

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

13'2010

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание

Свидетельство Госкомитета
По информационной политике Украины
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.
Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.
Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.
Л.М. Бесов, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.
М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.
А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.
В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.
В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.
И.Ф. Домнин, д-р техн. наук, проф.
В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.
Ю.И. Зайцев, канд. техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
С.И. Кондрашев, д-р техн. наук, проф.
В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
В.С. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.

Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.

Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.

И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.

А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.

Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.

А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.

А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.

А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.

С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.

Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.

В.П. Шаповров, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 13. – 176 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 3 від 06.04.2010 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2010

С.І. АВИНА, І.І. ГОНЧАРОВ, канд. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА,**
О.В. КОБЗЄВ, канд. техн. наук, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ З ПЛАТИНОВМІСНОГО ШЛАМУ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

В статті розглянуто та обґрунтовано можливість утилізації платиновмісного шламу азотнокислотного виробництва. Наведено кількісний склад шламу, зібраного з поверхні котла-утилізатора, що містить в собі метали платинової групи, та абсорбційної колони. Запропоновано осаджувач для вилучення металеві платини із шламів.

The possibility of the utilization of platinum containing wastes of nitric acid production is grounded. Quantitative contents of the wastes containing platinum group metals from the surface of boiler-utilizator and absorption column is given. In this article contents of wastes with platinum group metals and choose sedimentator for metal platinum obtaining are made.

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість, на сьогоднішній день, є однією із провідних галузей, яка невпинно розвивається та удосконалюється. Відомо, що в теперішній час практично єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є контактне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою [1]. В процесі каталітичного окиснення аміаку до оксиду нітрогену II використовують каталізаторні сітки на основі металів платинової групи (платина, паладій, родій).

В цьому процесі виникають безповоротні втрати металів платинової групи (МПГ), які утворюються внаслідок зміни поверхні платиноїдних сіток, яка здійснюється за рахунок хімічної та механічної ерозії [2].

Осадження МПГ починається на стінках контактного апарату безпосередньо під каталізаторними сітками, тобто в нижній його частині, там де утворюються ці втрати. Потім, їх осадження відбувається на зовнішній поверхні трубок котла-утилізатора, а також в газоходах і окиснювачі, теплообмінниках, абсорбційній колоні та сховищі нітратної кислоти. Кількість платиноїдів (рис. 1), які вилучають з апаратів є показником інтенсивності їх осадження з нітрозних газів.

Аналізуючи графічні дані рис.1, можна зробити висновок, що найбільша кількість металів платинової групи осаджується в котлі-утилізаторі, окиснювачі та абсорбційній колоні, тобто у тих місцях, які мають найбільшу поверхню і в середньому складає 0,04 г/т HNO_3 , а найменша кількість їх 0,004 г/т HNO_3 виявлена на сховищі нітратної кислоти.

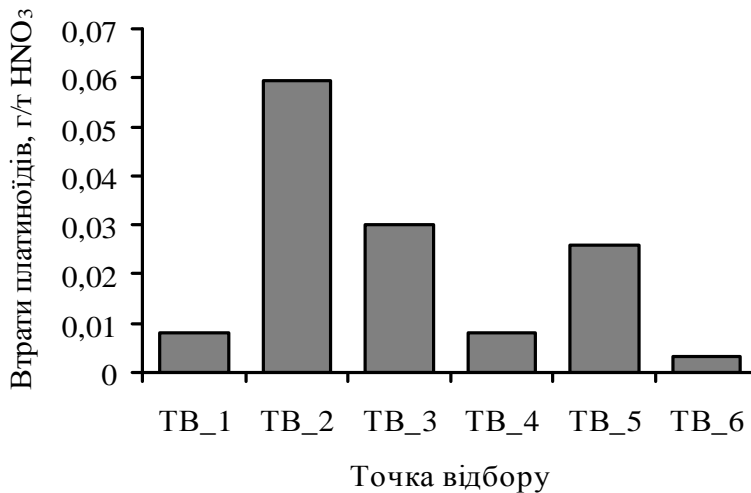


Рис. 1. Діаграма розподілу втрат платиноїдів по технологічній схемі виробництва нітратної кислоти:

ТВ_1 – контактний апарат; ТВ_2 – котел-утилізатор;
ТВ_3 – окиснювач; ТВ_4 – підігрівач хвостових газів;
ТВ_5 – абсорбційна колона; ТВ_6 – сховище нітратної кислоти.

Кількісний вміст платиноїдів у шламi, зібраного із котла-утилізатора, визначався нами атомно-абсорбційним методом та лазерною мас-спектрометрією [3].

Ці дані свідчать про те, що в шламi міститься (мас. %): 7,82 – платини; 1,56 – паладію, 0,09 – родію.

Для вилучення платиноїдів із шламу нами на основі проведених лабораторних досліджень пропонуються наступні стадії [4]:

- 1) випал сировини;
- 2) вилуговування в кислоті;
- 3) розчинення у суміші кислот;
- 4) осадження платини;
- 5) прожарювання осаду платиноїдів.

Основною стадією вилучення МПГ із зібраного платиновмісного шламу являється стадія осадження із концентрованого розчину, який був отриманий у суміші нітратної та хлоридної кислот.

На основі аналізу наукових джерел, а також методів, які використовує світова практика для відновлення платини, паладію і інших платиновмісних сполук та одержані нами експериментальні результати попередніх досліджень свідчать про те, що найбільш придатним для цієї стадії в якості осаджувача доцільно використовувати розчин солянокислого гідразину [5].

Реакція за якою відбувається відновлення металів платинової групи, протікає згідно рівняння:



де M_e – метали платинової групи.

На основі отриманих експериментальних даних побудовано графічні залежності (рис. 2) ступеня осадження металів платинової групи від часу та температури процесу.

Аналіз графічних даних показав, що підвищення температури процесу з 303 К до 363 К призводить до збільшення ступеня осадження платиноїдів, які містяться в шламі нітратного виробництва не менш як на 30 %.

Такий показник, в свою чергу, свідчить про те, що підвищені температури сприяють більш повному осадженню вихідних речовин за більш короткий проміжок часу.

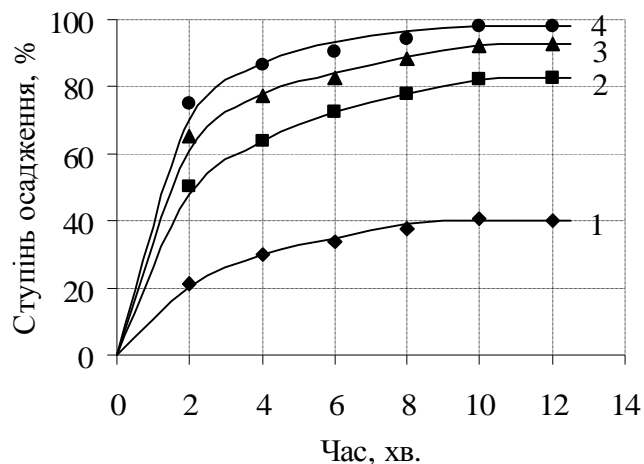


Рис. 2. Залежність ступеня осадження платиноїдів від часу при температурі:
1 – 303 К; 2 – 323 К; 3 – 343 К; 4 – 363 К.

Це можна пояснити тим, що обмінна реакція осадження платиноїдів відповідно до хімічної реакції (1) спочатку проходить дуже швидко на протязі 4-х хвилин, тому після змішування вихідних реагентів швидкість досягнення хімічної рівноваги визначається швидкістю переходу молекул платиноїдів, що утворились, у тверду фазу, тому час проведення процесу осадження являється важливим технологічним показником, що впливає на повноту осадження одержаних металів платинової групи.

Як слідчить із рис. 2 протягом 10 хвилин можна досягти максимального ступеня осадження платиноїдів, який складає 99,6 % при даних умовах. Подальше збільшення часу не призводить до його підвищення [6].

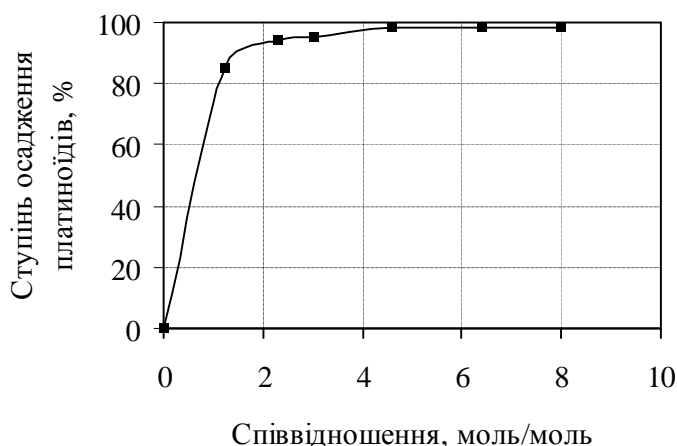


Рис. 3. Залежність ступеня осадження платиноїдів від співвідношення при часі 10 хвилин.

Залежність ступеня осадження платиноїдів від співвідношення моля солянокислого гідразину до молю платиноїдів наведено на рис. 3.

Аналізуючи графічні дані, можна зробити висновок, що підвищення співвідношення до значення, яке складає більше ніж 4,6 моль/моль практично не впливає на процес, тому його надмір являється технологічно недоцільним.

Також були проаналізовані кінетичні характеристики осадження платиноїдів шляхом оброблення експериментальних даних, які стосуються ступеня осадження металів платинової групи і встановлено, що швидкість описується кінетичним рівнянням першого порядку.

На основі температурної залежності константи швидкості процесу розрахована енергія активації, яка складає $E = 13$ кДж/моль.

Таким чином, в ході проведених експериментів, встановлено, що ступінь осадження металів платинової групи із шламу азотнокислого виробництва розчином солянокислого гідразину складає 99,6 % при часі, який дорівнює 10 хвилин і в співвідношенні солянокислого гідразину до платиноїдів 4,6 моль/моль.

Список літератури: **1.** *Товажнянський Л.Л.* Технологія зв'язаного азоту. / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лоюйко, Г.І. Гринь та ін.]; под. ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ "ХП", 2007. – 536 с. **2.** *Караваев М.М.* Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Клещев. – М.: Химия, 1983. – 232 с. **3.** *Авіна С.І.* Утилізація шламу, що містить метали платинової групи / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.І. Гончаров // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Технічні науки. – 2008. – С. 51 – 52. **4.** *Авіна С.І.* Вилучення платиноїдів із шламу у виробництві азотної кислоти / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.І. Гончаров: збірник статей III міжнародної науково-практичної конференції ["Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення"], (Алушта, 10-14 вересня 2007) / М-во охорони навколишнього середовища України та ін. – Х.: Райдер. – 2007. – С. 56 – 57. **5.** *Гинзбург С.И.* Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева. – М.: Наука, 1972. – 613 с. **6.** *Авіна С.І.* Переробка платиновмісного шламу виробництва неконцентрованої нітратної кислоти / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.В. Багрова: збірник тез IV Української науково-технічної конференції [« Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»], (Дніпродзержинськ , 16-18 жовтня 2008) / М-во освіти і науки України. – Дніпродзержинськ: Дніпродзержинський державний технічний університет, 2008. – С. 167.

Надійшла до редколегії 22.03.10

О.М. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,
В.О. ЯКОВИШИН, **Н.Ю. МАСАЛІТІНА**,
О.М. ОГУРЦОВ, докт. фіз.-мат. наук, НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна

ЗНИЖЕННЯ ВИХОДУ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСНЕННІ АМІАКУ

Проведено дослідження впливу технологічних параметрів та складу каталізатору на вихід нітроген (I) оксиду як побічного продукту при високотемпературному окисненні аміаку в технології нітратної кислоти з метою зниження концентрації N_2O в викидних газах. Розроблено технологічні рішення, що дозволили мінімізувати кількість N_2O у викидних газах азотнокислотних виробництв.

The study of technological parameters and catalysts composition on outlet of nitrogen (I) oxide as a side-product at high-temperature ammonia oxidation in nitric acid technology was carried out to diminish the N_2O concentration in the tail gases. The technological solutions of minimization of N_2O content in the tail gases of nitric acid industry were developed.

З огляду на нагальні вимоги сьогодення у зв'язку із зростаючою роллю хімічної промисловості гостро стоїть питання моніторингу шкідливих викидів в атмосферу для зменшення «парникового ефекту», і як наслідок, глобального потепління. По Кіотському протоколу в списку парникових газів знаходиться й нітроген (I) оксид (N_2O), який має коефіцієнт парникового ефекту в 300 разів більше, ніж оксид вуглецю CO_2 . Нітроген (I) оксид є побічним продуктом виробництв нітратної кислоти, крупні азотно-кислотні установки в світі викидають близько 400 тис. т N_2O в рік [1, 2]. Це зумовлює необхідність дослідження і розробки можливих шляхів скорочення утворення N_2O по всій технологічній лінії виробництва HNO_3 : безпосередньо у контактному апараті окиснення NH_3 , в газовому потоці між контактним апаратом та адсорбційною колоною і на виході з абсорбційної колони [2 – 4]. Нами проведено дослідження впливу технологічних параметрів та складу каталізатору (на основі металів платинової групи (МПП) та оксидних) на вихід нітроген (I) оксиду як побічного продукту при високотемпературному окисненні аміаку в технології нітратної кислоти з метою зниження концентрації N_2O в викидних газах [5].

Визначення N_2O із суміші проводилося на хроматографі Цвет-100, з детектором по теплопровідності, вимірювання мікрокількостей N_2O було про-

ведене на аналітичному газовому хроматографі Цвет-500М з детектором електронного захоплення. Розроблено схему підготовки і відбору проб в промислових умовах на основі дослідження поглинальної здатності різних сорбентів по відношенню до H_2O , NO_x , N_2O [3].

Дослідження утворення N_2O в реакторі окиснення аміаку до NO на промислових платиноїдних каталізаторах показали, що підвищення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора та взаємодії з NO з утворенням N_2O (рис. 1, а).

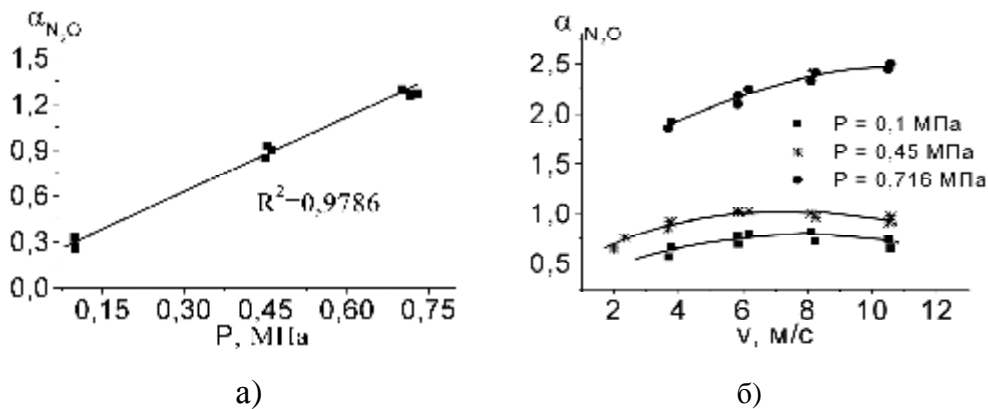


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення до N_2O як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ: а) від тиску; б) від лінійної швидкості.

Результати дослідження, наведені на рис. 1, б, показали, що вихід N_2O росте зі збільшенням лінійної швидкості до певної межі, а потім майже не змінюється. При збільшенні швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатора до газової фази за рахунок зменшення діаметру високотемпературного шару, що оточує нитку каталізатора. Це приводить до перебігу побічних реакцій і утворенню більшої кількості N_2O . Встановлено, що у тканій сітки місця перетинів дроту екранують один одного, а у в'язаній сітки рівномірний розвиток поверхні дроту по всій довжині приводить до значного збільшення ефективності каталізатора і внаслідок цього зменшення утворення N_2O як побічного продукту.

Дослідження залежності виходу нітроген (I) оксиду від температури показали, що з ростом температури на платиноїдних сітках утворення N_2O зменшується (рис. 2, а). При зміні температури від 860 °C до 930 °C об'ємна частка N_2O в нітрозних газах змінюється від $0,17$ до $0,08$ об. %. Зона знижених

температур формується в центрі комірки сітчастого каталізатора, оскільки розмір комірки на кілька порядків перевищує розмір молекул реагуючих речовин. Температурний градієнт залежить від температури нитки та швидкості потоку. При високих температурах сітки у надлишку покриті киснем, і на них відбувається селективне окиснення NH_3 в NO за рахунок зменшення швидкості побічних реакцій. При малих часах контакту через високе навантаження по аміаку на каталізатор, створюються умови для адсорбції аміаку і його взаємодії з NO до N_2O (рис. 2, б). Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток зменшує напруженість каталізатора, і створюються умови для спрямування процесу у бік цільової реакції утворення NO .

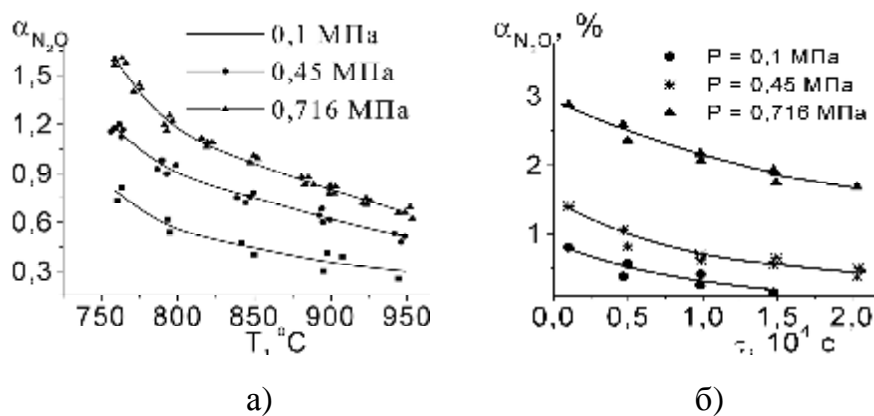


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення до N_2O як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ: а) від температури на Pt-Rh каталізаторі; б) від часу контакту

Для підтримання високого виходу NO при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат NH_3 у вигляді оксиду N_2O , для вирівнювання концентрації NH_3 і швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно здійснити реконструкцію змішувача NH_3 з повітрям і встановити в реакторі розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші для зменшення турбулентних пульсацій; необхідно підтримувати лінійні швидкості ($2 \div 4$ м/с), температури $880 \div 920$ °C і час контакту $(1,3 \div 1,7) \cdot 10^{-4}$ с на каталізаторі МПГ, що знизить кількість N_2O до $450 \div 550$ ppm ($\alpha_{\text{N}_2\text{O}} \sim 0,9 \div 1,1$; $\sim 3,5 \div 4,5$ кг N_2O /т HNO_3).

