

7. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А. Влияние сильных электролитов на водные растворы Na-солей нативных и сульфированных гуматов натрия // Коллоид. журн., 2001. — Т. 63. — № 5. — С. 706–710.
8. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. О конформационной изменчивости гуминовых кислот. // Химия твердого топлива, 1987. — № 3. — С. 34–37.
9. Ребачук М.Н., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. О молекулярных весах гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 1972. — № 2. — С. 10–17.
10. Файнерман В.Б., Миллер Р. Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость-газ: теория и эксперимент // Коллоид. журн., 2005. — Т. 67. — № 4. — С. 437–449.
11. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H., Miller R. Description of the adsorption behaviour of proteins at water/ fluid interfaces in the framework of a two-dimensional solution model // Advances in Colloid and Interface Science, 2003. — V. 106. — P. 237–259.
12. Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V., Krägel J., Grigoriev D.O., Kazakov V.N., Sinyachenko O.V. Dynamics of protein and mixed protein / surfactant adsorption layers at the water/fluid interface // Advances in Colloid and Interface Science, 2000. — V. 86. — P. 39–82.
13. Miller R., Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Leser M.E., Michel M. Dynamic surface tension and adsorption kinetics of  $\beta$ -casein at the solution/air interface // Langmuir, 2004. — V. 20. — P. 771–777.
14. Miller R., Aksenenko E.V., Fainerman V.B., Pison U. Kinetics of adsorption of globular proteins at liquid/fluid interfaces // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. — V. 183-185. — P. 381–390.
15. Файнерман В.Б. Кинетика формирования адсорбционных слоев на границе раздела раствор–воздух // Успехи химии, 1985. — Т.54. — № 10. — С. 1613–1631.
16. Файнерман В.Б. К природе адсорбционного барьера на границе раздела вода–воздух // Журн. физ. Химии, 1990. — Т. 64. — № 6. — С. 1611–1617.
17. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. — М.: Химия, 1977. — 440 с.

© Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И., 2009

Рецензенты д.х.н., профессор ИнФОРУ НАНУ Файнерман В.Б.,  
д.х.н., профессор ДонНТУ Высоцкий Ю.Б.

УДК 662.741

**Третьяков П.В., Парфенюк А.С., Алексеева О.Е. (ДонНТУ), Власов Г.А., Кауфман С.И. (ОАО «Авдеевский коксохимический завод»)**

### **ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ РАЗВИТИЯ ТРЕЩИН В ПРОСТЕНКАХ КОКСОВЫХ ПЕЧЕЙ — ВАЖНЫЙ ФАКТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА КОКСОХИМИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ**

*Рассмотрена методика корректирования периодичности проведения ремонтно-восстановительных работ огнеупорной кладки обогревательных простенок коксовых печей с целью снижения скорости развития дефектов, предотвращения появления сквозных дефектов и выброса сырого коксового газа в атмосферу при производстве кокса.*

Коксохимические заводы Украины создают большую техногенную нагрузку на состояние окружающей среды. Эта проблема особенно острая для густонаселенного Донбасса и Приднепровье из-за высокой концентрации заводов не только вблизи, но и в черте крупных городов: Донецка, Авдеевки, Макеевки, Мариуполя, Алчевска, Днепропетровска, Кривого Рога, Запорожья и др. Основным источником вредных газопылевых выбросов на коксохимических предприятиях являются батареи коксовых печей. Коксохимия Украины включает 14 предприятий, имеющих в своем составе около 60 действующих

коксовых батарей. Срок службы более половины агрегатов превышает проектные нормативы, составляющие для большинства коксовых батарей 25 лет. Средний срок службы печного фонда составляет около 28 лет в Украине и 25 лет в России [2]. Вероятность нанесения и тяжесть ущерба окружающей среде в результате аварий и несанкционированных выбросов в атмосферу вредных веществ увеличивается с возрастом батарей.

Сложность соблюдения нормативов по выбросам в коксовых цехах в основном обусловлена снижением технического состояния огнеупорной кладки обогревательных простенков коксовых печей. В процессе эксплуатации коксовых печей огнеупорная кладка обогревательных простенков воспринимает термические, механические и химические разрушающие воздействия, что приводит к возникновению дефектов и разрушений кладки [3, 4]. В результате этого нарушается гидравлический и тепловой режим отдельных печей и батареи; возникают вредные газовые выбросы в атмосферу через систему отопления коксовой батареи (оксиды серы и азота, сероводороды, углеводороды, бенз(а)пирен и др.); снижается качество кокса; повышаются затраты на ремонты кладки, и в итоге наступает вывод камер коксования из эксплуатации и сокращается срока службы батарей.

