

для зразка № 2

$$S_{num} = n_{H_2O} S_0 = \frac{m_{H_2O}}{18} \times \frac{N_0}{m_0} S_0 = \frac{11 \times 10^{-3}}{18} \times \frac{6,023 \times 10^{23}}{0.500} \times 0.21 \times 10^{-18} = 154,5 \text{ м}^2 / \text{г},$$

де  $S_0$  – площа, яка припадає на одну хемосорбовану молекулу води ( $S_0 = 0,21 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{молекулу}$ );  $N_0$  – число Авогадро;  $n_{H_2O}$  – кількість хемосорбованих молекул води;  $m_0$  – маса зразка клиноптилоліту.

Зразок № 2 характеризується більшим ступенем подрібненості, а отже, більш розвиненою площею міжфазної поверхні, а також за даними термогравіметричного аналізу характеризується більшою сорбційною ємністю.

Отже, досліджувані сорбенти відзначаються достатньою термічною стійкістю. Це дає змогу використовувати їх як наповнювачі колонок, які працюють у широкому діапазоні температур і можуть використовуватись як адсорбенти-концентратори для вилучення з розчинів забрудників (зокрема, барвників) і їх кількісного аналізу.

**Висновки.** Термоліз зразків подрібненого цеоліту з різним ступенем подрібненості відбувається за подібним механізмом впродовж чотирьох стадій. Зразок цеоліту з меншим діаметром зерна характеризується нижчою термічною стійкістю. Для нього втрата кристалічності структури зміщена в область нижчих температур. Зразок з вищою дисперсністю характеризується більш розвинутою площею міжфазної поверхні та відповідно вищою адсорбційною здатністю.

1. Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М., 1987. 2. Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филазова. Природные цеолиты. – М., 1985. 3. Василечко В., Лебединець Л., Кузьма Ю., Закардонський В. Адсорбція кадмію на Закарпатському морденті / Вісник Львівського Національного університету імені Івана Франка. Серія хімічна. – 2000. – Вип. 39. – С. 222–230. 4. Закардонський В., Василечко В., Стащук П., Грищук Г. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / Вісник Львівського Національного університету імені Івана Франка. Серія хімічна. – 2004. – Вип. 44. – С. 247–256. 5. Уендладт У.У. Термические методы анализа. – М., 1978.

УДК 620.92

П.Є. Яковчук, В.Ф. Штанько, С.В. Шибанов, Р.А. Солтисік  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра охорони праці

## ЕКОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА МІКРОТЕЦ

© Яковчук П.Є., Штанько В.Ф., Шибанов С.В., Солтисік Р.А., 2006

Проаналізовано екологічну безпеку роботи двигунів внутрішнього згорання в мікроТЕЦ. Показано, що головними чинниками екологічного навантаження є відпрацьовані гази та шум. Основними способами зниження токсичності відпрацьованих газів є правильний вибір двигунів, їх правильне регулювання та стабільна, без різких змін режимів, робота. Очищення відпрацьованих газів пов'язано зі знешкодженням оксидів нітрогену, сульфуру(II), карбону(II) та поліциклічних вуглеводнів.

Ecological safety of work of combustion engines is analysed, in microTEC. It is shown that exhausts gases and noise are the main factors of the ecological loading. The correct choice of engines is the basic methods of decline of toxicness of exhausts gases, their correct adjusting and stable, without the sharp changes of the modes, work. Cleaning of exhausts gases of with rendering harmless of oxides of nitrogen's, sulfur(II), to carbon(II) and of polycyclic hydrocarbons.

**Постановка проблеми.** Сьогодні людство знає та використовує багато джерел енергії. Це – ядерна енергія, енергія органічного палива, гідроенергія, енергія Сонця, енергія вітру.

Останнім часом багато уваги приділено відновлювальним енергетичним носіям органічного походження з рослинної сировини.

