

киплячий шар, та підвищує його температуру і прискорює процес газифікації твердого палива в ньому. Температуру утворених продуктів в просторі над киплячим шаром, а також в зоні тангенціальних завихрювачів 12 регулюють впорскуванням води чи пари форсунками 14 в щілини відбиваючого свода 7. Таким впрыском подавляють процеси утворення оксидів азоту і знижують об'єм шкідливих викидів в атмосферу. Утворені гази над киплячим шаром і в просторі, що обмежений завихрювачем 12, закручуються, перемішуються і піднімаються по кільцевій щілині вгору між стінками топки киплячого шару і вбудованим циклоном 10. При цьому значна частина золи відкидається до внутрішньої стінки, і вздовж неї опускається вниз до киплячого шару. Далше грубоочищені гази поступають в завихрювачі 15 циклона 10, і закручуючись, опускаються вздовж осаджувального ігольчатого електроду вбудованого високовольтного електрофільтра 11. У цьому випадку на частинки золи одночасно діють дві сили: відцентрові - що відкидають до стінки (від закручування потоку), і сили електростатичного притягування в електрофільтрі 11. Частинки золи опускаються по нижній трубі циклона 10 в киплячий шар 5 і по патрубку 9 виводяться з топки.

Очищені гази по трубі виходу 16 піднімаються вгору і виходять із топки киплячого шару по газопроводу 19 та направляються в газову турбіну 4, після робочого циклу, в якій вони скидаються в основну топку котельного агрегату.

Висновок. У запропонованих технічних рішеннях для роботи енергетичної установки використовується низькоякісне тверде паливо. При цьому, зменшуються шкідливі викиди в атмосферу, тому що в нижній частині топки відбувається газифікація низькоякісного твердого палива в киплячому шарі, а нагріте повітря за допомогою теплових труб дозволяє використовувати для роботи газової турбіни продукти газифікації твердого палива. Зменшення шкідливих викидів забезпечується поєднанням низькотемпературного киплячого шару, що подавляє утворення оксидів азоту, а також повної очистки димових газів від золи.

Література

1. Грінченко Д.М., Пеньков В.І., Кулик М.П. Топка киплячого шару. Патент України № 15622.
2. Парогазова теплосилова установка. Патент ФРГ № 839290, 1944 г.
3. Грінченко Д.М., Кулик М.П. Топка киплячого шару. Патент України № 18418.

Поступила в редакцію 27 квітня 2012 р.

Рекомендував до друку д.т.н. Я.М. Семчук

УДК 614.715 : 628.395 : 543.544.45

*Дмитриков В.П., Конох М.С., Найверт Л.І.
Полтавська державна аграрна академія,
ТОВ «Укразротех»*

ОСОБЛИВОСТІ ХРОМАТОГРАФІЧНОЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПОВІТРЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Розглянуто метрологічні особливості хроматографічної ідентифікації забруднень повітря з використанням речовин-еталонів. На прикладі поліциклічних вуглеводнів дано оцінку статистичній підконтрольності експерименту при наявності неповного набору еталонних речовин.

Ключові слова: аналіз, метрологія, проби повітря, хроматографія.

Рассмотрены метрологические особенности хроматографической идентификации загрязнений воздуха с использованием веществ-эталонных. На примере полициклических углеводородов дана оценка статистической подконтрольности эксперимента при наличии неполного набора эталонных веществ.

Ключевые слова: анализ, метрология, пробы воздуха, хроматография.

© Дмитриков В.П., Конох М.С., Найверт Л.І., 2013

Are considered metrological of feature chromatographic of identification pollutants of air with use of the substances-standards. On an example polycyclic hydrocarbons the estimation statistical under control of experiment is given at presence of an incomplete set of reference substances.

Keywords: analysis, metrology, tests of air, chromatography.

Вступ. На думку дослідників, методика відбору проб істотно впливає на остаточні результати фізико-хімічних визначень. Відхилення результатів визначень в окремих випадках складають навіть 25–30% від реального результату. Для корегування результатів визначень у практиці моніторингу забруднень природних середовищ широко використовують надійність і достовірність, статистичні і математичні методи.

Аналіз останніх досягнень і публікацій. У більшості відомих хемометричних методів аналіз займає головне місце. При цьому керуються принципом витягання максимальної інформації з даних, а безліч даних упорядковують, застосовуючи принцип ієрархії значень, параметрів або змінюючи стратегію аналізу. У процесі розпізнавання зразка при дослідженні багатомірного процесу моніторингу також використовують калібрування, яке відносять до процесу встановлення зв'язку шуканої концентрації аналіта до відомого результату вимірювання, наприклад з використанням фізико-хімічних властивостей аналіта.