Механизм утечки газообразных продуктов коксования и продуктов сгорания обратного коксового газа через систему отопления коксовых батарей схематически отображен на рисунке 1 и представляется следующим образом. В результате разности давлений между отопительным каналом  $P_2$  и камерой коксования  $P_1$  происходит фильтрация прямого коксового газа через огнеупорный материал кладки и материальных швов, а также через сквозные дефекты (3) в отопительные каналы (2). Далее через косые ходы газ поступает в зону регенераторов и затем через подовые каналы, борова и трубу отвода продуктов сгорания отопительного газа попадает в атмосферу.

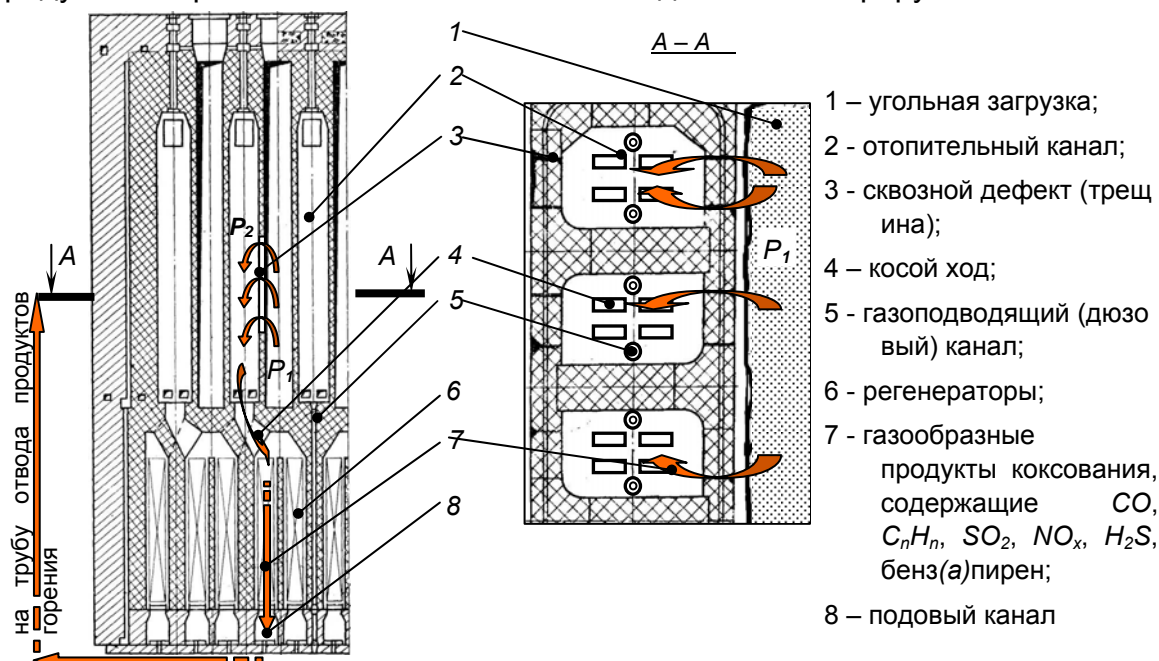


Рис. 1. Схема утечки газообразных продуктов коксования через сквозные дефекты в кладке простенков

Процесс разрушения огнеупорной кладки камерных печей и нарушения ее герметичности в разные моменты времени протекает с различной интенсивностью. Виды дефектов, их плотность по зонам кладки простенка не одинакова. Изучение поведения конструкционных материалов в процессе

эксплуатации, выявление причин, общих закономерностей появления дефектов, их развития, будет влиять на организацию текущих ремонтов, предупреждение появления критического состояния кладки и сквозных дефектов, технические решения, принимаемые для устранения дефектов.

В результате анализа информации по периодическим осмотрам состояния кладки коксовых батарей различной производительности Авдеевского, Донецкого, Криворожского коксохимических заводов выявлены характеристики и последовательность возникновения дефектов, закономерности развития трещин, сколов, раковин и сквозных дефектов [5], даны количественные оценки протекающих процессов разрушения. Проведенный анализ данных позволил выявить закономерности изменения усредненных значений параметров дефектов в процессе эксплуатации [6] и обосновать значения критических размеров дефектов, при достижении которых необходимо их устранение.