Дослідження залежності концентрації N_2O в нітрозних газах після реактору окиснення NH_3 від змісту Rh і Pd у платиноїдному каталізаторі показали, що N_2O утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на каталізаторі Pt-Rh, головним чином, у результаті побічної реакції між NH_3 та

NO на перших по ходу газу сітках каталізаторного пакету. Причина більшого утворення N₂O на Rh може бути пояснена більш сильним зв'язком NO з Rh, ніж з Pt. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення збільшує ймовірність взаємодії NO з NH₃ до N₂O. Отримані нами дані корелюють із літературними, згідно з якими піки температур утворення N₂, N₂O, NO на платині відрізняються на кілька сотень градусів, для Rh піки температур утворення N₂ і NO частково перекриваються піком утворення N₂O [3]. Оскільки при температурі каталізу PtO₂ і RhO – леткі, а Rh₂O₃ – ні, то внаслідок виносу платини на поверхню каталізатору виходить родій, що сприяє перебігу реакції утворення N₂O. Порівняльні дослідження вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах, показали, що в шламі платини в 4 – 5 разів більше відносно родію, ніж у вихідному сплаві сіток. Дослідження проводилися на лазерному мас-спектрометрі високого розділення з подвійним фокусуванням по Маттауху-Герцогу ЕМАЛ-2, мікрофотометр реєструючий ІФО-451. Випадкова погрішність результатів аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення 0,1 ÷ 0,3.

Приведені дані свідчать про вплив родію на утворення N₂O (рис. 3, а). Тому для зменшення продукування нітроген (I) оксиду в процесі окиснення аміаку необхідна розробка каталізаторів нової структури і складу, а також формування пакету сіток із заданою їх послідовністю. Проведені дослідження показали, що після сіток, що містять Pd, концентрація N₂O в газі менше і зменшується з ростом концентрації Pd в сплаві. Паладій сприяє розкладанню N₂O до молекулярного нітрогену і адсорбованого оксигену, який гальмує адсорбцію N₂O [2]. В присутності NH₃ атоми адсорбованого оксигену не перешкоджають подальшій дисоціації N₂O, тому варто сітки, що містять Pd, розташовувати в каталізаторному пакеті першими по ходу газу, де вміст аміаку в реакційній суміші ще високий. Це дозволяє при оптимальних технологічних параметрах зменшити концентрацію N₂O після реактору високотемпературного окиснення аміаку до 200 ÷ 300 ppm (~ 1,3 ÷ 2,0 кг N₂O /т HNO₃).

Дослідження, що проведені на оксидних каталізаторах, показали, що на оксиді кобальту при досить високій активності по NO, продукується набагато менша кількість N₂O як побічного продукту, порівняно з іншими каталізаторами, але Co₃O₄ через невисоку термостійкість не використовується як каталізатор високотемпературного окиснення аміаку. Додавання термостійкого і кислотостійкого ZrO₂, а також промотуючих та структуроутворюючих доба-

вок дозволили розробити термостабільний і стійкий до термоударів каталізатор Co-Zr-Cr-Li-O, з високою селективністю по NO і, у порівнянні з іншими каталізаторами, як оксидними, так і на основі МПГ, мінімальною селективністю по N₂O (рис 3, б).

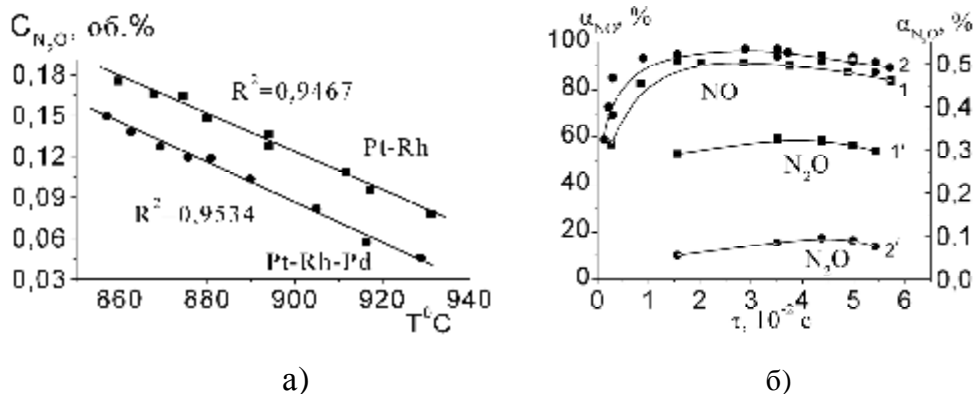


Рис. 3. Залежність концентрації N₂O від складу каталізатору МПГ (а); ступеня перетворення до N₂O і NO від часу контакту (б): 1, 1' – на промисловому залізо-алюмінієвому каталізаторі; 2, 2' – каталізаторі Co-Zr-Cr-Li-O.

На основі проведених досліджень запропоновано двоступеневу систему (8 платиноїдних сіток, з Pd-вмісними сітками першими по ходу газу, та шар 120 ÷ 150 мм каталізатору Co-Zr-Cr-Li-O), що дозволила при оптимальних технологічних параметрах, зменшити вихід N₂O на 20 ÷ 30 % ($a_{N_2O} \sim 0,15 \div 0,2\%$, $a_{NO} \sim 95,0 \div 96\%$, 1123 K).

Висновки. Встановлено особливості утворення та розподілу N₂O в технологічних потоках виробництва HNO₃. Встановлена кореляція між кількістю Pd та Rh в промисловому каталізаторі на основі МПГ та утворенням N₂O в реакції окиснення аміаку, визначені технологічні параметри і створено двоступінчасту каталітичну систему, що складається з пакета сіток на основі МПГ і шару розробленого каталізатору Co – Zr – Cr – Li – O. Розроблені технологічні рішення дозволили мінімізувати кількість N₂O у викидних газах.

Список літератури: 1. Del Crosso S. J. Grazing and nitrous oxide / S. J. Del Crosso // Nature. – 2010. – V. 464, № 7290. – P. 843 – 844. 2. Pérez-Ramírez J. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? / [J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 44, № 2. – P. 117 – 151. 3. Perez-Ramirez J. Evidences of the origin of N₂O in the high-temperature NH₃ oxidation over Pt–Rh gauze / J. Perez-Ramirez,

E. Kondratenko // Chem. Commun. – 2004. – № 4. – P. 376 – 377. 4. Колесников В.П. Определение концентрационных уровней выбросов N₂O в различных технологических схемах производства азотной кислоты / [В.П. Колесников, Л.В. Пеикова, Е.А. Стрельников, П.Л. Голосниченко] // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 1. – С. 41 – 43. 5. Близнюк О.М. К вопросу уменьшения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушина // Экология и промышленность. – 2007. – № 3 (12). – С. 46 – 49.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 541.128

М.В. ГАЛЕНКО, ЧДТУ, Черкаси, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗНИЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ АВТОТРАНСПОРТУ

Однією з найбільш гострих сучасних проблем є проблема екологічного стану навколишнього середовища. У великих містах до основних об'єктів забруднення навколишнього середовища належить забруднення атмосферного повітря автотранспортом. Максимальне зниження рівня екологічної небезпеки автотранспорту, створення ефективних методів і засобів контролю вихлопних газів.

One of the most pressing contemporary issues is the problem of ecological environment. In large cities, the main objects of pollution is air pollution by road. The maximum reduction of environmental hazards of vehicles, the creation of effective methods and means to control exhaust emissions.

Очищення відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є постачальниками 50 – 80 % від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту.

Автомобільний транспорт займає важливе місце в єдиній транспортній системі країни. Велика протяжність і продуктивність автомобільних доріг забезпечує можливість їх повсюдної експлуатації.

Автомобільний транспорт зіграв величезну роль у формуванні сучасного характеру розселення людей, в розповсюдженні дальнього туризму, в тери-

торіальній децентралізації промисловості і сфери обслуговування. В той же час він викликав і багато негативних явищ: щорічно з відпрацьованими газами в атмосферу поступають сотні мільйонів тонн шкідливих речовин; автомобіль – один з головних чинників шумового забруднення; дорожня мережа, особливо поблизу міської агломерації, займає цінні сільськогосподарські землі.

Відпрацьовані гази двигунів автотранспорту містять складну суміш, яка складається з більше двохсот компонентів, серед яких немало канцерогенів. Шкідливі речовини потрапляють в повітря практично в зоні дихання людини. Тому автомобільний транспорт слід віднести до найбільш небезпечних джерел забруднення атмосферного повітря.

Таким чином, найбільш актуальною проблемою є максимальне зниження рівня екологічної небезпеки автотранспорту, створення ефективних методів і засобів контролю вихлопних газів.

Мета роботи – розробка технології очистки газів, що відходять від автотранспорту, методом електрокаталітичної нейтралізації токсичних сполук.

В наш час з токсичністю відпрацьованих газів борються декількома способами: регулюванням двигуна, організацією процесу згорання, встановленням різного роду вловлювачів, установок допалення, зміненням складу палива, застосування різних присадок. Зменшити вміст оксидів азоту в відпрацьованих газах можна шляхом обмеження максимальних температур і зменшення кількості палива, що подається на спалювання. Продукти неповного згорання палива – вуглеводні та монооксид вуглецю – можуть бути нейтралізовані шляхом допалення їх у випускній системі в присутності повітря, що подається до гарячих відпрацьованих газів в простір перед випускними клапанами. Токсичні викиди можна також значно зменшити шляхом каталітичного допалення, яке засноване на окисленні токсичних речовин на поверхні каталізатору, що прискорює хімічну реакцію. Проте всі ці способи мають недоліки і не призводять до повного усунення токсичності відпрацьованих газів.

Існує декілька способів нейтралізації відпрацьованих газів у випускній системі автомобіля:

1. Окислення відпрацьованих газів шляхом подачі до них додаткового повітря в термічних реакторах;
2. Поглинання токсичних компонентів рідиною в рідинних нейтралізаторах;
3. Застосування каталітичних нейтралізаторів і фільтрів саж.

Сучасні каталітичні нейтралізатори – це трикомпонентні системи. Трикомпонентний каталітичний нейтралізатор являє собою корпус з нержавіючої сталі, включений в систему випуску до глушника. У корпусі розташовується блок носія з численними подовжніми порами, покритими як найтоншим шаром речовини каталізатора.

Відомо безліч каталізаторів – мідь, хром, нікель, паладій, родій. Але найстійкішою до дії сірчистих з'єднань, які утворюються при згоранні сірки, що міститься в бензині, виявилась благородна платина. На долю каталізаторів припадає до 60 % собівартості пристрою. Саме завдяки ним відбуваються необхідні хімічні реакції – окислення оксиду вуглецю (II) і незгорілих вуглеводнів (СН), а також скорочення кількості оксидів азоту (NO_x). У трикомпонентному нейтралізаторі платина і паладій викликають окислення СО і СН, родій "бореться" з NO_x .

Як правило, носієм в нейтралізаторі служить спец кераміка – моноліт з безліччю повздовжніх сот-комірок, на які нанесена спеціальна шорстка підкладка. Це дозволяє максимально збільшити ефективну площу контакту каталітичного покриття з вихлопними газами – до величин близько 20 тис. м².

Пропонується нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів методом електрокаталітичної очистки [1, 2]. Процес базується на окисно-відновних реакціях, що протікають в зоні розряду на 150 – 200 °С нижче, ніж при звичайному термічному каталізі. Завдяки протіканню радикальних реакцій в зоні розряду спостерігається висока ступінь окиснення і відновлення токсичних сполук, а також повне згорання, що можливо за рахунок зниження енергетичних бар'єрних процесів.

Модельна установка очистки відпрацьованих газів автотранспорту зображена на рисунку.

Вона складається з двигуна внутрішнього згорання 1 та каталітичного реактора 2, що представляє собою циліндричний балон, всередині якого знаходиться кварцева трубка.

В середині трубки знаходиться платинова каталізаторна коробка.

До трубки приєднані два електроди, між якими створюється бар'єрний розряд за допомогою джерела живлення 3.

Напруга, яка подається на електроди, складає 10 кВ. Відпрацьований газ проходить розрядну зону, потім – каталізатор.

Проби газу на вміст оксидів азоту, монооксиду вуглецю, вуглеводнів нафти відбиралися до і після реактору.

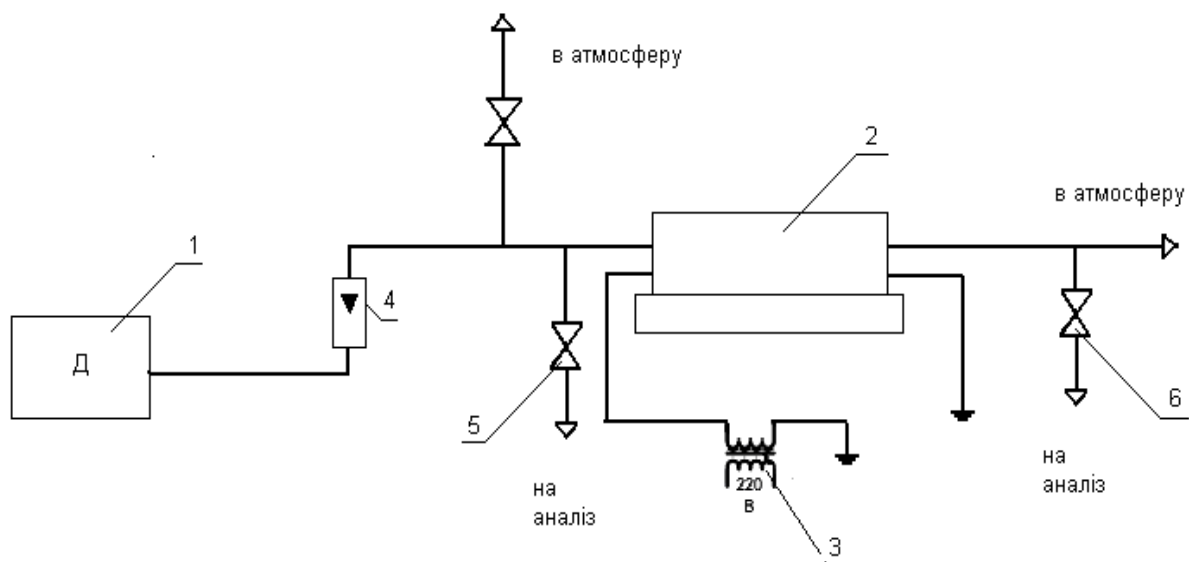


Рисунок – Схема експериментальної установки:

1 – двигун; 2 – каталітичний реактор; 3 – джерело живлення;
4 – ротаметр; 5, 6 – крани відбору проб

Результати дослідів зведені до табл. 1 – 4.

При використанні електрокаталітичного способу нейтралізації газів, що відходять від автотранспорту, досягається більша ступінь нейтралізації токсичних сполук, ніж при інших методах.

Виходячи з дослідних даних, можна зробити висновок, що вміст токсичних компонентів знизився: CO на 82 %, вуглеводнів нафти на 65 %, оксидів азоту NO та NO₂ відповідно на 79 % та 51,5 %.

Таблиця 1

Експериментальні дані очистки вихлопних газів автотранспорту від CO

№	Напруга, кВ	Концентрація CO в початковому газі, мг/дм ³	Концентрація CO в очищеному газі, мг/дм ³	Ступінь очистки, %
1	10	740	120	83,7
2	10	750	135	82
3	10	740	130	82,4
4	10	720	110	84,7
5	10	745	120	83,8
6	10	730	130	82,2
7	10	740	120	83,8
8	10	730	110	84,5
9	10	720	130	81,9
10	10	740	140	81,1

Таблиця 2

Експериментальні дані очистки вихлопних газів автотранспорту від вуглеводів нафти

№	Напруга, кВ	Концентрація вуглеводів нафти в початковому газі, мг/дм ³	Концентрація вуглеводів нафти в очищеному газі, мг/дм ³	Ступінь очистки, %
1	10	1700	650	61,8
2	10	1800	620	65,6
3	10	1750	600	65,7
4	10	1700	580	65,8
5	10	1650	560	66,1
6	10	1600	550	65,6

Таблиця 3

Експериментальні дані очистки вихлопних газів автотранспорту від NO

№	Напруга, кВ	Концентрація NO в початковому газі, мг/дм ³	Концентрація NO в очищеному газі, мг/дм ³	Ступінь очистки, %
1	10	15,1	3,1	79,5
2	10	14,9	3,2	78,5
3	10	15,0	3,0	80
4	10	15,1	3,2	78,8
5	10	15,2	3,2	78,9

Таблиця 3

Експериментальні дані очистки вихлопних газів автотранспорту від NO₂

№	Напруга, кВ	Концентрація NO ₂ в початковому газі, мг/дм ³	Концентрація NO ₂ в очищеному газі, мг/дм ³	Ступінь очистки, %
1	10	23,9	11,6	51,5
2	10	24,1	11,8	51,0
3	10	23,8	11,6	51,3
4	10	23,9	11,5	51,9
5	10	24,0	11,6	51,7

Таким чином, експериментально підтверджена можливість заміни каталітичного реактора на електрокаталітичний, температура нейтралізації токсичних сполук в якому на 170 – 200 °С нижче.

Список літератури: 1. Пат. на винахід 74231 Україна, МПК В01D53/32. Спосіб каталітичної нейтралізації газів, що відходять від автотранспорту / [Г.С. Столяренко, В.М. Вязовик, Н.М. Фоміна, М.В. Галенко]; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. – № 2003076239; заявл. 04.07.03; опубл. 15.11.05, Бюл. № 11. 2. Галенко М.В. Зниження токсичнос-

ті газів, що відходять від автотранспорту / М.В. Галенко, В.М. Вязовик, Г.С. Столяренко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – 2008. – С. 97 – 99.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 66.097.3

Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН, докт. техн. наук,
Л.А. КАТКОВНИКОВА, канд. техн. наук,
УкрГАЗТ, г. Харків, Україна
А.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук,
Е.А. МИХАЙЛОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОАГУЛИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В даній статті розглянуті методи приготування залізо-хромового каталізатору середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю водяною парою, та досліджено вплив коагулюючих домішок на стадії осадження багатокомпонентної системи розчинів сульфатів заліза, хрому та міді карбонатом натрію.