Ідентифікацію речовин, як прийом якісного аналізу, часто реалізують на основі кількісних даних. Такими даними в хроматографічному аналізі є експериментально встановлювані значення величин утримування хроматографованих сполук [2].

Мета роботи. Необхідно дати метрологічну оцінку надійності ідентифікації мікрокількостей забруднень повітря – поліциклічних вуглеводнів.

Матеріал і результати досліджень. Проби забруднень відбирали на фільтр і сорбент, суміщені в одному пробовідбірнику. Десорбовані поліциклічні вуглеводні аналізували методом високоефективної рідинної хроматографії (С18, водні розчини метанолу і ацетонитрилу) [3]. Оперативність виконання аналізів повітря, як і інших аналізів у цілому, виключає надмірні вимоги до чутливості і точності методу аналізу. При оцінці точності методу – правильності, відтворюваності – зазвичай виходять з принципу – наскільки їх перевищення в довкіллі призводить до шкідливих наслідків. Величини утримування не ідеально виявляють властивості об'єкту, що вивчається, в нашому випадку проби повітря, і з цієї причини беруть до уваги погрішності результатів визначень. Останні в багатьох випадках істотним чином впливають на кінцевий результат.

Аналіз виконаних досліджень. Розглянемо метрологічні особливості ідентифікації з використанням речовин-еталонів (речовин порівняння). Ці особливості виявляються як в газовій, так і рідинній хроматографії і не залежать від властивостей аналітів. При першому підході до ідентифікації забруднень повітря (ЗП) виникає необхідність у віднесенні речовини до певної класифікаційної одиниці (класу, групи), а згодом і конкретизації відповіді, тобто за відомим принципом «від загального до частки». Цей принцип включає розгляд ситуацій, варіантів і завдань, які виправдовують прийоми використання речовин-еталонів.

Розрізняють три варіанти ідентифікації [1]:

- погрішність значення основного параметра неістотна;
- погрішність можна врахувати (достовірна ідентифікація можлива);
- погрішність велика (достовірна ідентифікація неможлива).

Така диференціація погрішностей зводиться до максимально об'єктивної оцінки погрішностей разом з визначенням впливу погрішностей на достовірність результатів. Підхід до оцінювання погрішностей може бути подвійним. В одному з них беруть до уваги, що існує статистично стійка генеральна сукупність результатів вимірювань величин утримування з виключенням систематичних погрішностей. Це має місце в разі однотипних масових експериментів, при використанні відладжених методик і апаратури. Для підтвердження цього необхідний великий масив експериментальних даних.

При іншому підході визнають, що об'єктивна апріорна інформація про це відсутня у випадку, наприклад, одиначної серії експериментів на малому масиві даних. Існує чимало випадків, коли потрібне використання такого підходу для оцінки точності результатів. У разі ідентифікації складних сумі-

шів рідко використовують ступінчасте збільшення до суміші одиничних речовин-еталонів. Зазвичай використовують набір речовин-еталонів, причому цей набір може бути повним або неповним. Повним вважають набір речовин гомологічного ряду певного класу речовин або групи. У разі аналізу ЗП повні набори речовин використовують для встановлення хроматографічних властивостей лише деяких представників поліциклічних вуглеводнів і похідних, що володіють схожими властивостями.

Якщо існує апріорна інформація про статистичну підконтрольність експерименту, то поступають таким чином. Спочатку встановлюють тотожність між речовиною-еталоном і визначуваною речовиною. Для цього виконують m серій експериментів, кожна з яких складається з двох рядів по n вимірювань величин хроматографічного утримування. Значення V^e відносять до речовини-еталону, а просто V – до речовини, що ідентифікується, у разі хроматографії в газовій і рідкій фазах. З'являються серії експериментів двох типів: для речовини, що ідентифікується, і речовини-еталону.