Відомо, що процес окиснення органічних речовин перебігає з виділенням тепла, тобто окиснення є типовою екзотермічною ланцюговою реакцією. Енергія, що виділяється в результаті перебігу таких реакцій, використовується для отримання тепла та електроенергії, і на цьому ґрунтується значна частина сучасної енергетики. Одним із способів перетворення енергії хімічних реакцій в теплову та електричну є використання двигунів внутрішнього згорання в мікроТЕЦ.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Під час використання мікроТЕЦ як джерела енергії екологічне навантаження на довкілля значно зменшується за рахунок зменшення шкідливих викидів в атмосферу – зменшення теплового забруднення, відсутності стічних вод та зменшення ризику великих викидів забруднень у разі аварійних ситуацій. Тому особливо перспективним з точки зору екологічної безпеки є використання мікроТЕЦ в густонаселених районах проживання людей та поблизу великих міст [1, 2].

**Мета та задачі досліджень.** Питання екологічної безпеки під час експлуатації мікроТЕЦ включають, власне, екологічну безпеку експлуатації мікроТЕЦ у звичайному режимі та передбачування можливих аварійних ситуацій за рахунок виконання умов та правил техніки безпеки. Екологічна безпека експлуатації мікроТЕЦ у звичайному режимі має дві складові: відпрацьовані гази та шум, що виникають під час роботи двигунів внутрішнього згорання. Відпрацьовані гази – це багатокomпонентна гетерогенна система, яка містить багато шкідливих речовин: оксиди карбону та нітрогену, поліциклічні вуглеводні, сажу тощо, вміст яких в повітрі населених пунктів регламентується відповідними нормативними документами.

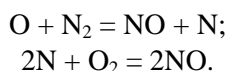
**Результати досліджень.** Питання екологічної безпеки роботи мікроТЕЦ переважно залежить від характеристик енергоносіїв, які використовуються, та властивостей продуктів окиснення, тобто відпрацьованих газів. У зв'язку з тим, що основними енергоносіями з найвищим рівнем екологічної безпеки зараз є вуглеводні, то потрібно знати їх кількісну та якісну характеристики для правильної та екологічно безпечної експлуатації мікроТЕЦ.

Основними компонентами природних газів є аліфатичні вуглеводні Сі-С<sub>5</sub> [1]. Якщо в роботі мікроТЕЦ використовується тільки природний газ, то в ньому практично немає екологічно небезпечних речовин; адже ні оксид карбону, ні нітроген, який, як відомо, становить основну частку повітря, не є самостійним джерелом шкідливих викидів. Тільки деякі гази з газоконденсатних родовищ та попутні нафтові гази є екологічно небезпечними.

У полум'ї під час спалювання нітрогенвмісних палив утворюються оксиди нітрогену, які є екологічно шкідливими [2]. Вихід оксиду нітрогену залежить від максимальної температури горіння, концентрації нітрогену і кисню та не залежить від хімічної природи палива, яке бере участь в реакції (не враховуючи нітроген, що міститься у паливі), та розраховується за рівнянням

$$\text{NO}_{\text{ривн.}} = 4,6e^{\frac{21500}{RT}} \sqrt{N_2 \cdot O_2}.$$

Оксиди нітрогену з повітрям утворюються за таким механізмом:



Лімітуючою є перша реакція, швидкість якої залежить від концентрації атомарного кисню. Згідно з наведеним рівнянням кількість оксиду нітрогену (II) під час згорання палива збільшується зі збільшенням температури.

У зв'язку з тим, що до складу енергоносіїв входить сульфур у вигляді різних сполук, під час згорання утворюються оксид сульфуру SO<sub>2</sub> та сірководень H<sub>2</sub>S. Згідно з характеристикою енергоносіїв оксиди сірки можуть утворюватися в значних кількостях під час спалювання мазутів та зріджених газів. За використання природного газу та дизельного палива оксид сірки відсутній у відпрацьованих газах або його кількість є незначною. Оксид сульфуру та сірководень за своїми токсикологічними характеристиками відносяться до шкідливих речовин.