The preparation methods of iron-chrome catalyst of high temperature conversion of carbon monoxide by water steam were examined and influence of coagulation additives in precipitation of many components system of ferric, chrome, copper sulfate solutions by sodium carbonate was researched in this article.

Конверсия оксида углерода (II) водяным паром является одним из наиболее распространенных методов получения водорода в промышленных условиях. Проведение данного процесса организовано в две стадии и возмож-

но только в присутствии катализаторов. На первой – среднетемпературной стадии используют контакты, состоящие из оксидов железа и хрома.

Железохромовые катализаторы получили широкое применение в данном процессе, так как они обладают хорошими эксплуатационными качествами и достаточно длительным сроком работы, являются сравнительно дешевыми.

Практически, с момента своего первого использования в промышленных условиях, состав железохромовых катализаторов остался неизменным: 90 – 93 масс. % оксидов железа (Fe_2O_3) и 7 – 10 масс. % оксидов хрома (Cr_2O_3). Активным компонентом катализатора является магнетит (тетраоксид железа) Fe_3O_4 , а свежеприготовленный катализатор содержит кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для превращения его в магнетит катализатор перед началом работы должен быть восстановлен. Оксид хрома не оказывает влияния на активность катализатора, но служит стабилизирующим промотором активного компонента. Он препятствует росту кристаллов Fe_2O_3 в процессе эксплуатации катализатора, что позволяет значительно увеличить срок его службы.

Железохромовые катализаторы должны обладать рядом следующих свойств: высокой активностью, развитой удельной поверхностью, устойчивостью к действию ядов и высоких температур. Активность катализатора определяется технологическими параметрами проведения процесса конверсии, а также зависит от его химического и фазового состава, который обусловлен способом и условиями приготовления. Кроме состава, важным показателем для высокой активности катализатора является его адсорбционная способность, которая тесно связана с состоянием поверхности катализатора. Задача получения активного катализатора будет заключаться в том, чтобы физическая структура общей поверхности химически активных веществ, составляющих катализатор, обладала бы как высокой дисперсностью, так и пористостью, что будет означать увеличение внутренней поверхности, а, следовательно, увеличение адсорбционных свойств катализатора.

Для железохромового катализатора эта задача может быть решена путем получения соединений железа или их смесей с хромовыми, которые обладали бы наиболее тонкой пористой структурой и имели бы наиболее низкую температуру разложения в процессе прокаливания, что позволило бы получить наиболее дисперсную и активную структуру оксида железа. К таким соединениям, обладающим вышеуказанными свойствами, относятся смеси из карбонатов или тонкодисперсных оксидов железа с хромовым ангидридом [1].

Паровая конверсия СО протекает во внутридиффузионной области.

Следовательно, в ходе приготовления катализатора необходимо получить оптимальную структуру пор катализатора, которая позволила бы уменьшить внутридиффузионное торможение и увеличить степень использования внутренней поверхности. Поэтому, на состояние поверхности катализатора будет влиять не только дисперсность получаемого катализатора, но и форма зерен, внутренняя рабочая поверхность которых зависит от условий процесса формования катализатора.

Основным сырьем для производства среднетемпературного катализатора является железный купорос FeSO_4 , который получают как побочный продукт гальванических процессов в металлургии.

Представляет интерес в настоящее время, использовать в качестве альтернативного сырья железный купорос, получаемый в качестве отхода производства титановых белил.

В ходе проведения исследований по разработке железо-хромового катализатора с использованием в качестве сырья железного купороса отхода производства титановых белил подбирался наиболее конкурентный способ и оптимальные параметры процесса приготовления.

Рассматривали различные способы приготовления, использовались в качестве осадителей карбонат аммония, аммиачная вода, карбонат натрия.

После физико-химического анализа полученной катализаторной массы, результаты приведены в табл. 1, предпочтение отдали способу приготовления катализатора путем совместного соосаждения сульфатов железа, меди и хрома карбонатом натрия, так как получаемые в результате осаждения осадки имели хорошо развитую структуру [2].

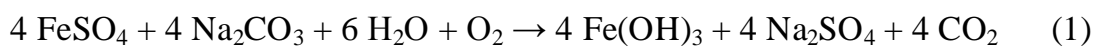
Таблица 1

Результаты физико-химических исследований образцов катализатора

Реагент осаждения	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	Общий объем пор	
		$\text{мм}^3/\text{г}$	%
NH_4OH	53,1	266,36	53,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	75,5	335,37	42,5
Na_2CO_3	54	446,23	68,2

Технология совместного осаждения позволяет получить каталитическую систему, с более полным взаимодействием компонентов, чем при смешении.

Следовательно, катализатор может обладать повышенной активностью.



Условия осаждения влияют на дисперсность, химический и фазовый состав катализаторной массы. Основными факторами условий осаждения являются рН суспензии, температура растворов, концентрация растворов, порядок и скорость их смешивания.

В процессе приготовления среднетемпературного катализатора изначально готовят раствор сульфатов железа, хрома и меди и раствор карбоната натрия, после чего проводят смешение данных компонентов. Полученная суспензия отстаивается, образовавшиеся гидроксиды соответствующих металлов выпадают в осадок, а маточный раствор декантируется. Отстаивание суспензии происходит достаточно долго и зависит от размеров и аморфности частиц.

Из технической литературы [3] известно, что при старении многокомпонентных систем между компонентами суспензии может происходить взаимодействие с образованием соединений постоянного и переменного состава. Наиболее активное хемотрение идет в первоначальный период существования системы «осадок – маточный раствор», когда существуют первичные частицы осадка с несовершенной структурой, с наличием множественных дефектов. Во время следующего этапа физического старения осадки улучшают свои свойства за счет роста частиц, совершенствования их структуры, снижения избыточной свободной энергии.

Для увеличения скорости осаждения суспензии был проведен эксперимент по изучению влияния коагулирующих добавок. В качестве коагулянтов использовались различные растворы с приведенными веществами: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, MgSO_4 , MgCl_2 , AlCl_3 , этиловый спирт. При этом исследовалось влияние концентрации указанных веществ в коагулирующих растворах на время осаждения твердой фазы суспензии. Выбор коагулянтов был основан на анализе технической литературы, где имеются сведения об использовании соединений алюминия и магния в качестве текстурных промоторов, стабилизирующих структуру железохромового катализатора в условиях конверсии оксида углерода (II) [4].

Эксперимент проводили следующим образом, в процессе наработки опытных образцов катализатора отбирали определенный объем суспензии и добавляли к нему раствор коагулянта, таким образом, чтобы обеспечить их полное смешение.

Затем наблюдали за скоростью расслаивания суспензии и фиксировали остаточный объем твердой фазы, а также время, за которое происходило полное расслоение, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты эксперимента по изучению влияния коагулирующих добавок на процесс осаждения суспензии сульфатов железа, меди и хрома

№, п/п	Наименование коагулянта	Количество коагулянта, моль/дм ³ ·10 ⁻³	Количество суспензии, мл	Количество отстоявшегося осадка, мл	Время полного расслоения, мин
1	Al(NO ₃) ₃	0,05	100	67	25
		0,1	100	55	17
		0,2	100	53	17
		0,3	100	53	16
		0,4	100	52	16
2	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,05	100	63	22
		0,1	100	48	15
		0,2	100	48	15
		0,3	100	49	15
		0,4	100	48	15
3	MgSO ₄	0,05	100	61	43
		0,1	100	60	43
		0,2	100	59	42
		0,3	100	59	42
		0,4	100	59	42
4	MgCl ₂	0,05	100	64	40
		0,1	100	62	40
		0,2	100	61	40
		0,3	100	52	40
		0,4	100	51	39
5	AlCl ₃	0,05	100	63	23
		0,1	100	50	17
		0,2	100	49	16
		0,3	100	49	16
		0,4	100	49	16
6	Без коагулянта	0	100	77	87

В ходе проведения эксперимента отмечено, что при созревании (старении), когда осадок оставляют стоять определенное время с маточным раствором и вводится коагулянт, перекристаллизация, при которой мелкие аморфные частицы растворяются, а более крупные кристаллические частицы растут, происходит значительно быстрее.

Это позволяет, превратить студенистый осадок в легко фильтруемый кристаллический.

Наиболее положительный результат был получен с использованием $Al_2(SO_4)_3$. Экспериментально было установлено количество коагулянта обеспечивающие оптимальное время осаждения.

Таким образом можно сказать, что использование коагулянтов в процессе приготовления железохромового катализатора, является перспективным направлением, разработка которого позволит сократить время и энергетические затраты в процессе его производства.

Список литературы: 1. Демиденко И.М. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности / [И.М. Демиденко, Н.А. Янковский, В.А. Степанов и др.]; под ред. Н.А. Янковского. – Горловка: КП «Горловская типография», 1998. – 198 с. 2. Гармаш Б.К. Разработка катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода / [Б.К. Гармаш, М.И. Ворожбян, А.В. Шапка и др.]; збірник матеріалів ІV Української науково-технічної конференції [’Сучасні проблеми технології неорганічних речовин’], (Дніпродзержинськ 14 – 16 жовтня 2008 р.) / Міністерство освіти і науки України, Дніпродзержинський державний технічний університет. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 170 – 171. 3. Мухленов И.П. Технология катализаторов / [И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко]; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. – 328 с. 4. Пат. 2275963 Российская федерация, МПК С2 В01J37/03, В01J23/745, В01J23/26. Способ приготовления железохромового катализатора / [З.В. Комова, Ф.В. Калинин, Н.С. Коробка и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «Алвиго-М». – № 2004110959/04; заявл. 13.04.04; опубл. 10.10.05.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Т.А. ДОНЦОВА, канд. хим. наук,

И.М. АСТРЕЛИН, докт. техн. наук,

С.В. НАЙДЕНКО, студент, НТУУ (КПИ), г. Киев, Украина

БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАРБОНАТОВ ИЗ БЕДНЫХ УКРАИНСКИХ ФОСФОРИТОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

Проведено теоретичний аналіз щодо придатності лактатної кислоти до біовилугування карбонатів із фосфоритів. Наведені порівняльні розрахунки розчинності кальцію карбонату та кальцію фосфату в кислому середовищі, які показали, що кальцію карбонат при рН середовища більш ніж 4,5 є розчинним, а кальцію фосфат на обраному діапазоні рН середовища майже нерозчинний. Проведено дослідження впливу температури, часу та норми кислоти на процес декарбонізації фосфоритів. Отримані результати свідчать, що використання лактатної кислоти для розчинення карбонатів у фосфоритах при розкладанні фосфатовмісної сировини є дуже перспективним.

A theoretical analysis of lactic acid to leaching of carbonates from phosphates is conducted. The following comparative calculations on solubility of calcium carbonate and calcium phosphate in acidic environments, which showed that calcium carbonate in the pH environment more than 4.5 is soluble, and calcium phosphate on the selected the pH range is insoluble. A study of the influence of temperature, time and amount of lactic acid in the process dissolution of carbonates in phosphates. The results indicate that the uses of lactic acid for dissolution of carbonates from phosphates are very promising.

Известно, что в Украине значительная часть запасов фосфорсодержащих минералов – фосфоритов характеризуется низким содержанием P_2O_5 (6 – 12 %) и высоким содержанием различных примесей, таких как карбонаты, глины, песок и др. Переработка такого сырья традиционными методами с целью получения неорганических солей и минеральных удобрений экономически нецелесообразна. В связи с этим представляют интерес новые, нетрадиционные – биотехнологические методы переработки фосфоритов, которые позволят извлекать ценные компоненты из бедного фосфорсодержащего сырья в промышленных объемах. При этом биовыщелачивание является экологически безопасным методом [1].

К одной из таких перспективных технологий относится метод органо-химического выщелачивания, в основе которого лежит взаимодействие химически активных продуктов метаболизма различных микроорганизмов (например, родов *Lactobacillus acidophilus*, *Lactococcus lactis*, *Aspergillus niger*) с минеральными компонентами нерастворимого сырья.

В результате этих взаимодействий последние переводятся в легко растворимые соединения, из которых впоследствии можно получить различную продукцию.

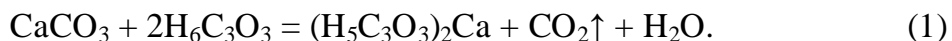
При переработке бедных фосфоритов, содержащих достаточно высокое количество карбонатов, первоочередной задачей является их декарбонизация. Традиционно удаление карбонатов осуществляется в основном термическим обжигом и, как следствие, процесс является достаточно энергоемким.

В связи с этим, для предварительной обработки фосфоритов (декарбонизации) предлагается использование таких метаболитов как карбоновые кислоты, которые очень легко могут растворить свободные карбонаты. Разложение карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой микробного происхождения – наиболее, на наш взгляд, благоприятная модель многостадийного процесса биологического выщелачивания фосфоритов. При этом разложение таких карбонатов как известняк (CaCO_3), магнезит (MgCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) сопровождается образованием водорастворимых солей лактатов соответствующих металлов и диоксида углерода, которые можно использовать в дальнейших технологических процессах. Кроме того, молочная кислота, полученная биотехнологическим способом, имеет низкую себестоимость, и, полученный с её помощью кальция лактат, может быть использован как ценная кормовая добавка для животноводства (при соответствующей очистке – в качестве пищевой или фармацевтической добавки).

Целью настоящей работы было исследование эффективности процесса разложения карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой.

В качестве объекта исследований был выбран фосфорит Ново-Амвросиевского рудника Донецкой области, содержащий до 30 % карбонатов (CO_2 – 12,5 – 13,0 %).

Разложение карбонатов на примере кальция карбоната молочной кислотой будет проходить по реакции:



При этом образуется водорастворимый кальция лактат, который легко можно отделить от фосфорита фильтрованием.

Эффективность проведения процесса декарбонизации фосфоритов молочной кислотой будет определяться выполнением двух необходимых условий:

1) разложение карбонатов должно происходить с максимальной полнотой;

2) фосфаты не должны разлагаться.

В связи с этим, был проведен теоретический анализ разложения карбонатов и фосфатов молочной кислотой с учетом закономерностей ионных равновесий в растворе [2]. Для оценки силы кислоты обычно пользуются значением отрицательного логарифма её константы диссоциации. Так, для фосфорной кислоты $pK_1 = 2,12$, для угольной кислоты $pK_1 = 6,35$ и для молочной $pK_1 = 3,84$. Из этих данных следует, что молочная кислота сильнее, чем угольная, но слабее фосфорной кислоты. Таким образом, теоретически карбонаты будут разлагаться молочной кислотой, а фосфаты – нет.

Кроме того, на разложение малорастворимых соединений влияет также рН среды. В связи с этим, был выполнен теоретический расчет растворимости кальция карбоната и кальция фосфата в зависимости от концентрации водородных ионов в водной среде, который представлен в виде кривых 1 и 2, соответственно, на рис. 1.

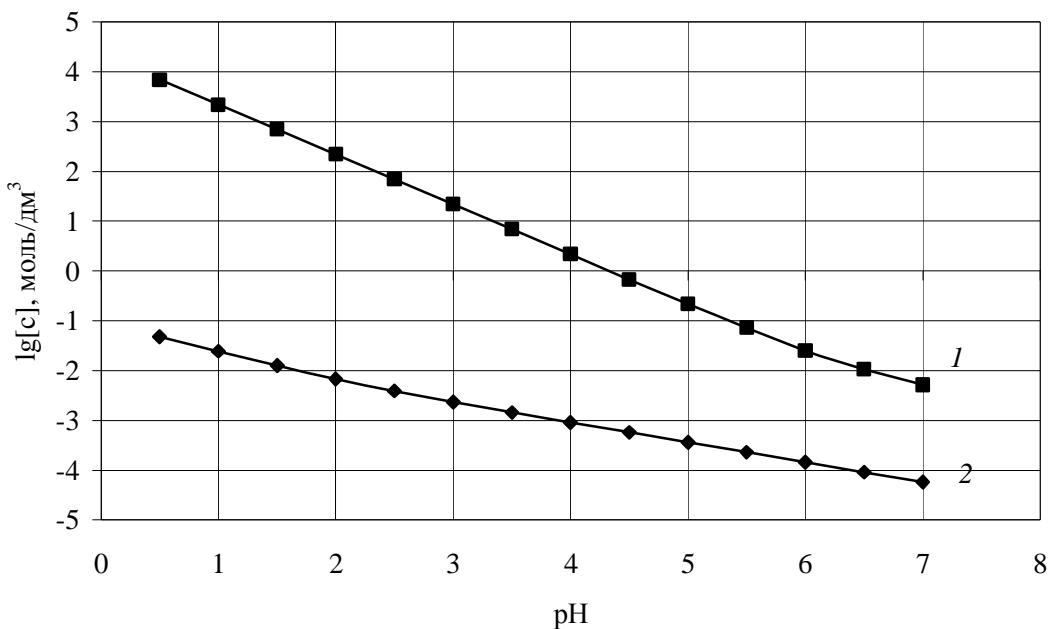


Рис. 1. Влияние рН раствора на растворимости кальция лактата (кривая 1) и кальция фосфата (кривая 2)

Из этого рисунка видно, что кальция карбонат хорошо растворяется при $pH \leq 4,5$, а кальция фосфат плохо растворим в представленном диапазоне рН среды.

Тем не менее, чтобы избежать даже незначительного растворения фосфатов, рН среды в процессе декарбонизации необходимо поддерживать на уровне $3,5 \div 4,5$.

Проведено экспериментальное исследование разложения карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой, в ходе которого было выявлено влияние продолжительности и температуры процесса разложения, а также нормы молочной кислоты на степень декарбонизации фосфоритов.

На рис. 2 представлены зависимости влияния времени контактирования и температуры процесса на разложение карбонатов.