Існує чимало методів, що дозволяють виключити систематичні погрішності, які є загальними для двох вказаних рядів значень [4]. Статистично підконтрольний стан має місце, якщо середні значення \overline{X}_j розбіжностей хроматографічних параметрів між речовиною, що ідентифікується, і еталоном

$$X_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (V_{j,i} - V_{j,i}^e), j = \overline{1, m} \text{ практично не відрізняються в ряду.}$$

Для будь-якої j -серії експериментів можна цілком використовувати середнє значення дисперсій

$$\overline{D} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m D_j .$$

У разі тотожності двох речовин (невідомого і еталону) різниця параметрів утримування в ідеальному випадку рівна нулю, в неідеальному – відрізняється від нуля на деяку величину за рахунок погрішностей. В останньому випадку вдаються до оцінки значущості цієї відмінності. Для цього проводять додатковий, $(m+1)$, експеримент, з якого набувають значення X_{m+1} і знаходять співвідношення

$$T_{m+1} = |X_{m+1}| / D^{1/2} . \quad (1)$$

Якщо величина $T_{m+1} \geq 10$, то невідома речовина не тотожна еталону, якщо $T_{m+1} \leq 0,1$, то обидві речовини тотожні. У разі, коли значення T_{m+1} не задовольняють жодному з вимог, використовують додаткове правило: якщо $T_{m+1} < 3$, то результати додаткового експерименту для ідентифікації не придатні. Такий підхід вимагає корегування з урахуванням отриманих результатів ідентифікації компонентів у цілому, оскільки умови оцінки тотожності представляють ступені наближення до прийнятнього значення.

Для вирішення завдання, в якому встановлюють тотожність невідомої речовини одній з речовин-еталонів, цілком придатний підхід, приведений вище. Послідовне введення пар речовин, одне з яких невідоме, інше є еталоном, займає багато часу і з цієї причини нерационально. У такому разі доцільно вводити невідому речовину після введення в хроматографічну систему набору еталонних речовин – поліциклічних сполук.

За наявності неповного набору еталонних речовин (типовий випадок для отримання вичерпних відомостей про ЗП в цілому) поступають таким чином. Спочатку вибирають параметр, значення якого характеризують повний набір речовин порівняння. Проте вибір одного параметра, що задовольняє вказаним вимогам, здійснити нелегко. Слід провести оцінку критеріїв і зробити вибір незалежного змінного. У роботах вітчизняних і зарубіжних дослідників наголошується, що прийнятними параметрами можуть бути молекулярний об'єм аналітів, спектральні характеристики і ряд інших [5, 6].

Хай незалежне змінне p має значення $p_j (j = \overline{1, h})$ і ці значення описують повний набір речовин порівняння h . Неповний набір з k речовин ($k < h$) позначимо $p_{j,l} (l = \overline{1, k})$. Припустимо, що в черговому додатковому експерименті отримані вимірювання хроматографічних параметрів для визначуваної сполуки $V_{m+1,1}, \dots, V_{m+1,i}, \dots, V_{m+1,n}$, а для неповного набору речовин-еталонів отриманий ряд $V_{m+1,1}^{e,l}, \dots, V_{m+1,i}^{e,l}, \dots, V_{m+1,n}^{e,l}$.

Середні величини хроматографічних параметрів для речовин-еталонів

$$\bar{V}_{m+1}^{e,l} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{m+1,i}^{e,l} \quad (2)$$

Побудуємо, а потім проведемо дослідження залежності $V^e = F^e(p)$. Складемо співвідношення для $q = \overline{1, k-1}$

$$R = \frac{V_{m+1}^{e,q+1} - V_{m+1}^{e,q}}{P_{i,q+1} - P_{i,q}} \quad (3)$$

Зіставлення невідомої речовини з еталоном ускладнюється, якщо співвідношення (3) не досить для винесення однозначної ухвали. Для цього приймають нелінійність функції $V^e = F^e(p)$ і доповнюють залежність значеннями, яких бракує. Якщо експериментальні значення відсутні, то залежність доповнюють розрахунковими значеннями, використовуючи для цього відомі підходи.

У тому випадку, коли постійність співвідношення (3) є достатньою, приймають лінійний вид залежності хроматографічного параметра від вибраного дескриптора. Це рівняння включає коефіцієнти, отримані з експериментальних значень [6]:

$$V^e = B_1 p + B_0, \quad (4)$$

$$\text{де } B_1 = \frac{1}{k-1} \sum_{q=1}^q R; B_0 = \bar{V}_{m+1} - B_1 \bar{p}; \quad \bar{p} = \frac{1}{\bar{e}} \sum_{i=1}^k p_j;$$

$$\bar{V}_{m+1}^e = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k V_{m+1}^{e,l}.$$

Залежність (4) дозволяє обчислити заданий хроматографічний параметр для речовин, які не містять набір еталонів. Якщо ввести в розгляд середнє значення величини шуканого параметра хроматографічного утримування

$$\bar{V}_{m+1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{m+1,i} \quad (5)$$

і визначити різниці $\bar{X}_{m+1,j} = V_{m+1} - V_{m+1}^{e,j}$ з використанням формул (2) і (5), то цілком реальне виконання ідентифікації по методиці, розробленій для повного набору речовин.