Как правило, техническое состояние огнеупорной футеровки контролируется в процессе эксплуатации периодическими осмотрами и поддерживается на требуемом уровне посредством ремонтов: горячих (без отключения агрегата от обогрева) и холодных (с отключением от обогрева и выводом агрегата из эксплуатации для полной либо частичной перекладки футеровки). Проведение ремонтов приводит к обрыву процесса накопления повреждений, и переводу дефекта в первоначальное состояние, либо состоянию поврежденности  $j$ , в зависимости от объема восстановительных работ и вида ремонта. Используя вероятностную модель, отражающую развитие дефектов [7, 8], приведенные моменты и вероятностный характер протекающих процессов для обоснования периодичности проведения восстановительных работ учтены вероятностью  $m_j$  того, что дефект обнаружен и устранен в состоянии  $j$ , а также вероятностью нахождения объекта в состоянии  $j$  после  $i$ -го осмотра и ремонта. Таким образом, доля дефектов, подлежащих ремонту и фактически ремонтируемых:

$$p_r(\tau_i) = \sum_j p_{\tau_i}(j) \text{ и } p_r^{(i)} = \sum_j m_j^{(i)} p_{\tau_i}(j),$$

где  $Z$  — критическое состояние объекта (состояние отказа);  $m_j p_{\tau_i}(j)$  — вероятность того, что дефект выявлен в состоянии  $j$ .

Для того, чтобы возобновить воспроизведение процесса роста дефектов после проведения осмотра и восстановления в момент времени  $t_i$  необходимо иметь начальное распределение вероятностей  $p_0^{(i)}$ , которое для определенного состояния будет иметь вид:

$$p_0^{(i)}(j) = \begin{cases} p_{\tau_i}(j) + x_j^{(i)} \cdot p_r^{(i)}, & j = 1, \dots, k-1 \\ (1 - m_j^{(i)}) \cdot p_{\tau_i}(j) + m_j^{(i)} \cdot p_r^{(i)}, & j = k, \dots, Z \end{cases} \quad (1)$$

После контроля в момент времени  $t_i$  процесс разрушения возобновляется с начальным распределением вероятности нахождения дефекта в определенном состоянии  $p_0^{(i)}$  [8]:

$$p_\tau = p_0^{(i)} P^{\tau - \tau_i}, \quad \tau \geq \tau_i \quad (2)$$

где  $P^{\tau-\tau_i}$  — матрица переходных вероятностей между состояниями.

Периоды осмотров и ремонта  $\tau_i$  должны быть такими, при которых значения интегральной функции распределения времени достижения дефектом критических размеров  $F_w(\tau_i; Z)$  не превосходят нормированного значения.

Используя результаты моделирования процесса развития трещин в огнеупорной кладке коксовых батарей [9], было выполнено воспроизведение процесса развития-устранения трещин в огнеупорной кладке для случаев определения периодичности проведения ремонтов. В первом случае руководствовались техническим регламентом эксплуатации коксовых батарей, по которому производятся осмотры кладки с периодом в шесть месяцев, во втором случае для обеспечения надежности и безопасности камерных печей нормировали величину интегральной функции распределения времени достижения критической трещиной длины на уровне 0,005.

Установлено, что восстановление трещины методами горячих ремонтов эффективно производить при длине 1,4 метра [6], что соответствует состоянию дефекта  $j = 648$  — состоянию, полученному при оценке параметров модели [9]. Интегральная функция распределения  $F_f$  времени достижения длины трещины  $l = 1,8$  метра ( $j = 670$ ) для кладки находим из выражения (2).

Вероятность  $p_r(\tau)$  того, что дефект требует устранения:

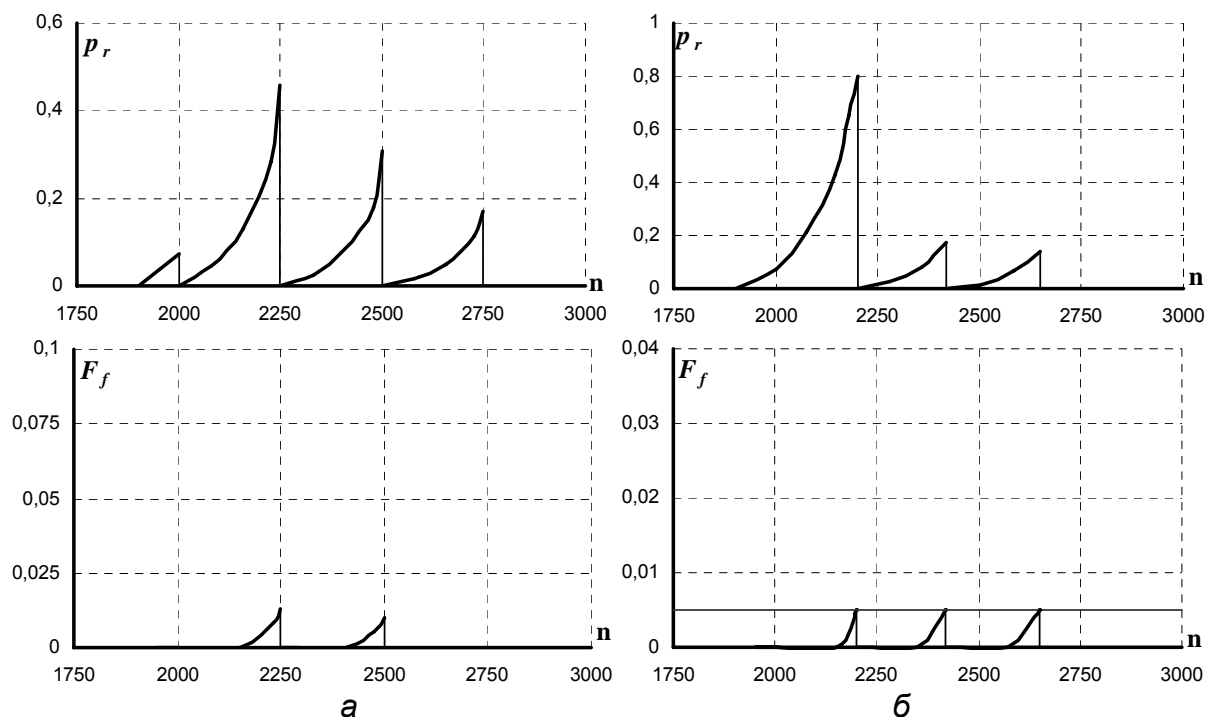
$$p_r(\tau) = \sum_{j=648}^{670} p_\tau(j). \quad (3)$$

В соответствии с тем, что осмотры состояния кладки осуществляются с периодом в шесть месяцев, моменты осмотров принятые для расчетов составили  $\tau_1 = 2000$ ;  $\tau_2 = 2250$ ;  $\tau_3 = 2500$ ;  $\tau_4 = 2750$ . Доля трещин, которая подлежит устранению в момент времени  $\tau_1 = 2000$ :

$$p_r^{(1)} = \sum_{j=648}^{670} m_j \cdot p_{\tau_1}(j). \quad (4)$$

Процесс роста трещин возобновляется в момент  $\tau_1$ , после проведения восстановительных работ, с распределением повреждений соответствующим выражению 1. Тогда:  $p_\tau = p_0^{(1)} P^{\tau-\tau_1}$ ,  $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ . Функция  $F_f$  возобновляется после каждой проверки и определяет вероятность достижения трещины критического состояния. Вероятность необходимости восстановления дефектов  $p_r^{(\tau)}$  находим из формулы 3, величину  $p_r$  — из формулы 4 и подобных уравнений, которые применяются после каждого ремонта. Графически выше описанный процесс для определенных моментов осмотров кладки отображен на рисунке 2,а. Таким образом, в момент времени  $\tau_1$  устранению подлежит в среднем 7% (рис. 2) трещин от их общего количества.

Для обеспечения надежности камерных печей ремонты кладки необходимо проводить по достижении дефектом или простенком определенного состояния, либо по достижению  $F_f$  регламентированного значения на уровне  $F_f < 0,005$ . В результате восстановление кладки необходимо выполнять с переменными интервалами времени. Как видно по рис. 2, выполнение условия  $F_f(\tau_k) < 0,005$  после осмотра соответствующего  $\tau_1$  дает отсутствие ремонтов, а интервалы времени между осмотрами  $\tau_2 - \tau_3$  и  $\tau_3 - \tau_4$  составили соответственно 219 и 233 печевыдач.



**Рис. 2.** Графики зависимости  $p_r$  и  $F_f$  от количества печевыдач  $n$ : а) при выполнении регламентов по периодичности ремонтов, б) при нормировании  $F_f(\tau_k) < 0,005$

Если сравнивать соотношения сумм  $p_r^{(1)} + p_r^{(2)} + p_r^{(3)}$  для обоих случаев, то можно сказать, что полученные результаты имеют незначительную разницу, которая является результатом снижения времени между ремонтами и осмотрами. Но во втором случае вероятность достижения трещиной критической длины, как мера безопасности, обеспечена на уровне 0,005 по сравнению с первым случаем — 0,13.