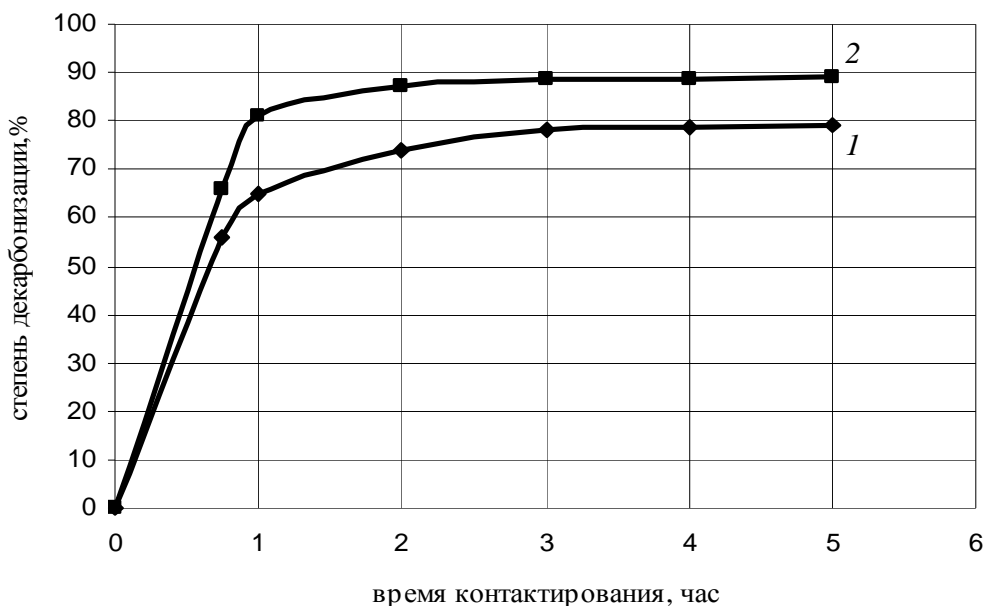


Рис. 2. Влияние времени и температуры разложения на декарбонизацию фосфорита:
кривая 1 – 293 К, кривая 2 – 333 К.
Норма кислоты к карбонатам 1 : 1.

Как видно из этого рисунка, с увеличением температуры степень декарбонизации увеличивается, в связи с положительным влиянием температуры на степень диссоциации молочной кислоты, соответственно, время для достижения максимальной степени декарбонизации с увеличением температуры процесса уменьшается. Так, для максимально достижимого выщелачивания карбонатов из фосфоритов при $T = 293$ К необходимо 3 часа, а при $T = 333$ К достаточно и 2-х часов.

Влияние нормы кислоты на эффективность разложения карбонатов можно оценить из данных рис. 3.

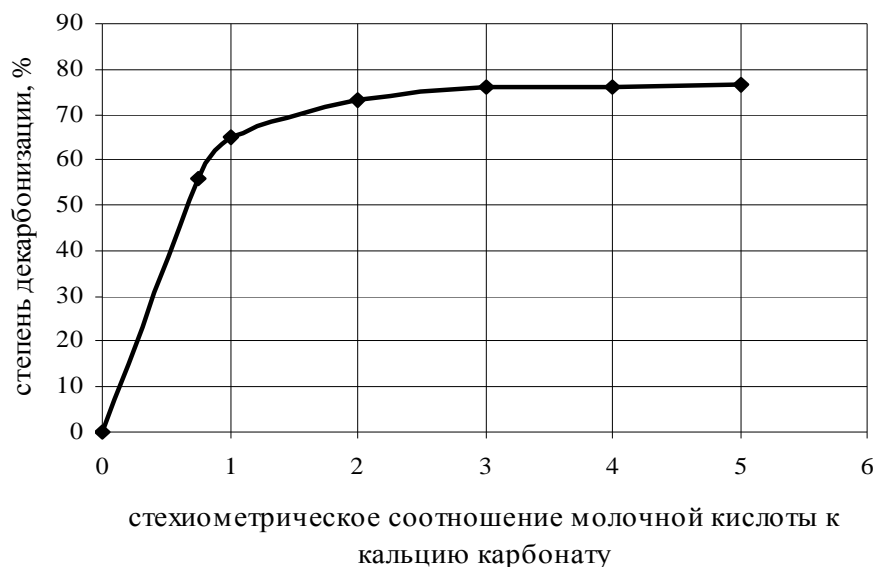


Рис. 3. Влияние нормы молочной кислоты на степень декарбонизации фосфорита (время разложения – 3 часа, $T = 293\text{ K}$).

Как видно, избыток молочной кислоты (до 3-х кратного по отношению к стехиометрически необходимому количеству) обуславливает увеличение степени декарбонизации фосфорита. По всей видимости, увеличение степени выщелачивания карбонатов связано с уменьшением рН процесса при избытке кислоты, тем самым увеличивая растворимость карбонатов.

Контроль возможного параллельного выщелачивания фосфора показал, что во всех экспериментах разложения кальция фосфата не наблюдалось.

Выводы.

Таким образом, на основании полученных результатов исследования разложения карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой показано, что:

- 1) процесс декарбонизации протекает достаточно эффективно (степень разложения карбонатов при определенных условиях достигает 90 %);
- 2) при этом фосфаты практически не разлагаются, степень декарбонизации увеличивается с ростом температуры процесса и нормы молочной кислоты;
- 3) минимальное время, которое необходимо для достижения технологически приемлемого разложения карбонатов составляет 2 часа.

Приведенные данные теоретического анализа, а также полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования метода органохимического выщелачивания низкокачественного фосфатного сырья молочной кислотой с целью его декарбонизации.

Список литературы: 1. Черненко В.Ю. Экологически безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов / [В.Ю. Черненко, И.М. Астрелин, Т.А. Донцова, А.В. Лапинский]: материалы Междунар. науч.-техн. конф. [«Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»], (Минск, 19 – 20 нояб. 2008 г.) / М-во образ-я респ. Беларусь, Белорусский Гос. Технолог. ун-т. – Минск, Белорусский Гос. Технолог. ун-т, 2008. – С. 137 – 138. 2. Астрелін І.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: [навч. посібник] / [І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук та ін.]; за ред. А.К. Запольського. – К.: Вища шк., 1992. – 399 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 66.094.373

Т.Ф. ЖУКОВСКИЙ, канд. техн. наук, УкрНИИЭП, г. Харьков

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Надана коротка характеристика вуглеводної сировини і продуктів її переробки. Відзначена перспективність використання відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВВК) та твердих продуктів спливання мазуту (ТПС) на теплових електростанціях (ТЕС) як вихідної сировини для одержування ванадієвої продукції. Розроблена технологія добування ванадію з ВВК, ТПС і одержування готового продукту з вмістом $82 \div 85\% \text{ V}_2\text{O}_5$.

The paper provides a summary overview of key properties and characteristics of hydrocarbon resources and derived products. It highlights the potential value of spent vanadium catalysts (SVC) and fuel oil combustion residue generated at the thermal power stations that can be used as input materials for vanadium-based products. The technology has been developed for vanadium recovery from SVC, featuring the $82 \div 85\%$ content of V_2O_5 in final products.

Критическая экологическая ситуация сложилась в Украине в сфере обращения с не утилизируемыми промышленными отходами разной консистенции (твердые, полусухие, шламы и другие). В наше время накоплено более 29 млрд. тонн всех видов промышленных отходов. Каждый год это количество увеличивается на 1,7 – 1,8 млрд. тон. Накопление отходов производства прогрессирует и доходит до критических пределов [1, 2].

Актуальность темы. В основную массу твердых промышленных отходов входят отходы металлургической, энергетической, химической и строительной отраслей промышленности Украины.

Среди твердых токсичных отходов, которые образуются в различных промышленных производствах, определенный интерес, с точки зрения получения из них товарной продукции, представляют отходы, содержащие ванадий, образующиеся в энергетической и химической отраслях промышленности.

В промышленно развитых странах количество ванадия, получаемого из этих продуктов, составляет значительную долю от общего объема, производимого из традиционного сырья.

В Японии из такого сырья получается до 20 % от общей потребности ванадия, а в США – 5 ÷ 10 %.

На Украине отсутствуют промышленно опробованные технологии извлечения ванадия из летучей золы и продуктов переработки нефти.

Во время процесса сжигания жидкого органического топлива (мазута) на тепловых электростанциях (ТЭС) происходит загрязнение окружающей природной среды твердыми продуктами сжигания (ТПС) – золошлаками, шламами, золой «уноса». Содержание в них токсичных соединений ванадия находится в пределах от 1,5 % до 20 % V_2O_5 , а никеля 1 – 5 %.

В высокотемпературной зоне котлоагрегата (топка, пароперегреватель) при сжигании мазута образуются зольные остатки (ТПС) с высоким содержанием пятиоксида ванадия – 15 ÷ 20 %. Шламы, получаемые после нейтрализации ТПС образующихся на поверхности воздухонагревателя, содержат 5 ÷ 10 % V_2O_5 . Основная масса зольных остатков – зола «уноса», часть которой оседает в газоходах и поступает в атмосферу содержит 1 ÷ 5 % V_2O_5 [3].

Кроме повышенного содержания соединений ванадия в ТПС, ценность их как источника вторичного сырья заключается в том, что они не требуют дополнительных этапов добычи, обогащения, агломерации, доменной плавки и деванадации чугуна в конверторах.

Данные технологические процессы являются обязательными при получении конверторных ванадиевых шлаков, исходного продукта для получения ванадия по пирогидрометаллургической технологии.

Основным источником загрязнения окружающей среды соединениями ванадия в химической промышленности являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), используемые при производстве серной кислоты.

Катализаторы типа СВД, БАВ, СВС и другие содержат 5 – 8 % ванадия.

В последнее время в различных химических процессах для очистки газовых смесей применяют в виде катализаторов оксиды ванадия и марганца (АВК-10М) [3], где концентрация оксида ванадия (V) достигает 12 – 20 %. Количество отходов ежегодно достигает 100 – 120 т.

Так, только на Сумском ПО «Химпром» после сернокислотного производства образуется 35 – 40 т отходов отработанных катализаторов, содержащих около 3,0 – 3,5 т оксида ванадия (V).

Такие отходы накапливаются на территории предприятия и в настоящее время не находят применения для вторичного использования или извлечения ценных компонентов.

Концентрация ванадия в зольных остатках ТЭС и отработанных ванадиевых катализаторах значительно превышает (в $10 \div 100$ раз) содержание V_2O_5 в традиционном рудном сырье титаномагниевого руды Качканарского месторождения ($0,14 \div 0,17$ % V_2O_5).

Несмотря на многочисленные исследования, дальнейшее совершенствование существующих технологий и разработка экологически безопасных технологий переработки ТПС и ОВК является важной и актуальной задачей, как для повышения техногенной безопасности, так и для улучшения экологического состояния окружающей природной среды в районе расположения предприятия.

Постановка задачи. Целью данной работы является создание новых эффективных и экологически безопасных технологических процессов при переработке ванадийсодержащих отходов производства.

Применяемые в настоящее время технологии [4] извлечения ванадия из конвертерных шлаков и техногенных ванадийсодержащих отходов состоят из ряда основных стадий:

- окислительного обжига шлаков или отходов с добавлением в качестве реакционно-способной добавки кальцинированной соды или известняка во-

вращающихся печах;

- выщелачивания обожженной шихты водой, серной кислотой, растворами соды или карбоната аммония;

- осаждения ванадия из растворов;

- сушки и плавки пентаоксида ванадия.

Многостадийность промышленной переработки сырья обуславливает большие потери ванадия на каждой стадий!

Наибольшие потери происходят на стадии окислительного обжига и выщелачивания.

В практике ванадиевого производства окислительный обжиг, в основном, ведут порошкообразной шихты (- 0,1 мм) в трубчатой вращающейся печи.

При окислительном обжиге потери ванадия при пылеуносе из печи составляют 10 ÷ 15 %.

Кроме того, обжиг техногенных отходов связан с загрязнением окружающей среды токсичными соединениями ванадия.

Исходя из этого, весьма перспективным направлением исследований является окисление трех – и четырех валентных соединений ванадия в автоклаве, что позволит значительно снизить выброс загрязняющих веществ в атмосферу и исключить энергоемкий процесс высокотемпературного обжига во вращающихся печах.

Результаты работы. В лабораторных условиях проведены исследования процесса окисления низших соединений ванадия (V^{+3} , V^{+4}) в пятивалентное состояние при повышенных температурах в автоклаве [5].

Для исследований были отобраны пробы золошлаков, шламов, золы «уноса» на Запорожской и Углегорской ГРЭС, Киевской ТЭЦ-5, Кременчугской ТЭЦ, а отработанных ванадиевых катализаторов – на ЗАО «Крымский ТИТАН», Сумское ПО «Химпром» и других предприятиях химической промышленности. Химический состав основных компонентов вторичного ванадийсодержащего сырья представлен в таблице.

Для исследований были подготовлены измельченные пробы отходов крупностью менее 0,01 мм.

В лабораторных условиях в автоклаве с электрообогревом объемом $V = 3$ литра было исследовано влияние следующих параметров, оказывающих влияние на степень извлечения ванадия из отходов: концентрация реак-

ционно – способной добавки, время выщелачивания, температура, отношение Т : Ж.

Таблица

Химический состав ТПС и ОВК

Место отбора проб	Массовое содержание основных компонентов, %							
	V ₂ O ₅	NiO	Fe	CaO	SiO ₂	MnO	S	C
Зола Запорожской ГРЭС	27,2	5,6	9,3	5,4	17,7	0,1	6,8	2,8
Зола Углегорской ГРЭС	27,0	6,6	10,5	12,0	6,8	0,05	10,2	2,6
Шлам Киевской ТЭЦ–5	4,7	2,4	19,6	20,9	1,1	0,33	2,71	5,9
Шлам Запорожской ГРЭС	7,31	0,66	31,5	17,5	5,2	0,3	5,2	2,7
Золошлак Углегорской ГРЭС	31,3	5,2	7,5	7,8	35,0	0,2	5,8	0,6
Зола «уноса» Кременчугской ТЭЦ	1,3	0,3	2,5	2,9	1,3	0,07	3,1	69,9
Отработанный ванадиевый катализатор	7,1	–	2,9	8,8	46,2	–	13,9	–

На основании результатов выполненных исследований была предложена принципиальная технологическая схема извлечения ванадия из зольных остатков ТЭС и ОВК (рисунок).

Технология включает следующие операции: подготовку зольных остатков, автоклавное 2^х-стадийное выщелачивание при повышенных температурах, фильтрование пульпы, осаждение V₂O₅ из растворов, фильтрование осадка и его сушку.

Основные оборудование и аппараты технологии: автоклав с перемешивающим устройством и обогревом; трубчатый вращающийся барабан для сушки V₂O₅; гидролизер; нутч-фильтры; сборники и смесительные баки для реагентов, пульпы, растворов; контрольно-измерительные приборы.

В ферросплавном цехе Чусовского металлургического завода (Российская Федерация) были опробованы процессы: выщелачивания ТПС и ОВК в автоклаве объемом V = 0,4 м³ при повышенных температурах, фильтрования пульпы, гидролитического осаждения V₂O₅ из растворов и сушки пентаоксида ванадия.

В результате проведенных промышленных испытаний установлено, что при 2^х-стадийном выщелачивании ТПС и ОВК с реакционно-способной добавкой (известняком) степень извлечения ванадия из отходов производства составила 83 ÷ 85 %.

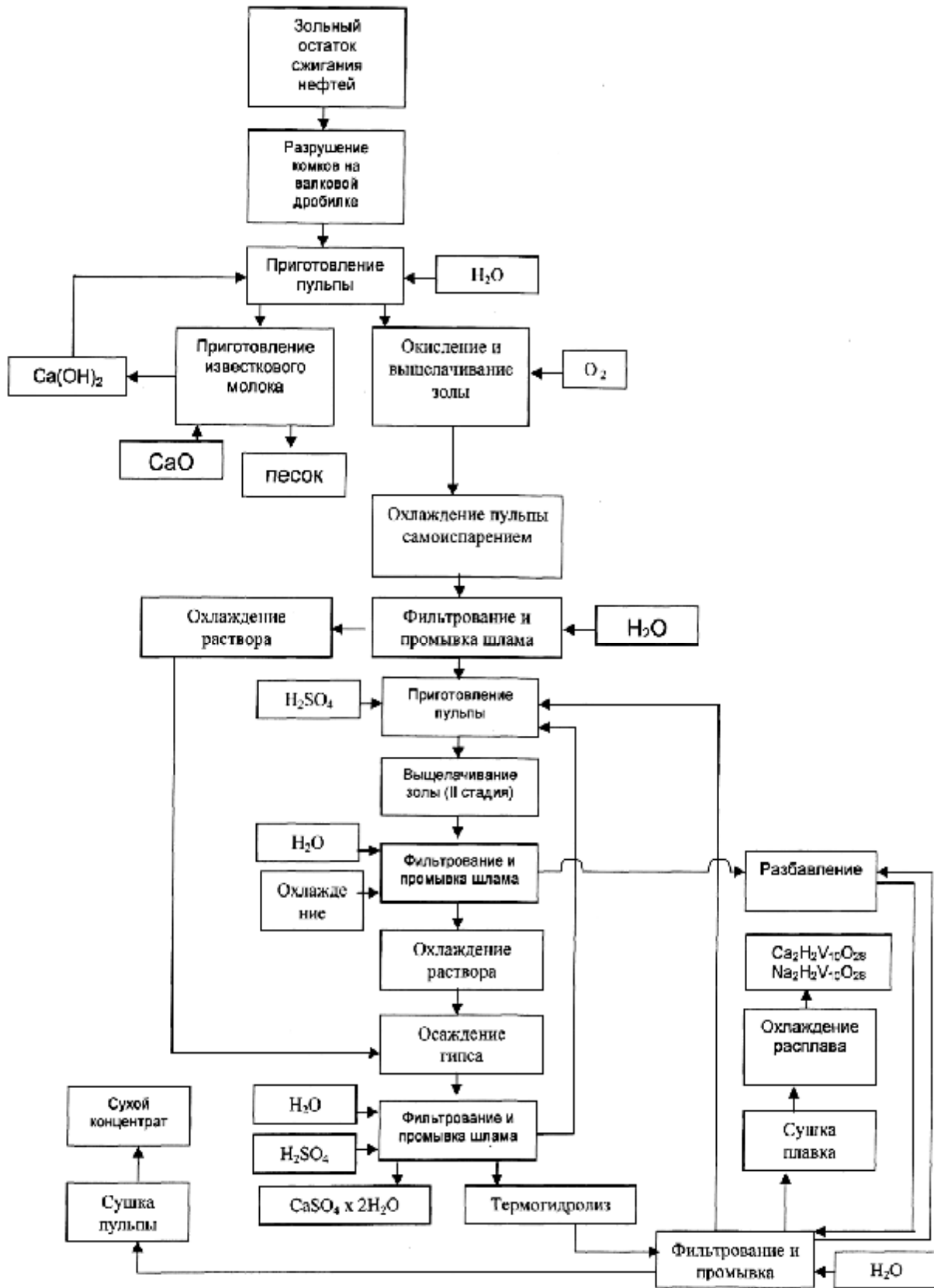


Рисунок – Принципиальная технологическая схема извлечения ванадия из зол ТЭС

Получен химический концентрат оксида ванадия с содержанием 82 – 85 % V_2O_5 , что соответствует его уровню в технической пятиокиси ванадия.

В опытно-промышленных условиях из полученного концентрата алюмотермическим способом выплавлен феррованадий марки ФВД 40У1,0, отвечающий ГОСТам, с пониженным содержанием примесей.