У правильно відрегульованих дизельних двигунах, які працюють на дизельному паливі, кількість шкідливих компонентів може сягати величин, наведених у [4] та у таблиці.

### Кількість шкідливих компонентів та їх концентрація

Шкідливий компонент	Концентрація, %
Оксиди азоту	0.35
Оксид вуглецю (II)	0.2
Вуглеводні	0.04
Оксид сірки	0.04
Сажа	0.3

Проблема зниження токсичності та димності відпрацьованих газів ускладнена тим, що необхідно зменшувати викид в атмосферу декількох різних токсичних продуктів.

Згідно з аналізом роботи дизельних двигунів та вмістом відпрацьованих газів, які утворюються при цьому, бачимо, що, з одного боку, підвищення температури та збільшення вмісту кисню призводить до зменшення кількості CO у відпрацьованих газах, а з другого, – це призводить до збільшення вмісту оксидів нітрогену. Причому деякі методи, які зменшують викиди продуктів неповного згорання вуглецю, пов'язані з інтенсифікацією процесів горіння. Так, наприклад, температура процесу горіння абсолютно протилежно впливає на кількість токсичних продуктів у відпрацьованих газах. Збільшення температури призводить до зменшення продуктів неповного згорання вуглеводнів, але в той самий час збільшується кількість оксидів азоту. Очевидно, що в цьому випадку для зменшення токсичності відпрацьованих природних газів потрібно підбирати оптимальний температурний режим або використовувати принципово інші методи зменшення токсичності відпрацьованих газів.

Відомо декілька способів зменшення димності та токсичності дизелів. Питання про вибір найкращого методу вирішується залежно від конкретних умов.

За першим методом відбувається зниження димності відпрацьованих газів та вмісту оксиду вуглецю, вуглеводнів, сажі, альдегідів, тобто продуктів неповного окиснення. При цьому покращується потужність та економічні показники роботи двигунів. Однак, як вже було сказано, це призводить до збільшення концентрації оксидів нітрогену. Зниження ступеня стиснення, зменшення кута випередження впорскування палива або дроселювання повітря під час впуску приведе до зменшення концентрації оксидів нітрогену, але при цьому погіршаться індикаторні показники.

Токсичність відпрацьованих газів дизельних установок багато в чому залежить від конструкційних та експлуатаційних чинників. Впливаючи на ці чинники, можна значно покращити екологічні показники роботи двигунів.

Спосіб утворення горючих сумішей дуже впливає на токсичність відпрацьованих газів. У дизелях з розділеними камерами згорання утворюється менша кількість оксидів азоту, ніж в дизелі з камерою згорання в поршні. Крім того, в дизелях з розділеною камерою згорання утворюється менше продуктів неповного згорання та зменшується димність.

Ступінь стиснення впливає на токсичність відпрацьованих газів насамперед через зміну температури заряду. Збільшення температури призводить до покращання утворення паливної суміші, особливо за малих навантажень та частот обертання вала, тому зменшується кількість CO та вуглеводнів у відпрацьованих газах. Для зменшення утворення оксидів нітрогену у відповідний спосіб підбирають відношення інтенсивності вихрового руху заряду та параметрів впорскування палива.

Подача палива впливає на склад відпрацьованих газів за рахунок збільшення тиску впорскування за заданого діаметра соплових отворів розпилювача, що дає змогу пізніше починати впорскування, залишаючи незмінним його кінець, в результаті чого зменшується викид оксидів азоту та димність відпрацьованих газів.

Кут випередження впорскування значно впливає на техніко-економічні показники роботи дизельних двигунів та на кількість оксидів азоту у відпрацьованих газах. За різних режимів роботи дизельних двигунів кут випередження впорскування палива має свої оптимальні значення. Останнім часом з розвитком мікропроцесорної техніки та в зв'язку з актуальністю питання надійності і токсичності викидів дизельних двигунів стало можливим створення мікропроцесорних систем, які за заданим алгоритмом оптимізують кут випередження впорскування палива.