У разі повного набору речовин завдання вирішується порівняно просто. Спочатку знаходять значення величин середніх і дисперсій, для чого використовують вирази

$$\bar{X}_j^l = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (V_{j,i} - V_{j,i}^{e,l}); \quad D_j^l = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (V_{j,i} - V_{j,i}^{e,l} - \bar{X}_j^l)^2, \quad (6)$$

$$\text{де } j = \overline{1, m}; \quad l = \overline{1, k}.$$

При статистичній підконтрольності експерименту показано використання середнього значення дисперсій, що розраховують за формулою:

$$\bar{D} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m D_j. \quad (7)$$

Надалі ряди значень, отримані в (m+1)-експерименті при вимірюванні хроматографічних параметрів для невідомої речовини, порівнюють з відомими значеннями, обчислюючи середні значення за формулою:

$$\bar{X}_{m+1}^l = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (V_{m+1,i} - V_{m+1,i}^{e,l}). \quad (8)$$

Після чого оцінюють відмінність \bar{X}_{m+1}^{\min} від нуля або від ненульового значення, використовуючи при цьому формулу аналогічну приведеній раніше формулі (1)

$$T_{m+1} = \left| X_{m+1}^{\min} \right| / D^{1/2}. \quad (9)$$

Апріорна інформація про статистичну підконтрольність експериментальних даних може бути відсутньою з різних причин: у разі істотної розбіжності умов експерименту, або за наявності декількох експериментальних серій, що включають недостатню кількість даних, або за відсутності стабільності результатів визначень. У вказаних випадках відсутня генеральна сукупність багато разів повторених даних, що не дозволяє визначити точність результатів за допомогою дисперсії, і з цієї причини надійність ідентифікації сумнівна [5].

Висновки. Розглянуто метрологічні особливості ідентифікації з використанням речовин-еталонів (речовин порівняння). Проаналізований подвійний підхід до оцінювання погрешностей експериментальних визначень. Для надійної ідентифікації речовин-забруднювачів, крім наборів еталонів, використовують фізико-хімічні параметри, корегуючи результати топологічними індексами речовин, котрі визначають.

Література

1. Введение в экологическое моделирование / А.А. Цхай, М. Пулян, Л.Н. Бельдеева, Дж. Ганулис, И.В. Жерелина. – Барнаул: Азбука, 2001. – 315 с.
2. Вершинин В.И. Критерии совпадения пиков в качественном хроматографическом анализе. Учет воспроизводимости характеристик удерживания / В.И. Вершинин, В.А. Топчий, И.И. Медведовская // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т.56. – № 4. – С. 367–373.
3. Дмитриков В.П. Прогнозирование хроматографического поведения аренев при помощи топологических индексов / В.П. Дмитриков // Вопр. химии и хим. технологии. – 1999, № 4. – С. 5–8.
4. Clement R.E., Koester C.J., Eiseman G.A. Environmental analysis // Anal. Chem. – 1993. – Vol. 65, № 12. – P. 85R – 116R.
5. Lavine B.K. Chemometrics // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72, № 12. – P. 91R – 97R.
6. Nabivach V.M., Dmitrikov V.P. The use of correlation equations for the prediction of retention parameters in gas-liquid chromatography // Russian Chemical Reviews. – 1993. – Vol. 62, № 1. – P. 23–33.

Поступила в редакцію 3 травня 2012 р.

Рекомендував до друку д.т.н. Я.М.Семчук

УДК 697.9: 631.95

Бондаренко Л.Г.

*Харківський національний університет
будівництва та архітектури*

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ ТА ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ПТАХОФАБРИК

Розглядається проблема утилізації органічних відходів птахофабрики. Пропонується технологічна лінія для утилізації з отриманням цінних органічних добрив, біогазу і електроенергії.

Ключові слова: птахофабрика, відходи, переробка, економічна, екологічна та енергетична ефективність.

Рассматривается проблема утилизации органических отходов птицефабрики. Предлагается технологическая линия для утилизации отходов с получением ценных органических удобрений, биогаза и электроэнергии.

Ключевые слова: птицефабрика, отходы, переработка, экономическая, экологическая и энергетическая эффективность.

© Бондаренко Л.Г., 2013