Выводы.

Разработана, исследована в лабораторных условиях и опробована в ферросплавном цехе Чусовского метзавода на опытной промышленной установке новая ресурсосберегающая и экологически ориентированная технология извлечения ванадия из отходов производства.

Преимуществом данной технологий в сравнении с существующими традиционными технологиями переработки ванадийсодержащих материалов является исключение экологически не безопасного и энергоемкого процесса – окислительного обжига шихты во вращающихся печах.

Технология обеспечивает безопасность на рабочих местах, исключает выброс загрязняющих веществ в атмосферу, замкнута по растворам, и при промышленной переработке ТПС и ОВК позволит улучшить экологическую ситуацию в районе предприятий химической промышленности и тепловых электростанций.

Список литературы: 1. *Астрелин И.М.* Современное состояние проблемы накопления и переработки твердых отходов в Украине / *И.М. Астрелин* // *Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення: зб. наук. праць.* – 2007. – С. 3 – 7. 2. *Мищенко В.С.* Сфера поводження з відходами: стратегія кризового періоду / *В.С. Мищенко* // *Экология и промышленность.* – 2009. – № 3. – С. 58 – 61. 3. *Жуковский Т.Ф.* Технология переработки вторичного сырья с получением ванадиевой продукции / *Т.Ф. Жуковский* // *Зб. наук. праць Дніпродзержинського технічного університету.* – 2007. – С. 174 – 177. 4. *Жуковский Т.Ф.* Отходы энергетики и химической промышленности – ценное вторичное сырье для получения ванадиевой продукции / *Т.Ф. Жуковский, В.Н. Топчий, Р.В. Топчий* // *Экология и промышленность.* – 2006. – № 1. – С. 54 – 56. 5. *Гринь Г.И.* Энергосберегающая автоклавная гидрохимическая технология извлечения ванадия из твердых продуктов сжигания мазута на энергетических установках / *Г.И. Гринь, Т.Ф. Жуковский, С.А. Гринь* // *Інтегровані технології та енергозбереження.* – 2002. – № 3. – С. 3 – 8.

Поступила в редколлегию 22.03.10

О.В. КОЖУРА, канд. хім. наук, **Б.І. МЕЛЬНИКОВ**, канд. техн. наук,
А.В. ДЕРІМОВА, **А. Г. МАНДРИКА**, ДВНЗ УДХТУ,
м. Дніпропетровськ, Україна

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ СИСТЕМИ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$

Для розрахунку фазової рівноваги закритої багатофазної системи $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ була створена термодинамічна модель, яка відтворює властивості технологічних розчинів та газової фази, що контактує з ними, за умов процесу абсорбції NO ($T = 273 - 323$ К, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5$ моль/дм³, $C_{\text{NOg}} = 0,05$ моль/дм³, $P = 10^5$ Па). Термодинамічна модель параметризована на підставі чисельних літературних даних і точно відтворює параметри подібних багатокомпонентних систем.

A thermodynamic model has been developed for calculating phase equilibria of multiphase closed system $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$. The model has been designed to reproduce the properties of process liquors and the corresponding vapor phases at NO absorption process conditions ($T = 273 - 323$ K, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5$ mol/dm³, $C_{\text{NOg}} = 0,05$ mol/dm³, $P = 10^5$ Pa). The model has been parameterized using a combination of an extensive literature database. The thermodynamic model accurately reproduces literature data for similar multicomponent systems.

Значну частку в загальному обсязі виробництва у галузі хімічної технології займають промислові процеси, пов'язані з утворенням оксидів азоту. В газових викидах багатьох виробництв ці високотоксичні сполуки містяться у порівняно невеликих кількостях і з концентрацією, що змінюється в широких межах (від 0,1 % до 10 %). При цьому, як у випадку утворення оксидів азоту у якості побічних продуктів, так і у разі їх цілеспрямованого одержання, виникає проблема утилізації оксидів азоту. Проте, не зважаючи на порівняно високу їх цінність як джерела зв'язаного азоту і великі капітальні витрати підприємств на знезараження викидів, у більшості випадках утилізація оксидів азоту звичайними методами у азотну кислоту є недоцільною. З цих причин для промисловості є актуальною розробка простих і компактних методів утилізації таких окислів в продукти зв'язаного азоту.

Для зв'язування та концентрування оксидів азоту С. Н. Ганзом [1] свого часу було запропоновано використовувати розчини FeCl_2 та FeSO_4 . На даний час в рамках вирішення проблеми очищення димних газів енергетичних установок широко використовуються технології знезараження оксидів азоту з використанням водних розчинів комплексних солей феруму (II). Такі проце-

си характеризуються високою ефективністю вилучення та у ряді випадків дозволяють накопичувати у абсорбенті сполуки зв'язаного азоту.

В системах на основі FeCl_2 та хлоридів лужних металів при використанні електрохімічних методів для регенерації абсорбенту в якості продуктів утилізації утворюються солі азотної кислоти, які доцільно виводити із системи у вигляді калійної селітри.

На виході зі стадії абсорбції у таких процесах розчини електролітів складають багатофазну систему, яка може містити залишки NO та хлористий нітрозил. Наявність останнього навіть у невеликих кількостях є небажаною по причині високої токсичності. З іншого боку, хлористий нітрозил, особливо вологий, є надзвичайно корозійним для більшості металів. Тому присутність його в абсорбційній системі вимагає прийняття додаткових заходів для захисту устаткування.

Максимально можливий вміст хлористого нітрозилу на виході з абсорберу як в технологічних розчинах, так і у газовій фазі, що контактує з ними, можна оцінити на підставі аналізу відомих термодинамічних та експериментальних даних закритої багатофазної системи $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$.

Математична модель. Вирішення задачі термодинамічної рівноваги здійснювалося методом мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса шляхом розв'язання систем алгебричних нелінійних рівнянь, побудованих за законом діючих мас (метод констант рівноваги).

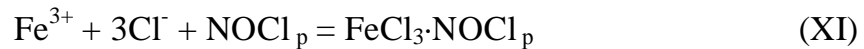
За рахунок коефіцієнтів активності, розрахованих по методу Дебая-Хюккеля у третьому наближенні, теорія враховує ефекти сольватації, комплексоутворення або асоціації, коротких (причому враховується взаємодія нейтрально заряджених часток) взаємодій, зміни концентрації і температури у водних розчинах електролітів з помірною іонною силою.

При плануванні розрахунку термодинамічної рівноваги досліджуваної системи і визначення впливу концентрацій іонів H^+ , Cl^- і NO_3^- на рівновагу використовувався центральний композиційний ротатбельний план.

Для виявлення міри впливу іонів Fe^{3+} і величини іонної сили розчину на рівноважний склад досліджувана система була також розглянута в умовах відсутності іонів Fe^{3+} .

Основні положення. В літературі представлено багато даних стосовно реакцій, що можуть протікати в досліджуваній системі, проте за для спро-

шення розв'язання задачі термодинамічної рівноваги у якості основних було обрано одинадцять кінетично незалежних реакцій, а саме:



З урахуванням розчинності компонентів та з огляду на робочі концентраційні умови процесу синтезу калійної селітри були обрані наступні початкові концентрації речовин: $C_0(\text{Fe}^{3+}) = 0,5$ моль/кг, $C_0(\text{Cl}^-) = 1 \div 3$ моль/кг, $C_0(\text{NO}^3) = 2 \div 4$ моль/кг, $C_0(\text{H}^+) = 0,5 \div 2,5$ моль/кг, $C_0(\text{NO}_r) = 0,05$ моль/л.

Залежність константи рівноваги від температури розраховувалась відповідно до рівняння:

$$\ln K_j = \frac{-\Delta G_{T,j}}{R \cdot T} \quad (1)$$

Величина енергії Гіббса j -ї реакції при температурі T приблизно визначалась за рівнянням:

$$\Delta G_{T,j} = \Delta G_{r,j}^0 \frac{T}{T_r} - \frac{T \cdot (T - T_r)}{T_r^2} \Delta H_r^0 \quad (2)$$

де $\Delta G_{r,j}^0$ – вільна енергія Гіббса j -ї реакції при стандартній температурі T_r , Дж/моль; ΔH_r^0 – стандартна ентальпія хімічної реакції, Дж/моль; T – температура, К.

Енергії Гіббса і теплоти утворення речовин, що беруть участь в реакціях, були взяті з роботи [2] і приведені в табл. 1.

Значення розрахованих за рівнянням (1) констант реакцій (I – III), а також величини констант рівноваги реакцій (IV – XI) [3] вказані в табл. 2.

Таблиця 1

Термодинамічні властивості реагентів і продуктів в реакціях (I – III)

Речовина	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
H ⁺	0	0
NO ₃ ⁻	-108,74	-205,0
Cl ⁻	-131,228	-167,159
NOCl _ж	67,16	20,138
H ₂ O	-241,294	-287,718
NO _ж	102,133	78,819
NOCl _г	66,096	51,714
NO _г	86,6	90,291

Таблиця 2

Константи рівноваги реакцій (I – XI)

Реакція	K ₂₉₈	K ₃₂₃
(I)	1,03·10 ⁻³	3,23·10 ⁻³
(II)	1,9·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
(III)	0,65	0,22
(IV)	26,3	47,86
(V)	95,5	190,5
(VI)	5,25	20,89
(VIII)	6,6·10 ⁻³	19,5·10 ⁻³
(IX)	1,7·10 ⁶ ·γ _{H⁺} ·γ _{Cl⁻}	2,8·10 ⁵ ·γ _{H⁺} ·γ _{Cl⁻}
(X)	15,4·γ _{H⁺} ·γ _{NO₃⁻}	1,665·γ _{H⁺} ·γ _{NO₃⁻}

Коефіцієнти активності розраховувалися за рівнянням (3):

$$\lg(g_i) = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{*} + B \cdot \sqrt{I} \quad (3)$$

$$1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}$$

де z_i – заряд i -го іона; I – іонна сила розчину; A , B і B^* – константи, які залежать від температури; a_i – ефективний діаметр гідратованого i -го іона; $B \cdot \sqrt{I}$ – відображає поправку на короткі взаємодії.

Величини констант рівняння Дебая-Хюккеля (3) представлені в табл. 3 [4, 5].

Таблиця 3

Значення констант рівняння Дебая-Хюккеля

Т, К	A, (кг·моль ⁻¹) ^{1/2}	B·10 ⁻¹⁰ , кг ^{1/2} ·моль ^{-1/2} ·м ⁻¹	B*, кг·моль ⁻¹
273	0,509	0,3284	0,0410
323	0,534	0,3326	0,0430

Для розрахунку рівноважного складу при всіх початкових умовах було прийнято значення множника $a_i \cdot B$ рівним 1,5 кг^{1/2}·моль^{-1/2} [6], осмотичний коефіцієнт розчину рівним $\Phi = 1,1$.

Коефіцієнт активності води в розчинах електролітів розраховувався за рівнянням:

$$\lg(g_{H_2O}) = \frac{-\Phi \cdot \sum_i x_i}{\ln(10) \cdot 55,51} \quad (4)$$

де Φ – осмотичний коефіцієнт розчину; x_i – концентрація i -го іона, моль/кг.

Матеріальний баланс по Fe³⁺, Cl⁻ і NO має наступний вигляд (5):

$$C_0(Fe^{3+}) = C(Fe^{3+}) + C(FeCl^{2+}) + C(FeCl_2^+) + C(FeCl_{3p}) + C(Fe(OH)^{2+})$$

$$C_0(Cl^-) = C(Cl^-) + C(FeCl^{2+}) + 2 \times C(FeCl_2^+) + 3 \times C(FeCl_{3p}) + C(NOCl_p) + C(NOCl_2)$$

$$C_0(NO_2) = C(NO_p) + C(NO_2) + \frac{2}{3} \times C(NOCl_p) + \frac{2}{3} \times C(NOCl_2) \quad (5)$$

де C_i – рівноважна концентрація A_i речовини, моль/кг.

На підставі матеріального балансу (5) складено дві системи рівнянь, в одній з яких рівноважні концентрації NO виражені через рівноважну концен-

трацію NOCl у газовій фазі, а в другій – через рівноважну концентрацію NOCl у рідкій фазі.

Нехай $C(Fe^{3+}) = x$, $C(Cl) = y$, $C(NOCl_2) = z$, тоді після підстановки констант рівноваги і алгебричних перетворень маємо систему з трьох рівнянь з трьома невідомими x , y і z (6).

$$C_0(Fe^{3+}) - x \cdot \left(1 + \frac{K_{IV}}{K_{IVg}} \cdot y + \frac{K_V}{K_{Vg}} \cdot y^2 + \frac{K_{VI}}{K_{VIg}} \cdot y^3 + \frac{K_{VII}}{K_{VIIg}} \cdot \frac{C(H_2O)}{C(H^+)}\right) = 0;$$

$$C_0(Cl^-) - y - x \cdot \left(\frac{K_{IV}}{K_{IVg}} \cdot y + 2 \cdot \frac{K_V}{K_{Vg}} \cdot y^2 + 3 \cdot \frac{K_{VI}}{K_{VIg}} \cdot y^3\right) - z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{IIIg}}\right) = 0;$$

$$C_0(NO_2) - \sqrt{\left(\frac{z \cdot R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{IIIg}}\right)^3 \cdot \frac{K_{Ig}}{y^3 K_{OI}}} \cdot \left(1 + \frac{K_{IIg}}{R \cdot T \cdot K_{II}}\right) - \frac{2}{3} z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{IIIg}}\right) = 0. \quad (6)$$

де $K_{OI} = K_I \cdot \frac{[NO_3^-] \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2}$, K_n – константи рівноваги реакцій (I – VI, VIII);

K_{ng} – константа рівноваги n -ої реакції, виражена через коефіцієнти активності; T – температура в хімічній системі, К; R – універсальна газова постійна, $R = 8,3145$ Дж/моль.

Нехай $C(Fe^{3+}) = x$, $C(Cl) = y$, $C(NOCl_p) = z$. Після підстановки констант рівноваги і алгебричних перетворень маємо систему з трьох рівнянь з трьома невідомими x , y і z (7).

$$C_0(Fe^{3+}) - x \cdot \left(1 + \frac{K_{IV}}{K_{IVg}} \cdot y + \frac{K_V}{K_{Vg}} \cdot y^2 + \frac{K_{VI}}{K_{VIg}} \cdot y^3 + \frac{K_{VII}}{K_{VIIg}} \cdot \frac{C(H_2O)}{C(H^+)}\right) = 0;$$

$$C_0(Cl^-) - y - x \cdot \left(\frac{K_{IV}}{K_{IVg}} \cdot y + 2 \cdot \frac{K_V}{K_{Vg}} \cdot y^2 + 3 \cdot \frac{K_{VI}}{K_{VIg}} \cdot y^3\right) - z \cdot \left(1 + \frac{K_{IIIg}}{R \cdot T \cdot K_{III}}\right) = 0;$$

$$C_0(NO_2) - \sqrt{\frac{z^3 \cdot K_{Ig}}{y^3 \cdot K_{OI}}} \cdot \left(1 + \frac{K_{IIg}}{R \cdot T \cdot K_{II}}\right) - \frac{2}{3} z \cdot \left(1 + \frac{K_{IIIg}}{R \cdot T \cdot K_{III}}\right) = 0. \quad (7)$$

Рівняння для розрахунку рівноважних концентрацій $C(NO_p)$ і $C(NO_2)$, отримані на основі матеріального балансу (5), мають наступний вигляд:

$$C(NO_p) = \left[C_0(NO_2) - \frac{2}{3} \cdot (C(NOCl_p) + C(NOCl_2)) \right] \cdot \left(1 + \frac{K_{IIg}}{R \cdot T \cdot K_{II}} \right)^{-1} \quad (8)$$

$$C(NO_2) = \left[C_0(NO_2) - \frac{2}{3} \cdot (C(NOCl_p) + C(NOCl_2)) \right] \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{II}}{K_{IIg}} \right)^{-1} \quad (9)$$

При відсутності заліза в системі матеріальний баланс, складений по Cl^- і NO , є наступним (10):

$$C_0(Cl^-) = C(Cl^-) + C(NOCl_p) + C(NOCl_2)$$

$$C_0(NO_2) = C(NO_p) + C(NO_2) + \frac{2}{3} \cdot C(NOCl_p) + \frac{2}{3} \cdot C(NOCl_2) \quad (10)$$

При $C(Cl^-) = y$, $C(NOCl_2) = z$, а також після підстановки констант рівноваги та відповідних алгебричних перетворень отримана система з двох рівнянь з двома невідомими y і z (11).

$$C_0(Cl^-) - y - z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{IIIg}} \right) = 0;$$

$$C_0(NO_2) - \sqrt{\left(\frac{z \cdot R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{IIIg}} \right)^3 \cdot \frac{K_{Ilg}}{y^3 K_{OI}}} \cdot \left(1 + \frac{K_{IIg}}{R \cdot T \cdot K_{II}} \right) - \frac{2}{3} z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{IIIg}} \right) = 0. \quad (11)$$

Розв'язання систем нелінійних рівнянь (6, 7, 11) і рівнянь (8, 9) для всіх комбінацій вихідного складу компонентів при температурах 298 і 323 К здійснювалося методом Ньютона.

Обговорення результатів. Аналіз планів експериментів проводився методом найменших квадратів. В результаті термодинамічного моделювання були отримані трьохвимірні графіки, що відображають вплив різних параметрів на рівноважний склад досліджуваної системи. А саме, було виявлено, що при збільшенні концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ в розчині концентрація нітрозил хлориду в газовій фазі змінюється нерівномірно. В області низької кислотності при температурі 298 °С спостерігається слабка нелінійна залежність концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- та NO_3^- , яка проходить через мінімум функції відгуку (рис. 1 та рис. 2).

Зі збільшенням температури розчину до 50 °С не лінійність поверхні відгибу стає більш вираженою. З іншого боку, при збільшенні концентрації іонів Cl^- та NO_3^- ця нелінійна ділянка зменшується.

