10	1,61
0,55	0,40	0,05	1,30

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,45	0,50	3,45
0,10	0,45	0,45	3,27
0,15	0,45	0,40	3,08
0,20	0,45	0,35	2,87
0,25	0,45	0,30	2,65
0,30	0,45	0,25	2,41
0,35	0,45	0,20	2,15
0,40	0,45	0,15	1,88
0,45	0,45	0,10	1,59
0,50	0,45	0,05	1,29

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,50	0,45	3,15
0,10	0,50	0,40	2,98
0,15	0,50	0,35	2,79
0,20	0,50	0,30	2,58
0,25	0,50	0,25	2,35
0,30	0,50	0,20	2,11
0,35	0,50	0,15	1,85
0,40	0,50	0,10	1,57
0,45	0,50	0,05	1,27

Продолжение таблицы Г.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,55	0,40	2,87
0,10	0,55	0,35	2,70
0,15	0,55	0,30	2,50
0,20	0,55	0,25	2,29
0,25	0,55	0,20	2,06
0,30	0,55	0,15	1,81
0,35	0,55	0,10	1,54
0,40	0,55	0,05	1,24

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,60	0,35	2,58
0,10	0,60	0,30	2,41
0,15	0,60	0,25	2,22
0,20	0,60	0,20	2,00
0,25	0,60	0,15	1,76
0,30	0,60	0,10	1,50
0,35	0,60	0,05	1,22

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,65	0,30	2,31
0,10	0,65	0,25	2,13
0,15	0,65	0,20	1,93
0,20	0,65	0,15	1,71
0,25	0,65	0,10	1,46
0,30	0,65	0,05	1,19

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,70	0,25	2,03
0,10	0,70	0,20	1,85
0,15	0,70	0,15	1,65
0,20	0,70	0,10	1,42
0,25	0,70	0,05	1,16

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,75	0,20	1,77
0,10	0,75	0,15	1,58
0,15	0,75	0,10	1,36
0,20	0,75	0,05	1,12

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,80	0,15	1,50
0,10	0,80	0,10	1,31
0,15	0,80	0,05	1,08

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,85	0,10	1,25
0,10	0,85	0,05	1,04

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,90	0,05	0,99

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,90	0,05	0,05	1,33
0,85	0,10	0,05	1,34
0,80	0,15	0,05	1,34
0,75	0,20	0,05	1,34
0,70	0,25	0,05	1,34
0,65	0,30	0,05	1,33
0,60	0,35	0,05	1,32
0,55	0,40	0,05	1,30
0,50	0,45	0,05	1,29
0,45	0,50	0,05	1,27
0,40	0,55	0,05	1,24
0,35	0,60	0,05	1,22
0,30	0,65	0,05	1,19
0,25	0,70	0,05	1,16
0,20	0,75	0,05	1,12
0,15	0,80	0,05	1,08
0,10	0,85	0,05	1,04
0,05	0,90	0,05	0,99

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	0,20	0,10	1,63
0,65	0,25	0,10	1,64
0,60	0,30	0,10	1,63
0,55	0,35	0,10	1,62
0,50	0,40	0,10	1,61
0,45	0,45	0,10	1,59
0,40	0,50	0,10	1,57
0,35	0,55	0,10	1,54
0,30	0,60	0,10	1,50
0,25	0,65	0,10	1,46
0,20	0,70	0,10	1,42
0,15	0,75	0,10	1,36
0,10	0,80	0,10	1,31
0,05	0,85	0,10	1,25

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,80	0,05	0,15	1,86
0,75	0,10	0,15	1,89
0,70	0,15	0,15	1,91
0,65	0,20	0,15	1,92
0,60	0,25	0,15	1,93
0,55	0,30	0,15	1,93
0,50	0,35	0,15	1,92
0,45	0,40	0,15	1,90
0,40	0,45	0,15	1,88
0,35	0,50	0,15	1,85
0,30	0,55	0,15	1,81
0,25	0,60	0,15	1,76
0,20	0,65	0,15	1,71
0,15	0,70	0,15	1,65
0,10	0,75	0,15	1,58
0,05	0,80	0,15	1,50

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	0,10	0,20	2,16
0,65	0,15	0,20	2,19
0,60	0,20	0,20	2,21
0,55	0,25	0,20	2,21
0,50	0,30	0,20	2,21
0,45	0,35	0,20	2,20
0,40	0,40	0,20	2,18
0,35	0,45	0,20	2,15
0,30	0,50	0,20	2,11
0,25	0,55	0,20	2,06
0,20	0,60	0,20	2,00
0,15	0,65	0,20	1,93
0,10	0,70	0,20	1,85
0,05	0,75	0,20	1,77