Режим роботи двигунів дуже впливає на склад компонентів відпрацьованих газів. За збільшення навантаження дизеля утворення паливних сумішей погіршується, також погіршується і згоряння. При цьому різко збільшуються викиди CO та димність відпрацьованих газів. Вплив температурного чинника на утворення оксидів нітрогену є вирішальним на ділянці малих та середніх навантажень. Тільки у разі великих циклових подач палива вихід NO зменшується внаслідок утворення в камері згоряння значних об'ємів, де кисню практично немає.

Збільшення частоти обертання до  $2000 \text{ хв}^{-1}$  приводить до зменшення димності внаслідок покращання утворення паливних сумішей, за збільшення кількості обертів вище  $2000 \text{ хв}^{-1}$  димність дещо збільшується. На кількість утворення оксидів азоту, CO та вуглеводнів частота обертання впливає слабо.

У дизелях з камерою згоряння в поршні димність відпрацьованих газів на низьких швидкісних режимах збільшується у 1,5–2 рази порівняно з номінальним режимом. Це пояснюється тим, що за зменшення частоти обертання погіршується змішування палива з повітрям, і сажа, що утворюється в зонах камери зі збагаченою сумішшю, потрапляє в зони з надлишком кисню надто пізно і не встигає окислюватися.

Для зменшення токсичності відпрацьованих газів дизеля необхідно зменшувати тривалість затримки запалювання і у цей період впорскувати основну частину палива, домагаючись того, щоб згоряння відбувалось протягом другої фази з невеликою швидкістю, а в завершальних фазах – з найбільш можливою інтенсивністю.

Щоб зменшити виділення основних токсичних речовин відпрацьованих газів, можна використовувати розшарування сумішей, в яких на першій стадії процес згоряння перебігає в зоні збагаченої суміші, а на другій стадії – в зоні збідненої суміші. Переважно цей метод використовують для карбюраторних двигунів внутрішнього згоряння, але також є варіант двокамерного дизеля, який працює за вказаним принципом і це приводить до зменшення токсичності відпрацьованих газів [3, 4].

Для зменшення викидів оксидів азоту широко використовується рециркуляція відпрацьованих газів. При цьому частина відпрацьованих газів з системи випуску скеровується у вхідний трубопровід. Оксид азоту (II), що міститься у відпрацьованих газах, сприяє скороченню періоду затримки запалювання. Зменшення концентрації оксидів азоту відбувається під дією двох чинників: зменшення концентрації кисню в зоні горіння та відповідним зменшенням температури. Рециркуляція відпрацьованих газів є дієвим способом зниження концентрації NO. Рециркуляція 10 % відпрацьованих газів зменшує виділення оксидів нітрогену приблизно у два рази. Спеціальні дослідження показали, що перепуск частини відпрацьованих газів до впускної системи не тільки зменшує вміст NO, але й істотно зменшує зношування поршневих кілець. Рециркуляція відпрацьованих газів найефективніша у режимі малих та середніх навантажень, причому її ефективність у дизелях з камерою згоряння в поршні вища, ніж в дизелях з розділеними камерами. За великих навантажень рециркуляція відпрацьованих газів зменшує ККД (збільшує витрати палива) та збільшує виділення CO. Також слід зазначити, що рециркуляція приводить до істотного збільшення димності (сажі, поліциклічних вуглеводнів), а також продуктів неповного згоряння палива (вуглеводнів та альдегідів). Основною причиною негативних наслідків рециркуляції відпрацьованих газів є зменшення кількості окисника в зоні горіння та зменшення температури в циліндрах двигуна.

Рециркуляція відпрацьованих газів з метою зменшення викидів оксиду нітрогену використовується під час спалювання природного газу. У цьому випадку також зменшується температура горіння та парціальний тиск кисню. За ступеня рециркуляції, який дорівнює 23 %, викиди оксидів нітрогену зменшуються приблизно в 1,8 рази.