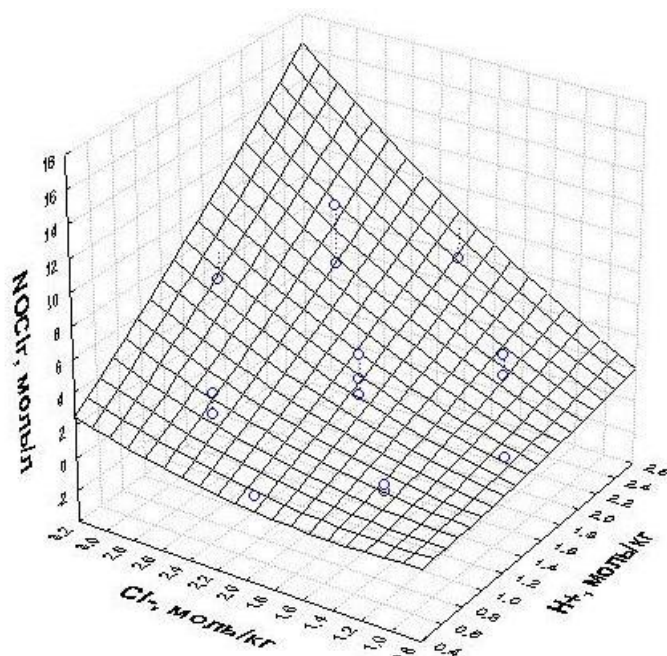


Рис. 1. Залежність концентрації $C(\text{NOCl}_2) \cdot 10^6$ (моль/л) від кількості іонів H^+ та Cl^- у системі $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 298 К і концентрації NO_3^- , яка дорівнює 3,6 моль/кг

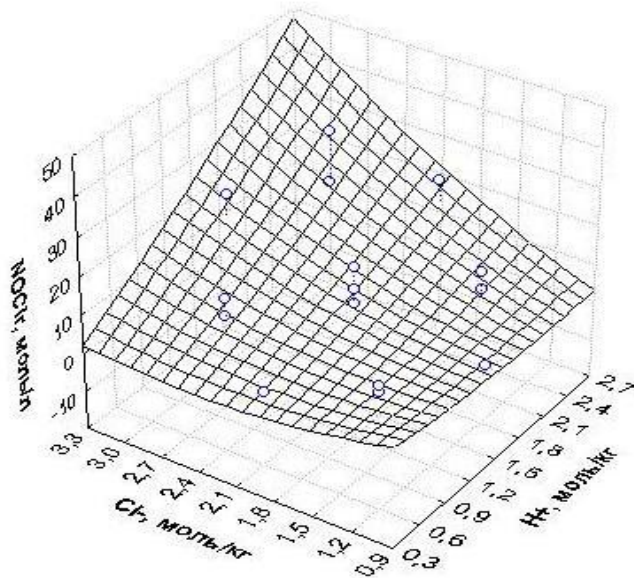


Рис. 2. Залежність концентрації $C(\text{NOCl}_2) \cdot 10^6$ (моль/л) від кількості іонів H^+ та Cl^- у системі $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 323 К і концентрації NO_3^- , яка дорівнює 2,4 моль/кг

Вплив іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ можна пояснити особливостями розчинності NO_x в даній системі (рис. 3)

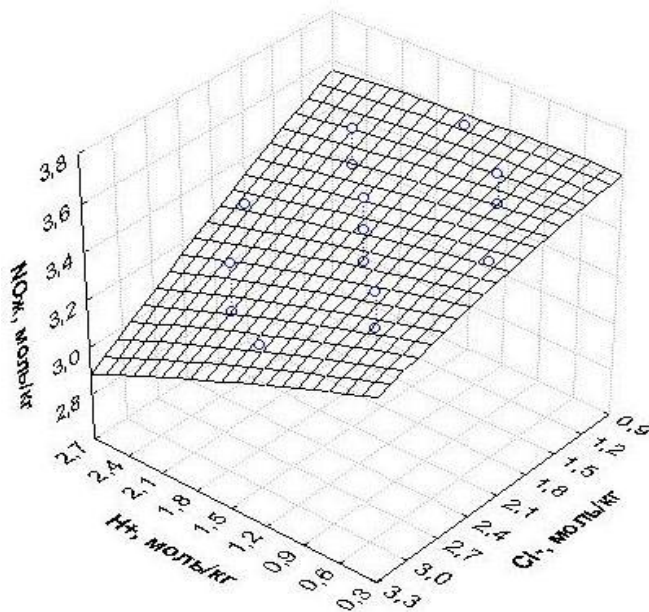


Рис. 3. Залежність концентрації $C(\text{NO}_{ж}) \cdot 10^2$ (моль/кг) від кількості іонів H^+ та Cl^- у системі $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 298 К і концентрації NO_3^- , яка дорівнює 3,0 моль/кг

В області високих концентрацій залежність зміни концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ у розчині при температурі 25 °С, як і при температурі 50 °С, має характер, наближений до лінійного.

Це може пояснюватися сумісним впливом концентрації іонів та іонної сили розчину. З одного боку збільшення концентрації Cl^- , H^+ та NO_3^- зміщує рівновагу у бік утворення нітрозил хлориду, з іншого боку, зі зростанням концентрації іонів збільшується відхил розчину від ідеальності. Це призводить до ускладнення залежностей в системі і появи лінійної ділянки поверхні відгуку.

Що до впливу окремих іонів на рівновагу, то можна зробити висновок, що найбільший вплив на концентрацію нітрозил хлориду в газовій фазі має Cl^- .

Розглянемо детально вплив температури на рівновагу. Підвищення температури призводить до збільшення концентрації нітрозил хлориду як в газовій фазі, так і в розчині, причому в розглянутому діапазоні температур кон-

центрація нітрозил хлориду в газовій фазі збільшується в 3 – 4 рази, а в розчині – приблизно в 1,3 рази.

Стосовно впливу концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та кислотності на кількість нітрозил хлориду в розчині, то він має той самий характер, що вплив цих факторів на концентрацію нітрозил хлориду в газовій фазі.

Присутність іонів Fe^{3+} у кількості 0,5 моль/кг у досліджуваному діапазоні температур і концентрацій інших іонів не має суттєвого впливу на кількість нітрозил хлориду, який утворюється в системі (рис. 4).

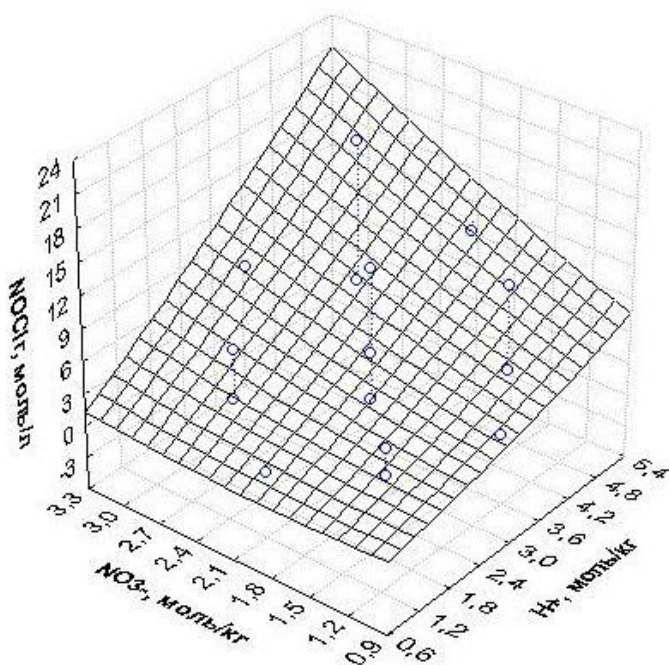


Рис. 4. Залежність концентрації $C(\text{NOCl}_2) \cdot 10^6$ (моль/л) від кількості іонів H^+ та NO_3^- у системі $\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 298 К і концентрації іонів Cl^- , яка дорівнює 2,6 моль/кг

Висновки.

В результаті термодинамічного моделювання було виявлено, що при збільшенні концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ в розчині концентрація нітрозил хлориду в газовій фазі змінюється нерівномірно.

В області низької кислотності при температурі 298 К спостерігається слабка нелінійна залежність концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- та NO_3^- , що зі збільшенням температури розчину до 323 К стає більш вираженою. З іншого боку, при збільшенні концентрації іонів Cl^- та NO_3^- не лінійність зменшується.

В області високих концентрацій залежність зміни концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ у розчині при температурі 298 К, як і при температурі 323 К, має характер, наближений до лінійного.

Найбільший вплив на концентрацію NOCl в газовій фазі має Cl^- .

При збільшенні температури в розглянутому діапазоні концентрація нітрозил хлориду в газовій фазі збільшується в 3 – 4 рази, а в розчині – приблизно в 1,3 рази.

Вплив концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та кислотності на кількість нітрозил хлориду в розчині має характер, подібний до впливу цих факторів на концентрацію нітрозил хлориду в газовій фазі.

Присутність іонів Fe^{3+} у кількості 0,5 моль/кг у досліджуваному діапазоні температур і концентрацій інших іонів не має суттєвого впливу на кількість нітрозил хлориду, який утворюється в системі.

Присутність нітрозил хлориду в газовій фазі розглянутої системи вимагає прийняття спеціальних заходів щодо захисту устаткування та персоналу.

Список літератури: 1. Ганз С.Н. Поглощение окиси азота сульфатом закиси железа / С.Н. Ганз, Л.И. Мамон // ЖПХ. – 1962. – Т XXVI. – № 10. – С. 1005 – 1013. 2. *Massucci Mario* Equilibrium Partial Pressures. Thermodynamic Properties of Aqueous and Solid Phases, and Cl_2 Production from Aqueous HCl and HNO_3 and Their Mixtures / *Mario Massucci, Simon L. Clegg, Peter Brimblecombe* // J. Phys. Chem. A. – 1999. – № 103 (21). – P. 4209 – 4226 3. *Stefansson Andri* Iron(III) complexation in hydrothermal solutions – An experimental and theoretical study / *Andri Stefansson, Kono H. Lemkeb, Terry M. Seward* // J. Phys. Chem. A. – 2008. – № 21. – P. 1209 – 1220 4. *Helgeson H.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye–Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties / *H.C. Helgeson, D.H. Kirkha* // Am. J. Sci. – 1974. – № 274. – P.1199 – 1261. 5. *Archer D.G.* The dielectric constant of water and Debye-Huckel limiting law slopes / *D.G. Archer, P. Wang* // J. Phys. Chem. Ref. – 1990. – № 19. – P. 371 – 411. 6. *Ciavatta L.* The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria / *L. Ciavatta* // Ann. Chim. – 1980. – № 70. – P. 551 – 567. 7. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей / под ред. *В.В. Налимова*. – М.: Металлургия, 1982. – 384 с. 8. *Асатурян В.И.* Теория планирования эксперимента / *В.И. Асатурян*. – М.: Радио и связь, 1983. – 418 с. 9. *Epstein Irving R.* A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid / *Irving R. Epstein, Kenneth Kustin, Linda Joyce Warsaw* // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102, № 11. – P. 3751 – 3758.

Надійшла до редколегії 22.03.10

К.А. КУЧЕР, Министерство промышленной политики Украины

В.И. СОЗОНТОВ, докт. техн .наук, **В.В. КАЗАКОВ**, докт. техн .наук,
 ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", г. Северодонецк, Украина

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн .наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков. Украина

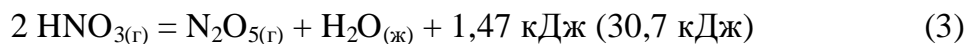
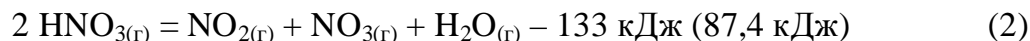
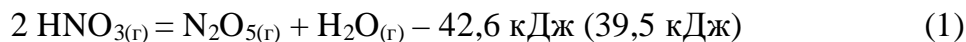
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

На підставі теоретичних досліджень показана можливість отримання розчинів $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ методом термічного розкладання концентрованої азотної кислоти і ректифікації продуктів, що виникають. Розраховані термодинамічні константи і концентрації компонентів в умовах хімічної рівноваги можливих реакцій, що протікають в процесі розкладання азотної кислоти.

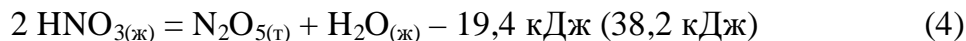
Based on theoretical research, a possibility is shown to produce $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ solutions through thermal decomposition of nitric acid and rectification of obtained products. Thermodynamic constants and concentrations of components are calculated in conditions of chemical equilibrium of possible reactions observed during nitric acid decomposition.

Структура азотной кислоты и склонность ее к самоионизации с образованием ионов NO_2^+ и NO_3^- при высоких концентрациях указывают на то, что эти свойства могут служить основой для разработки технологии получения растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ методом термического разложения HNO_3 при температуре ее кипения под атмосферным давлением.

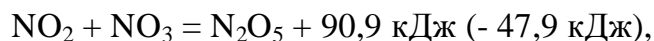
В газовой фазе N_2O_5 образуется по уравнениям (в скобках указаны значения изменений стандартных свободных энергий) [1, 2]:



Наряду с реакцией самоионизации в жидкой фазе протекает также реакция:



Образующиеся по реакции (2) NO_2 и NO_3 реагируют по уравнению:

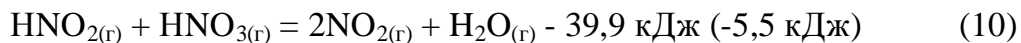
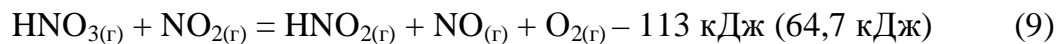
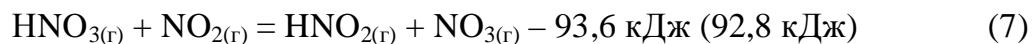
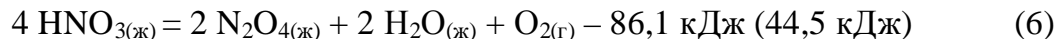
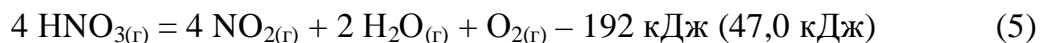


равновесие которого значительно смещено в правую сторону, так как энергия Гиббса отрицательна и составляет 47,9 кДж/моль.

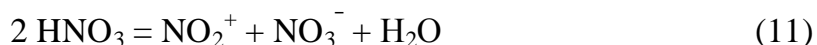
Однако следует отметить, что разложение азотной кислоты по реакции (2) наименее вероятно, поскольку у нее изменение свободной энергии положительное и в 2,2 – 2,9 раза больше по сравнению с другими реакциями.

Эндотермические реакции (1) и (4) имеющие близкие положительные значения энергии Гиббса, равные 39,5 и 38,2 кДж/моль соответственно, вероятны в равной мере, поскольку первая протекает в газовой фазе, а вторая – в жидкости. Наиболее вероятно разложение азотной кислоты по реакции (3), имеющей энергию Гиббса 30,7 кДж/моль, с образованием газообразного N_2O_5 , сопровождающегося конденсацией паров H_2O , которая дает незначительный отрицательный тепловой эффект, т.е. реакция идет с небольшим выделением тепла.

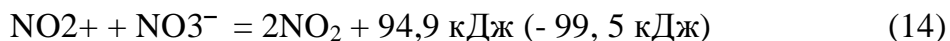
Для успешной реализации технологического процесса получения растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ необходима ректификация азотной кислоты сверхазеотропной концентрации. При атмосферном давлении в процессе ректификации массовая концентрация HNO_3 будет понижаться до 70 %, а температура повышаться до 122 °С. В результате этого будет наблюдаться разложение азотной кислоты и, следовательно, снижается степень ее использования. Нежелательное разложение HNO_3 может протекать по уравнениям:



Не исключено разложение HNO_3 в жидкой фазе по уравнению:



с последующим переносом электрона по реакции и распадом оксидов азота по уравнениям:



Отсутствие термодинамических констант для NO_2^+ не позволяет определить изменение свободных энергий и тепловых эффектов реакций (11) и (12) и, следовательно, направление процессов.

Реакции разложения азотной кислоты в газовой (5) и жидкой (6) фазах, сопровождающиеся образованием NO_2 и N_2O_4 , имеют сравнительно большие положительные энергии Гиббса, указывающие на смещение равновесий в левую сторону. Равновесия реакций взаимодействия HNO_3 с образующимся NO_2 (7) и (9) еще сильнее смещены влево, так как их энергии Гиббса положительны и в 1,5 – 2,0 раза больше, чем реакций (5) и (6). Распад неустойчивого NO_3 по уравнению (8) будет способствовать смещению вправо равновесия реакции (7), а взаимодействие азотистой и азотной кислот (10) – реакции (9). Все реакции, связанные с процессом разложения азотной кислоты, идут с поглощением тепла, поэтому при повышении температуры их равновесия будут смещаться в правую сторону. При разработке технологического процесса получения растворов HNO_3 – N_2O_5 методом термического разложения азотной кислоты и ректификации образующихся продуктов необходимо учитывать побочные реакции, в том числе и распада N_2O_5 , ведущие к снижению выхода готового продукта и степени полезного использования исходного сырья.

Исходя из механизма разложения азотной кислоты, пентаоксид диазота образуется по реакциям (1) – (4). Константы равновесий этих реакций при стандартных условиях соответственно равны $1,3 \cdot 10^{-7}$; $5,6 \cdot 10^{-10}$; $4,5 \cdot 10^{-6}$; $2,1 \cdot 10^{-7}$, что характеризует смещение равновесий в левую сторону. Все реакции, за исключением (2), протекают без изменения объема.

Так как реакция (2) наиболее вероятна, то процесс термического разложения HNO_3 целесообразно проводить при атмосферном давлении и температуре кипения концентрированной азотной кислоты, равной 85 °С.

Константы равновесий реакций разложения HNO_3 при указанной температуре составляют $2,3 \cdot 10^{-6}$; $4,6 \cdot 10^{-12}$; $4,0 \cdot 10^{-6}$ и $7,6 \cdot 10^{-7}$.

Константа равновесия экзотермической реакции (3), сопровождающаяся конденсацией паров воды, с повышением температуры незначительно понижается. В то время как константы равновесий других реакций, протекающих с поглощением тепла, при увеличении температуры возрастают.

Для определения количеств разложившейся азотной кислоты и образовавшегося N_2O_5 используем реакцию (1), константа равновесия которой имеет вид [3]:

$$K_p = P_{N_2O_5} \cdot P_{H_2O} / P_{HNO_3}^2 \quad (15)$$

Из взятого 1 моля HNO_3 разлагается x молей. При достижении равновесия в газовой фазе будет содержаться: $1 - x$ молей HNO_3 ; $0,5x$ молей N_2O_5 и $0,5x$ молей H_2O .

Общее число молей равно 1.