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	0,05	0,25	2,39
0,65	0,10	0,25	2,43
0,60	0,15	0,25	2,47
0,55	0,20	0,25	2,48
0,50	0,25	0,25	2,49
0,45	0,30	0,25	2,49
0,40	0,35	0,25	2,47
0,35	0,40	0,25	2,44
0,30	0,45	0,25	2,41
0,25	0,50	0,25	2,35
0,20	0,55	0,25	2,29
0,15	0,60	0,25	2,22
0,10	0,65	0,25	2,13
0,05	0,70	0,25	2,03

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,65	0,05	0,30	2,66
0,60	0,10	0,30	2,71
0,55	0,15	0,30	2,74
0,50	0,20	0,30	2,76
0,45	0,25	0,30	2,76
0,40	0,30	0,30	2,75
0,35	0,35	0,30	2,73
0,30	0,40	0,30	2,70
0,25	0,45	0,30	2,65
0,20	0,50	0,30	2,58
0,15	0,55	0,30	2,50
0,10	0,60	0,30	2,41
0,05	0,65	0,30	2,31

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,60	0,05	0,35	2,93
0,55	0,10	0,35	2,98
0,50	0,15	0,35	3,01
0,45	0,20	0,35	3,03
0,40	0,25	0,35	3,03
0,35	0,30	0,35	3,01
0,30	0,35	0,35	2,98
0,25	0,40	0,35	2,93
0,20	0,45	0,35	2,87
0,15	0,50	0,35	2,79
0,10	0,55	0,35	2,70
0,05	0,60	0,35	2,58

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,55	0,05	0,40	3,20
0,50	0,10	0,40	3,25
0,45	0,15	0,40	3,28
0,40	0,20	0,40	3,29
0,35	0,25	0,40	3,28
0,30	0,30	0,40	3,26
0,25	0,35	0,40	3,22
0,20	0,40	0,40	3,16
0,15	0,45	0,40	3,08
0,10	0,50	0,40	2,98
0,05	0,55	0,40	2,87

Продолжение таблицы Г.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,50	0,05	0,45	3,47
0,45	0,10	0,45	3,52
0,40	0,15	0,45	3,54
0,35	0,20	0,45	3,55
0,30	0,25	0,45	3,53
0,25	0,30	0,45	3,50
0,20	0,35	0,45	3,44
0,15	0,40	0,45	3,37
0,10	0,45	0,45	3,27
0,05	0,50	0,45	3,15

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,45	0,05	0,50	3,74
0,40	0,10	0,50	3,79
0,35	0,15	0,50	3,80
0,30	0,20	0,50	3,80
0,25	0,25	0,50	3,77
0,20	0,30	0,50	3,73
0,15	0,35	0,50	3,66
0,10	0,40	0,50	3,56
0,05	0,45	0,50	3,45

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,40	0,05	0,55	4,02
0,35	0,10	0,55	4,05
0,30	0,15	0,55	4,06
0,25	0,20	0,55	4,05
0,20	0,25	0,55	4,01
0,15	0,30	0,55	3,95
0,10	0,35	0,55	3,86
0,05	0,40	0,55	3,75

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,35	0,05	0,60	4,29
0,30	0,10	0,60	4,32
0,25	0,15	0,60	4,32
0,20	0,20	0,60	4,29
0,15	0,25	0,60	4,24
0,10	0,30	0,60	4,16
0,05	0,35	0,60	4,05

Продолжение таблицы Г.1			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,30	0,05	0,65	4,57
0,25	0,10	0,65	4,58
0,20	0,15	0,65	4,57
0,15	0,20	0,65	4,53
0,10	0,25	0,65	4,46
0,05	0,30	0,65	4,36

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,25	0,05	0,70	4,85
0,20	0,10	0,70	4,85
0,15	0,15	0,70	4,82
0,10	0,20	0,70	4,76
0,05	0,25	0,70	4,67

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,20	0,05	0,75	5,13
0,15	0,10	0,75	5,11
0,10	0,15	0,75	5,07
0,05	0,20	0,75	4,99

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,15	0,05	0,80	5,41
0,10	0,10	0,80	5,38
0,05	0,15	0,80	5,31

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,10	0,05	0,85	5,69
0,05	0,10	0,85	5,64

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,05	0,05	0,90	5,97