Выполнив расчет для возможных вариантов проведения восстановительных работ, определяем наиболее подходящие в зависимости от сложившихся внешних условий. Одним из факторов, влияющих на выбор определенной стратегии восстановительных работ, есть технико-экономические показатели различных технологий ремонта. Удельный технико-экономический показатель зависит от степени поврежденности огнеупорной кладки, известной на данный момент, либо спрогнозированной при помощи математической модели; затрат на выполнение ремонта; возможной потери производства; длительности дальнейшего срока службы.

Таким образом, использование приведенной методики определения периодичности выполнения ремонтно-профилактических работ позволяет произвести своевременное устранение дефектов, предотвратить появление критических дефектов, снизить затраты на дальнейшие ремонты, обеспечить герметичность массива огнеупорной кладки.

### Литература

1. **Земля тревоги нашої.** За матеріалами національної доповіді про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 2004 році / Під ред. С.В.Третьякова / Донецьк: «ЭПИЦентр ЛТД», 2005. — 120 с.
2. **Сухоруков В.И., Швецов В.И.** Состояние коксового печного фонда стран СНГ // Кокс и химия, 2003. — № 1. — С. 36–45.
3. **Сухоруков В.И., Швецов В.И., Чемарда Н.А.** Ремонт кладки и армирующего оборудования коксовых батарей. — Екатеринбург: ВУХИН, 2004. — 482 с.

4. **Аскельрод Л.М., Гришенков Е.Е., Кащеев И.Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топков. Справочник в 2-х книгах. Книга 2 Служба огнеупоров. — М.: Интермет Инжиниринг, 2002. — Т. 2. — 656 с.

5. **Парфенюк А.С., Третьяков П.В., Костина Е.Д.** О разрушении кладки коксовых батарей из крупных огнеупорных бетонных блоков и традиционных динасовых огнеупоров // Кокс и химия, 2004. — № 8. — С. 14–19.

6. **Третьяков П.В., Парфенюк А.С.** Обеспечение экологической безопасности и надежности термолизных печей для переработки углеродсодержащих спекающихся масс / Машиностроение и техносфера XXI века // Сборник научных трудов XIII международной научно-технической конференции в г. Севастополе 11–16 сентября 2006 г. В 5-ти томах. — Донецк: ДонНТУ, 2006. — Т. 5. — С. 298–302.

7. **Богданов Дж., Козин Ф.** Вероятностные модели накопления повреждений. — М.: Мир, 1989. — 344 с.

8. **Третьяков П.В.** Моделирование процесса разрушения кладки простенков коксовых батарей. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Випуск 95. — С. 130–136.

9. **Третьяков П.В., Парфенюк А.С., Костина Е.Д., Алексеева О.Е.** Предотвращение и компенсация образования трещин в огнеупорной кладке – главный фактор продления ресурса тепловых агрегатов // Машиностроение и техносфера XXI века. Сборник научных трудов XIV международной научно-технической конференции в г. Севастополе 17–22 сентября 2007 г. В 5-ти томах. — Донецк, 2007. — Т. 4. — С. 64–68.

© Третьяков П.В., Парфенюк А.С., Алексеева О.Е., Власов Г.А., Кауфман С.И., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК 661.632:546.79

**Хоботова Е.Б., Уханьова М.І., Гречишкіна О.В.** (Харківський національний автомобільно-дорожній університет)

### РАДІАЦІЙНО-ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ КАЛІЙНИХ ДОБРІВ

*Зроблено розрахунки питомих радіоактивностей ґрунту при поверхневому та глибинному внесенні калійних добрив. Показано, що рівні забруднення вище ніж залишкові допустимі концентрації радіонуклідів. Рекомендовано корекція норм внесення добрив згідно їх радіоактивним властивостям.*

Основний внесок (60–90%) в колективну дозу опромінювання Землі вносять природні джерела іонізуючого випромінювання, які формують природний радіаційний фон. Окрім природного радіаційного фону виділяють також техногенно — змінений фон. Він є іонізуючим випромінюванням від природних джерел, що зазнали певні зміни в результаті діяльності людини. Причинами такого зміненого фону можуть бути, наприклад, викиди теплових електростанцій, що працюють на викопному паливі; використання природного газу і вугілля для приготування їжі і обігріву приміщень; герметизація приміщень в цілях економії тепла; використання в будівництві матеріалів з підвищеним вмістом природних радіонуклідів; використання фосфорних та калійних добрив, що містять природні радіонукліди, такі як  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$ .

Робота виконана у рамках державної програми охорони навколишнього середовища — 4-ий напрямок науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України. Метою роботи було вивчення радіоактивних властивостей