При атмосферном давлении константа равновесия разложения HNO_3 равна:

$$2,3 \cdot 10^{-6} = 0,5x \cdot 0,5x / (1 - x)^2 \quad (16)$$

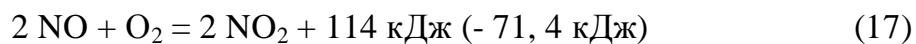
Число молей разложившейся азотной кислоты составляет $3,03 \cdot 10^{-3}$, а образовавшегося N_2O_5 – $1,52 \cdot 10^{-3}$ моля. Так как из 1 моля HNO_3 разложилось $3,03 \cdot 10^{-3}$ молей, то можно отметить, что степень разложения при достижении равновесия равна приблизительно 0,3 %, а объемная концентрация N_2O_5 в газовой смеси составляет 0,15 %. Увеличение концентрации N_2O_5 можно получить за счет ректификации образующихся продуктов при эффективных технологических и гидродинамических параметрах процесса.

Наряду с реакциями, приводящими к образованию N_2O_5 , протекают побочные реакции разложения HNO_3 и N_2O_5 . Разложение N_2O_5 будет происходить в укрепляющей части ректификационной колонны. При температуре кипения безводной азотной кислоты константа равновесия реакции разложения N_2O_5 в газовой фазе возрастает на порядок и составляет $2,2 \cdot 10^4$. С целью снижения степени разложения N_2O_5 необходимо создание определенных условий, предотвращающих достижение равновесия, а также уменьшение температуры.

В исчерпывающей части ректификационной колонны будет разлагаться азотная кислота по реакциям (5) – (10). При стандартных условиях константы равновесия реакций разложения HNO_3 в газовой (5) и жидкой (6) фазах соот-

ветственно равны $6,2 \cdot 10^{-9}$ и $1,7 \cdot 10^{-8}$. В процессе ректификации азотной кислоты ее концентрация будет понижаться до азеотропного состава, а температура повышаться до $122 \text{ }^\circ\text{C}$. Константы равновесий этих реакций будут составлять при данной температуре $1,0$ и $8,4 \cdot 10^{-5}$, т.е. разложение азотной кислоты проходит преимущественно в газовой фазе.

Рассматривая механизм разложения HNO_3 по реакциям (7) – (10), видно, что константа равновесия реакции взаимодействия HNO_3 и NO_2 при $122 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $6,6 \cdot 10^{-13}$. Смещению равновесия вправо этой реакции способствует распад NO_3 по реакции (8), константа равновесия которой равна $5,4 \cdot 10^5$ и реакция взаимодействия азотной и азотистой кислот (10), константа равновесия которой составляет $4,6 \cdot 10^2$. Константа равновесия реакции взаимодействия HNO_3 и NO_2 , протекающая по уравнению (9), равна $3,6 \cdot 10^{-7}$. На смещение равновесия этой реакции будет оказывать реакция (10) и взаимодействие NO и O_2 по уравнению (17), константа равновесия которого



при этих условиях составляет $3,7 \cdot 10^7$.

Количество разложившейся азотной кислоты находим из уравнения константы равновесия, которое имеет вид:

$$K_p = P_{\text{NO}_2}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{HNO}_3}^4 \quad (18)$$

Если взять 1 моль HNO_3 , из которого разложилось x молей, то равновесные числа молей компонентов газовой фазы будут соответственно равны: $1-x$ молей HNO_3 ; x молей NO_2 ; $0,5x$ молей H_2O и $0,25x$ молей O_2 .

Общее число молей составляет $1 + 0,75x$.

При общем давлении, равном 1, константа равновесия описывается уравнением:

$$1 = (x/1+0,75x)^4 \cdot (0,5x/1+0,75x)^2 \cdot 0,25x/1+0,75x : (1-x/1+0,75x)^4, \quad (19)$$

из которого находим число молей разложившейся HNO_3 , равное $0,774$, т.е. степень разложения составляет $77,4 \%$.

В равновесном состоянии газовая фаза будет содержать $14,3 \%$ HNO_3 ; $48,9 \%$ NO_2 ; $24,5\%$ H_2O и $12,3\%$ O_2 .

Таким образом, теоретически определены условия разложения HNO_3 с образованием N_2O_5 и протекания побочных реакций, снижающих степень ис-

пользования исходного сырья, и показано, что при установлении химического равновесия степень разложения HNO_3 по реакциям, ведущим к получению N_2O_5 , составляет 0,3 %, а к образованию NO_2 – 77,4 %.

Установлено, что для повышения выхода продукта и степени использования HNO_3 необходимо обеспечение оптимальных технологических и гидродинамических параметров процесса термического разложения концентрированной азотной кислоты и ректификации образующихся продуктов.

Список литературы: 1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / *В.И. Атрощенко, С.Н. Каргин.* – М.: Химия, 1970. – 496 с. 2. *Карпетьянц М.Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / *М.Х. Карпетьянц, М.Л. Карпетьянц.* – М.: Химия, 1968. – 470 с. 3. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии / *О.А. Бурмистрова, М.Х. Карпетьянц;* под ред. *С.В. Горбачева.* – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 661.566.081.2

Н.А. МОРОЗ, Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН, докт. техн. наук,
УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина
А.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

К ВОПРОСУ О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

У статті розглянуті деякі технічні рішення, спрямовані на покращання роботи промислових агрегатів виробництва азотної кислоти. На підставі одержаних результатів обстеження та проведених досліджень була запропонована реконструкція абсорбційної колони, приведені зрівняльні характеристики роботи агрегату до і після реконструкції.

Some technical decisions, directed to work improvement of industrial production aggregates of nitric acid were examined in this article. The reconstruction of absorption column was offered at the base of received investigation results and made researches, comparative work aggregate characteristics before and after reconstruction were shown.

Совершенствование производства азотной кислоты с точки зрения энергосбережения и уменьшения выбросов оксидов азота в окружающую

среду – одна из важнейших задач для практических и теоретических исследований, что позволит увеличить концентрацию продукционной кислоты, уменьшить концентрацию нитрозных газов на выходе из абсорбционной колонны (АК), а также сократить расходы на каталитическую очистку отходящих газов абсорбции.

В этом направлении традиционно работали многие ученые школы академика В.И. Атрощенко, было предложено, применительно к схеме УКЛ, много рекомендаций, которые улучшили показания работы производственных агрегатов.

Перед нами стояла задача, используя наработки учеников школы В.И. Атрощенко, а также материалы наших последних исследований, улучшить показатели работы цеха азотной кислоты ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот», т.е. повысить концентрацию продукционной кислоты, снизить концентрацию отходящих газов абсорбции и достичь вышеуказанных показателей при увеличении нагрузки по данным агрегатам.

Абсорбционная колонна агрегата УКЛ имеет определенный резерв и весьма важным является максимально использовать его в каждой из зон АК. С этой целью при обследовании агрегатов были получены данные по изменению концентрации азотной кислоты по высоте АК, а также кислотообразования по тарелкам (рис 1 и рис. 2).

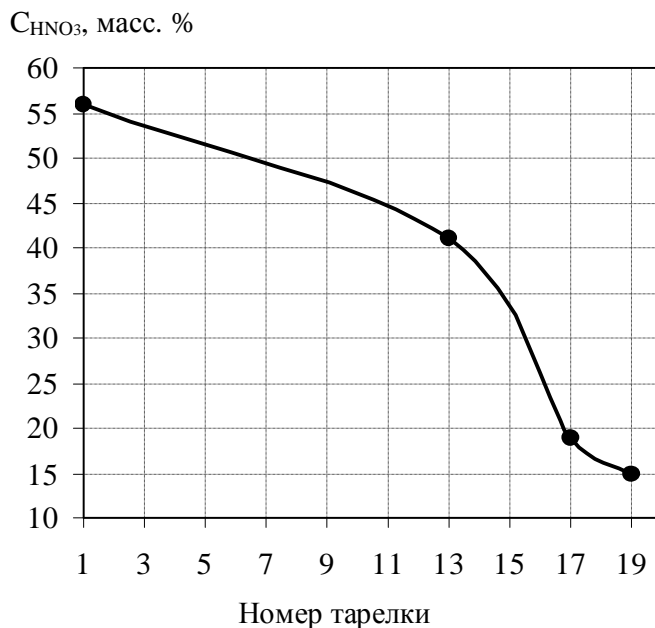


Рис. 1. Изменение концентрации азотной кислоты по высоте абсорбционной колонны (агрегат УКЛ №3)

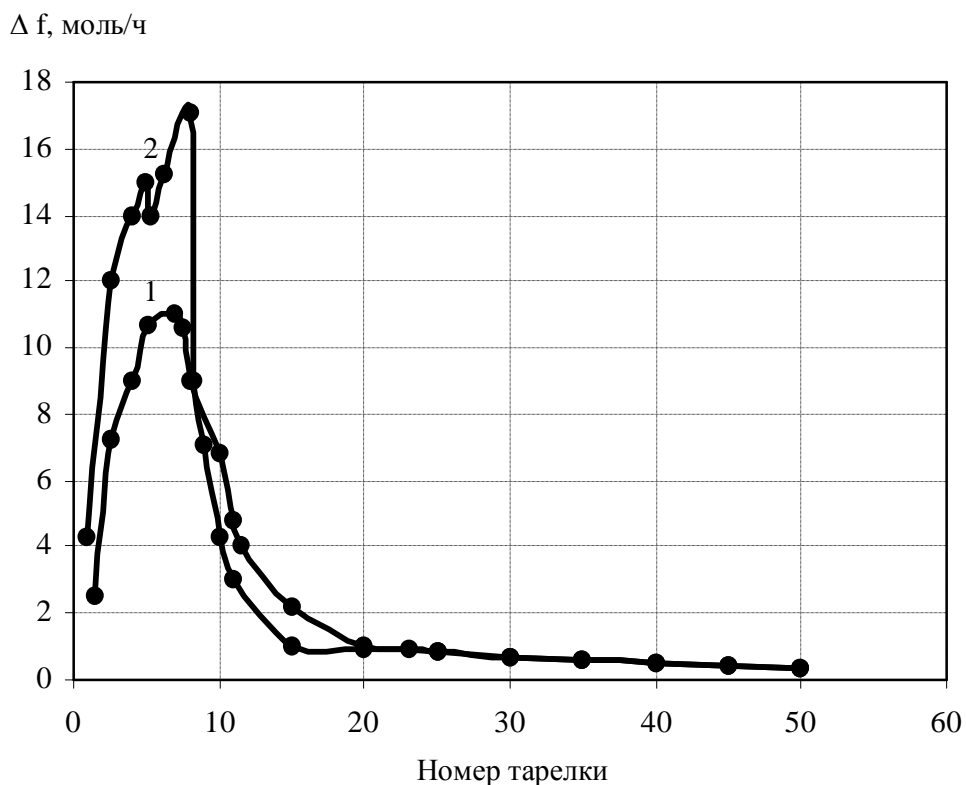


Рис. 2. Изменение величины кислотообразования на тарелке по высоте абсорбционной колонны:

1 – до перераспределения потоков, 2 – после перераспределения потоков

Ранее попытки интенсифицировать процесс в абсорбере после 20-й тарелки не привели к существенному результату.

Одна из важнейших стадий процесса производства HNO_3 – окисление NO в NO_2 , – протекает не только в газовой, но, и в жидкой фазе.

Растворимость O_2 в растворах HNO_3 подчиняется закону Генри.

По данным авторов [1] повышение содержания HNO_3 в области ее низких концентраций приводит к высаливанию O_2 из раствора. В дальнейшем, однако, начиная с некоторой концентрации, происходит инверсия солевого эффекта, явление высаливания сменяется всаливанием, и дальнейшее повышение концентрации HNO_3 приводит уже к увеличению растворимости O_2 .

Установлена неудовлетворительная работа зоны абсорбционной колонны с 1 по 5 тарелку. Вызвано это, по нашему мнению, в первую очередь плохим ходом процесса окисления NO в жидкой фазе и в межтарелочном пространстве абсорбционной колонны. П

ричиной этого может быть неэффективность использования подаваемого в колонну кислорода в виде добавочного воздуха.

При подаче его в куб абсорбционной колонны вместе с нитрозным газом увеличивается температура последнего, что ухудшает общий температурный фон, а, следовательно, процесс кислотообразования в нижней части абсорбционной колонны. При этом возможно частичное физическое растворение кислорода в растворах азотной кислоты и, таким образом, вывод его из зоны абсорбции. Исходя из этого, считаем подачу добавочного воздуха в нижнюю часть абсорбционной колонны не рациональной. Подавать его необходимо в те зоны, где его высокое парциальное давление обеспечит высокую движущую силу процесса окисления NO. Учитывая влияния температуры на все протекающие процессы, в том числе в нижней части АК, при наличии теплообменных элементов (змеевиков) легче достичь желаемой температуры.

Поэтому было принято решение интенсифицировать процессы кислотообразования в нижней части колонны. Предпосылками к такому решению явились следующие результаты исследований. В.И. Атрощенко и А.В. Шапкой детально изучена кинетика окисления NO кислородом в жидкой фазе.

По их мнению, процесс окисления в жидкой фазе может обеспечить до 15 % общего кислотообразования.

Ранее авторами [2] была получена взаимосвязь доли кислотообразования в газовой и жидкой фазе от концентрации кислорода и концентрации азотной кислоты. Представляет значительный интерес раскрытие механизма влияния содержания кислорода на так называемое “жидкофазное окисление” монооксида азота.

Знание механизма этого процесса является ключом к интенсификации кислотообразования и может послужить основой для дальнейшего совершенствования существующих и разработки принципиально новых технологических схем производства азотной кислоты.

Получаемая в результате экспериментов авторами [2, 3] разница в величинах кислотообразования в присутствии кислорода и без него Δf , при прочих равных условиях, обусловлена дополнительным окислением монооксида азота: в газовой фазе в слое пены; на поверхности контакта фаз; в собственно жидкой фазе.

Таким образом,

$$\Delta f = \Delta f_{\text{газ}} + \Delta f_{\text{пов}} + \Delta f_{\text{жид}} \cdot$$

Взаимосвязь концентрации кислорода и азотной кислоты с перечисленными параметрами представлена на рис. 3 и рис. 4.

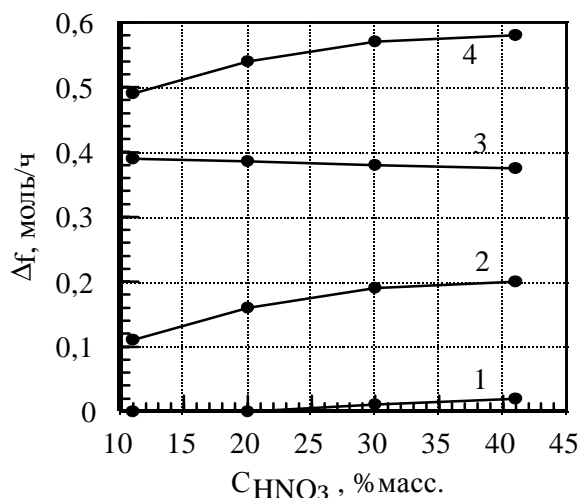


Рис. 3. Зависимость величины приращения кислотообразования от концентрации орошающей азотной кислоты при $T = 330 \text{ K}$; $w = 0,3 \text{ м/с}$; $P = 0,73 \text{ МПа}$; $C_{O_2} = 7,0 \text{ об. \%}$:

1 – $\Delta f_{\text{жидк.}}$; 2 – $\Delta f_{\text{пов.}}$; 3 – $\Delta f_{\text{газ.}}$; 4 – Δf

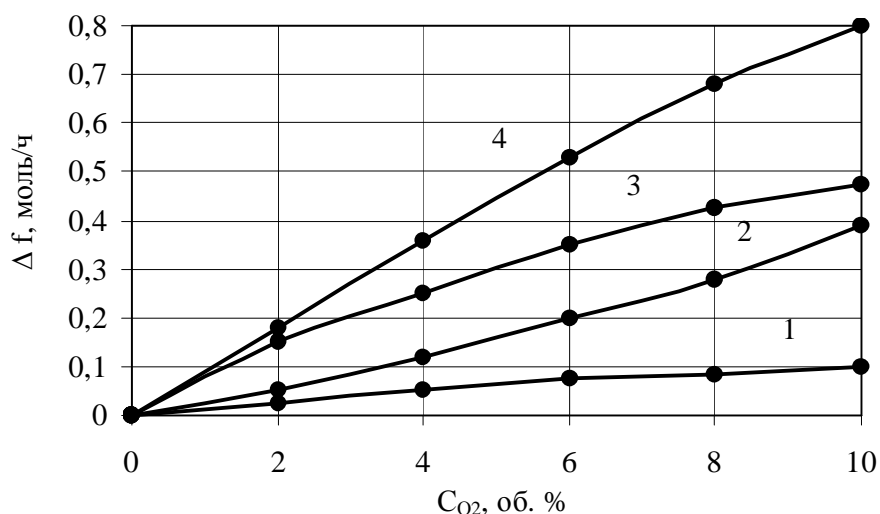


Рис. 4. Зависимость величины приращения кислотообразования от содержания кислорода в газе при $T = 330 \text{ K}$; $w = 0,3 \text{ м/с}$; $P = 0,73 \text{ МПа}$; $C_{HNO_3} = 50 \text{ масс. \%}$:

1 – $\Delta f_{\text{жидк.}}$; 2 – $\Delta f_{\text{пов.}}$; 3 – $\Delta f_{\text{газ.}}$; 4 – Δf

Поскольку из 1 моля окисленного дополнительно монооксида азота образуется 1 моль азотной кислоты, то величины $\Delta f_{\text{газ}}$, $\Delta f_{\text{пов}}$, $\Delta f_{\text{жид}}$, выраженные в моль/ч, будут численно равны количеству монооксида азота, окисленного соответственно в газовой фазе, на поверхности контакта фаз и в собственно жидкой фазе.

Определение указанных выше величин фактически раскрывает меха-

низм т.н. “жидкофазного окисления” монооксида азота кислородом в растворе азотной кислоты.

Исходя из вышеизложенного, нами было предложено перераспределить потоки газовой и жидкой фазы в АК:

1) подавать добавочный воздух в зону 10 – 20 тарелок, что позволит исключить вывод кислорода с продукционной азотной кислотой в растворенном виде и интенсифицировать лимитирующую стадию процесса кислотообразования – окисление NO до NO_2 в указанной абсорбционной зоне;

2) в процессе получения азотной кислоты, учитывая его механизм, важнейшую роль играет HNO_2 .

От ее количества в жидкой фазе зависит скорость процесса кислотообразования, чем ее меньше, тем в большей степени оксиды превращаются в HNO_3 .