У роботі проведено аналіз впливу відпрацьованих газів малих електростанцій поршневого типу на довкілля. Показано, що вміст шкідливих речовин у відпрацьованих газах залежить від типу палива і параметрів самого поршневого двигуна. Найважливішими тут є, власне, конструкція камери спалювання, способи утворення горючої суміші та електронні системи регулювання режиму роботи.

**Висновки.** В роботі показано, що застосування мініелектростанцій є екологічно і економічно доцільним. Токсичність відпрацьованих газів залежить насамперед від типу первинного двигуна та

від якості пального. За рахунок електронного регулювання кута запалювання двигуна досягається зменшення токсичності газів.

1. *Справочник по газоснабжению и использованию газа.* – Л., 1990. 2. *Fenimore C.P. Formation of nitric oxide from elemental nitrogen in ethylene flames.* – *Combustion and flame*, 1972. – Vol. 19 – P. 289–296. 3. *Хачинян Н.С., Морозов В.А., Лукашин В.Н. Двигатели внутреннего сгорания.* – М., 1985. 4. *Звонов В.А., Занграев Л.С. Камера сгорания малотоксичного дизеля.* – М., 1976.

УДК 615.012.014

**В.В. Дячок**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

## **ДИФУЗІЙНА РІВНОВАГА ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ**

© Дячок В.В., 2006

**Вивчено умови досягнення рівноваги при екстрагуванні рослинної сировини з врахуванням її внутрішньої будови – клітинного і міжклітинного середовища, хімічної будови біологічно активних сполук, які вилучаються, та природи екстрагенту.**

**Equilibrium of biological-active-compounds extraction from the plants materials has been investigated, also it was taken into consideration inside structure – cells or intercellular area, chemical structure and nature extracting agent/**

**Постановка проблеми.** Рослинна сировина містить комплекс різноманітних за хімічною будовою та фізіологічною дією біологічно-активних речовин (БАР) у збалансованому та гармонійному поєднанні, що уможливило оптимально впливати на усі сторони життєдіяльності людини, під час їх застосування в харчовій, хіміко-фармацевтичній, косметико-парфумерній, хімічній галузях промисловості. Продукти екстрагування часто виступають напівпродуктами, а інколи і кінцевими продуктами виробництва у вищенаведених галузях промисловості. Це означає, що проблеми екстракції із твердих матеріалів і надалі залишатимуться актуальними. Крім того, виробництво БАР в такий спосіб не спричиняє негативного впливу на довкілля, а технології їх одержання можна вважати екологічно безпечними.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В літературі міститься багато матеріалів, що вивчають кінетику перебігу екстракційного процесу, математичне моделювання закономірностей процесу екстрагування і мало приділено уваги вивченню умов досягнення рівноваги.

**Мета роботи** – спроба систематизувати експериментальний матеріал з вивчення умов досягнення рівноваги при екстрагуванні рослинної сировини у найзагальніші математичні залежності, враховуючи внутрішню структуру різних морфологічних органів, хімічну будову БАР, які вилучаються, і природу екстрагенту.

Умови рівноваги вивчали в апараті з мішалкою. Для цього в колбу завантажували подрібнену рослинну сировину, заливали екстрагент, і під час перемішування витримували до досягнення рівноваги. Час досягнення рівноваги визначали експериментально. Після досягнення рівноваги екстракт фільтрували через сухий фільтр. Фільтрат підлягав аналізу та ідентифікації продуктів екстрагування. Залишену на фільтрі рослинну сировину підсушували фільтрувальним папером, зважували і за приростом маси визначали масу утриманого екстракту. За допомогою аерометра визначали густину злитого екстракту. За відомими значеннями маси та густини визначали об'єм утриманого екстракту –  $V$ , за відомою формулою –  $V = m/\rho$ , де  $m$  – маса утриманого екстракту;  $\rho$  – густина екстракту.