Однако, есть область концентраций азотной кислоты, в которой в жидкой фазе образуются комплексы $\text{HNO}_3 \cdot \text{HNO}_2 \cdot \text{NO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Они являются достаточно устойчивыми при определенных условиях, и их наличие препятствует образованию продукционной кислоты, а, следовательно, самому процессу абсорбции, о чем свидетельствует «размазанный» процесс кислотообразования в определенных зонах промышленной абсорбционной колонны, а именно 15 – 25 тарелки.

Эти зоны соответствуют концентрации азотной кислоты 30 – 10 масс. %.

Таким образом, стоит задача исключить из процесса кислотообразования нежелательный интервал концентраций.

Это возможно путем перераспределения газофазных и жидкофазных потоков в узле абсорбции, что достигается смешением потоков кислоты с верхней зоны АК и кислоты из холодильника-конденсатора с паровым конденсатом в количестве 25 % от общего объема с последующей подачей их на 18-ю тарелку, а 75 % глубокообессоленной воды подается на 50-ю тарелку абсорбционной колонны.

Наряду с перераспределением потоков жидкой фазы было проведено перераспределение потоков газовой фазы в узле абсорбции агрегата УКЛ.

Для сохранения закономерностей процесса нитрозный газ должен соответствовать новой концентрации азотной кислоты, что достигается смешением потоков нитрозного газа и добавочного воздуха.

После проведения перераспределения потоков проводилась оценка эффективности выданных рекомендаций путем проведения обследования агре-

гата. При сравнении полученных данных до перераспределения потоков и после него наблюдалось улучшение основных показателей работы агрегата.

При увеличении нагрузки на 5 % концентрация продукционной кислоты увеличилась на 1 %, содержание газов на выходе из абсорбции уменьшилось на 15 %.

За счет перераспределения газожидкостных потоков в абсорбционной колонне нам удалось увеличить кислотообразование в нижней части колонны при достаточно высокой движущей силе процесса, и таким образом, разгрузив ее верхнюю часть, сделать ее практически «санитарной». При этом концентрация азотной кислоты в ее нижней части составила ≈ 60 масс. %, а содержание на выходе из абсорбционной колонны $\text{NO}_x \approx 0,07 - 0,08$ об. %.

Одним из наиболее ярких показателей улучшения работы агрегата является изменение кислотообразования в нижней части колонны до и после реконструкции, что наглядно демонстрирует графическая зависимость (рис. 2).

Данное техническое решение становится особенно актуальным в плане внедрения нашей разработки – дополнительного окислителя оксида азот (II) на стадии подготовки газа к абсорбции, что позволило увеличить содержание NO_2 в поступающем в абсорбционную колонну газе. В результате чего нижняя часть колонны работает по кислотообразованию еще с большей продуктивностью.

Список литературы: 1. Усов А.П. Исследование кинетики некоторых реакций жидкофазного окисления в производстве азотной кислоты: автореф. дис. на получение уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.01 «Технология неорганических веществ» / А.П. Усов. – Новочеркасск, 1973. – 25 с. 2. Конвисар В.И. Влияние концентрации кислоты и линейной скорости газа на интенсивность жидкофазных окислительных процессов / [В.И. Конвисар, А.И. Копейкина, М.И. Ворожбян и др.]: тез. докл. VI Всес. науч. сем. [“Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты”]. – Черкассы, 1988. – С. 89 – 91. 3. Ворожбян М.И. Жидкофазные процессы, протекающие в производстве азотной кислоты и их математическое описание / М.И. Ворожбян, А.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Труды Одесского государственного политехнического университета. – 2000. – Вып. 1(10). – С. 207 – 210.

Поступила в редколлегию 22.03.10

А.Г. ПАНАСЮК, ГВУЗ «УГХТУ»,

А. Б. ШЕСТОЗУБ, канд. техн. наук, ДГТУ,

А.П. РАНСКИЙ, докт. техн. наук, ВНТУ, г. Днепродзержинск, Украина

В.И. ИЛЬЧЕНКО, ГППО «ЮМЗ», г. Днепропетровск, Украина

УТИЛИЗАЦИЯ ГИДРАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ЖРТ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Наведені дані досліджень з утилізації високотоксичних гідрозинвмісних рідинних ракетних палив (РРП), зокрема, «гептилу» – несиметричного диметилгідрозину (НДМГ) – через отримання енергоємних менш токсичних солей, що дозволяє сповна використати значний енергетичний потенціал НДМГ. Досліджували утилізацію шляхом нейтралізації РРП енергоємними кислотами та кисеньвмісними кислотами в спиртовому, водно-спиртовому та водному середовищах, або шляхом двостадійної утилізації, яка включає нейтралізацію найпоширенішими кислотами з наступним іонним обміном із солями енергоємних кислот. Передбачається, що отримані продукти утилізації будуть використані як компоненти та сенсibiliзатори вибухових речовин, твердих та унітарних ракетних палив, газогенеруючих сумішей і ін.

The authors have investigated the highly toxic hydrazine-containing liquid rocket fuel utilization, including so-called “heptile” – unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH). This technology let us to obtain the energetic and less toxic salts and make it possible to save the initial energy of UDMH molecule. They have proposed the “heptile” neutralization by the action of energetic acids or oxygen-containing acids. Another variant included the neutralization by industrial acids and further ionic exchange with the energetic salts. The obtained neutralization products can be used as components and sensibilizing supplements to industrial explosives, solid and unitary rocket fuels, gas-generator mixtures and so on.

Постановка проблеми. После сокращения стратегических вооружений актуальной стала утилизация веществ, использование которых по прямому назначению невозможно, а хранение опасно. Среди них гидразинсодержащие жидкостные ракетные топлива (ЖРТ). К ним относят «гептил» – несимметричный диметилгидразин (НДМГ), монометилгидразин (ММГ), гидразин и их смеси. Наибольшее распространение получил НДМГ [1]. В США НДМГ использовался как топливо для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) ракет «Дельта», «Тор – Аджена», I и II ступеней ракет серии «Титан»; в ЖРД космического корабля «Аполлон» использовалась смесь по 50 % гидразина и НДМГ (Аэрозин – 50») [1]. В СССР НДМГ, получивший кодовое название «гептил», использовался как ЖРТ двигателей межконтинентальных страте-

гических ракет «SS-9», «SS-12», «SS-17», «SS-18», «SS-19» (по классификации НАТО), а также ракет – носителей «Космос», «Интеркосмос», «Циклон – 2; 2А; 3» [1, 2].

В период «холодной войны» данные об объемах производства НДМГ были засекречены, однако, по приблизительным оценкам, его запасы могут исчисляться сотнями тысяч тонн, что является потенциальной угрозой загрязнения окружающей среды [3].

НДМГ – высокотоксичное ($\text{ПДК} \leq 0,01 \text{ мг/м}^3$) и достаточно летучее вещество ($T_{\text{кип}} = 63,1 \text{ }^\circ\text{C}$) [1].

Предложено утилизировать «гептил» путём его каталитического гидрирования с образованием $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и NH_3 [3] (фирма «Thiokol», США) или сжигания в специальных передвижных или стационарных установках (Россия, Украина, США) [3, 4]. При этом не используются свойства «гептила» как ценного химического вещества, к тому же такие установки малопроизводительны, энергоёмки и их преимущественно применяют для обезвреживания оборудования и трубопроводов, контактирующих с топливом.

Для защиты водоёмов от возможного загрязнения НДМГ при его хранении, уничтожении и утилизации разработан ряд методов очистки сточных вод (СВ) – химических, физико-химических, биологических. В частности, в работах [5, 6] предложено в условиях непрерывного культивирования микроорганизмов-деструкторов НДМГ получать иммобилизованный селекционированный биоценоз активного ила; очищать СВ путём каталитического окисления НДМГ действием H_2O_2 [7] или комбинацией облучения электронным пучком и действием H_2O_2 [8]. Однако вышперечисленные методы обезвреживания НДМГ по своей сути неприменимы к эффективной переработке больших количеств хранящегося «гептила».

В последнее время предложено получать с «гептила» вещества, которые могут быть использованы в промышленных масштабах при получении полиуретанов [9], ПАВ, ингибиторов коррозии, биологически активных веществ [10 – 14], химфармпрепаратов [15], удобрений с микроэлементами [16].

Привлекательным является введение «гептила» в системы водоподготовки и водооборотные циклы для замедления коррозии оборудования [10], но высокая токсичность НДМГ ограничивает это направление утилизации.

Запатентована [17] утилизация НДМГ его нейтрализацией спиртовым раствором щавелевой кислоты.

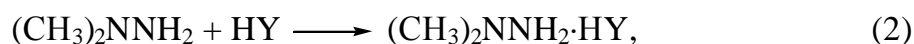
Полученная соль менее токсична, чем НДМГ, и позволяет «консервировать» утилизируемое топливо.

Способы решения проблемы. Рассмотренные варианты утилизации «гептила» не используют в полной мере его термодинамические свойства ($\Delta H_{\text{фндмг}} = 47,4$ кДж/моль). Поэтому нами предложена [18] технология переработки «гептила» путем его нейтрализации энергоемными кислотами или кислородсодержащими кислотами по схеме (1):

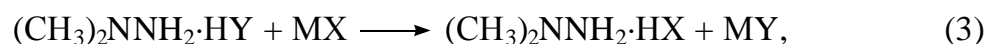


где $\text{X}^- = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{N}_3, 5\text{-нитроаминотетразолят}, 2,4,6\text{-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}, \text{стифнат}, \frac{1}{2}(\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2, (\text{CH}_3\text{NNO}_2), \text{метилпикрат}, \frac{1}{2}[(\text{O}_2\text{NN})_2\text{CH}_2], 2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}, 5\text{-нитротетразолят}, 3,5\text{-динитро-s-триазолят}, 3\text{-оксо-5-нитро-1,2,4-триазолят}, \text{N(NO}_2)_2, \text{C(NO}_2)_3, [\text{N(CN)}_2], \frac{1}{2}[\text{C(NO}_2)_2]_2.$

Предложена также утилизация «гептила» в две стадии. На первой стадии осуществляют нейтрализацию наиболее распространенными кислотами:



где $\text{HY} = \text{HCl}, \text{HBr}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CH}_3\text{COOH}$, а на второй стадии обменным взаимодействием полученных солей $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HY}$ с солями MX (кислот HX) получают конечные энергоемные соли $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HX}$:



где $\text{M}^+ = \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \frac{1}{2}\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{Mg}, \frac{1}{2}\text{Ba}$.

Указывалось [1], что еще в конце 60-х – начале 70-х годов XX ст. при запусках ракет имели место значительные пульсации горения, а иногда и взрывы ЖРД, работающих на гидразиновых ЖРТ, в том числе и в паре с азотнокислотными окислителями («меланж» и «амил»). В связи с этим в СССР и США детально изучался состав не только химических соединений, образующихся на стенках камер ЖРД, работавших на упомянутых топливных парах, но и состав образующихся при длительном хранении НДМГ и

ММГ в различных условиях, побочных веществ (примесей). В частности, в составе этих КРТ содержатся в небольших количествах технологические примеси – вода, алкиламины, прежде всего $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, NH_3 , алкилгидразины.

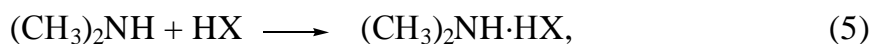
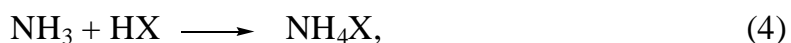
При получении НДМГ в нем остается метилендиметилгидразин, N,N-диметилнитрозамин. Эти же соединения накапливаются в НДМГ при окислении воздухом.

Кроме того, при действии O_2 образуются 1,1,4,4-тетраметилтетраэтен, аммиак, диазометан, полиметилены, смолистые вещества основного характера [1].

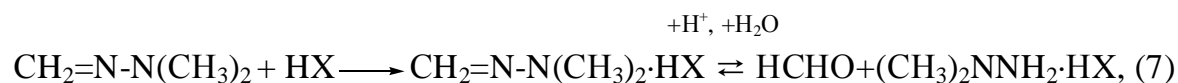
Среди перечисленных веществ особо опасен $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ – сильный канцероген и мутаген (ПДК $\leq 0,001$ мг/м³) [19], а также сходный по токсическому действию CH_2N_2 . Таким образом, «некондиционный» технический «гептил» более токсичен, чем чистый НДМГ. Кроме того, в ряде случаев в «гептиле» после его хранения были обнаружены соли диметилгидразинкарбоновой кислоты эмпирических формул $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2\cdot\text{CO}_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\cdot\text{CO}_2$, а также углекислый НДМГ $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$ (образуются при действии CO_2 воздуха) [1]. Очевидно, что при хранении безводного гидразина, ММГ, «азрозина-50» могут образовываться подобные соединения – $2\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2$, $(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)_2\cdot\text{CO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\cdot\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2$ и т.д.

Данные соли выпадают в осадок и при перекачке КРТ могут забивать отверстия и каналы и, вероятно, могут быть причиной аварий ЖРД. Для предотвращения образования таких соединений необходимо хранение и транспортирование гидразиновых ЖРТ в инертной среде (под азотом и др.).

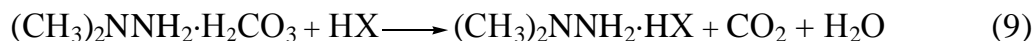
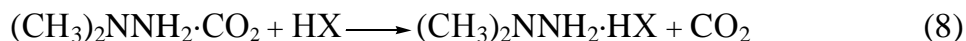
При действии сильной кислоты НХ на технический «гептил», кроме вышеописанных солей, будут образовываться аналогичные соли с примесными соединениями основного характера:



Первоначально образовавшаяся соль метилендиметилгидразина при действии избытка кислоты частично гидролизует с образованием соли НДМГ и формальдегида:



Продукты действия CO_2 на гидразинсодержащие ЖРТ также разлагаются в кислой среде:



Полученные соли $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HX}$ с упомянутыми примесями могут быть использованы как в твердом виде, так и в виде концентрированных растворов в качестве компонентов и сенсibilизаторов в промышленных взрывчатых веществах (ВВ), в том числе водосодержащих ВВ, а также компонентов смесевых твердых и унитарных РТ, газогенерирующих смесей и т.д.

Методика исследований. Технология нейтрализации «гептила» отработана нами в лабораторных условиях с использованием наиболее доступных кислот – HClO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH – в водном, водно-спиртовом или спиртовом растворах, с внешним охлаждением и без такового.

Далее приведены типичные примеры нейтрализации с получением солей НДМГ, ММГ и гидразина.

1) Нейтрализация «гептила» разбавленными кислотами с применением внешнего охлаждения.

1.1) Утилизация «гептила» с получением гидрохлорида N,N-диметилгидразония

В реактор объемом 100 мл с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенный в баню (вода со льдом, $t = 1 \div 2$ °С), заливали 25 мл технического (97 %) «гептила» перемешивали 10 мин, после чего при перемешивании прикапывали в течение 16 мин 30 мл 33 % HCl .

Максимальная температура раствора – 42 °С наблюдалась на 10-й минуте.

Получили 52,5г ≈ 58 % раствора $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$.

*1.2) Утилизация «гептила» с получением сульфата бис(*N,N*-диметилгидразония)*

В реактор (см. выше) с температурой бани $3 \div 5$ °С, заливали 24 мл 50 % H_2SO_4 , перемешивали 15 мин, после чего при перемешивании прикапывали в течение 8 мин 12,9 мл технического (97 %) «гептила».

Максимальная температура раствора – 39 °С – наблюдалась на 4-й минуте. Затем смесь охладили до 5 °С и прикапывали в течение 6 мин 66 % водный раствор «гептила».

Максимальная температура раствора – 25,5 °С – наблюдалась на 4-й минуте. Получили 60,0 г ≈ 61 % раствора $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

*1.3) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина*

В реактор (см. выше), помещенный в баню (вода со льдом, $t = 2 \div 3$ °С), заливали 17,5 мл 67 % водного раствора НДМГ, затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 12 мин 24 мл 36 % HNO_3 .

По истечению 4 мин температура в растворе достигла максимума и составила 15,5 °С, а местного выделения нитрозных газов практически не наблюдалось.

Получили 44,5 г 46 % раствора $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ в воде.

*1.4) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина*

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенный в баню, заливали 10,4 мл технического «гептила», затем прибавили 15,6 мл 99 % ИПС, перемешивали 5 мин при внешнем охлаждении (температура бани = $2,5 \div 4$ °С).

После чего при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 18 мин 11,6 мл 54 % HNO_3 .

Наблюдались лишь небольшие местные вскипания с выделением нитрозных газов за счет локального перегрева и флуктуации концентрации HNO_3 , что влечет за собой окисление микроколичеств ИПС.

В целом реакционная масса не перегревалась, и максимальная температура раствора – 17 °С наблюдалась на 7-й минуте процесса.

Получили 35,5 г водно-изопропанольного раствора $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ состава: H_2O – 20,4 %, ИПС – 34,0 %, соль – $\leq 45,0$ %.

Конкретные значения параметров и условий проведения всех опытов этой серии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные по нейтрализации НДМГ разбавленными кислотами с применением внешнего охлаждения

Раствор НДМГ		Раствор НХ			Время смешения реагентов, мин	Макс. температура в растворе, °С	Температура хладагента, °С	Содержание НДМГ·НХ, %	Скорость прибавления, ммоль/мин
Содержание, масс. %	Растворитель	Кислота НХ	Содержание, масс. %	Растворитель					
50	ИПС	HClO ₄	69	H ₂ O	7	30	3 – 5	60,5	18,9
67	H ₂ O	HClO ₄	57	H ₂ O	7	26	5 – 5,5	60,5	23,8
67	H ₂ O	HNO ₃	36	H ₂ O	12	15,5	2 – 3	46	13,9
40	ИПС	HNO ₃	54	H ₂ O	18	17	2,5 – 4	46	7,3
45	ИПС	H ₂ SO ₄	73	H ₂ O	6	37,5	2	54	27,8
56	H ₂ O	HCl	33	H ₂ O	12	27	2 – 5	44	11,1
97		HCl	33	H ₂ O	16	42	1 – 2	58	20,6
45	H ₂ O	HOAc	50	H ₂ O	10	21	1,5 – 2,5	48	20,0

2) Нейтрализация «гептила» концентрированными кислотами с применением внешнего охлаждения.

2.1) Утилизация «гептила» с получением смеси хлорнокислого *N,N*-диметил-гидразина

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенный в баню (вода со льдом, $t = 2,5 \div 5,1$ °С), заливали 12,8 мл технического (97 %) «гептила».

Выдерживали 5 – 10 мин, затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 19 мин 14,5 мл 69 % HClO₄.

Максимальная температура раствора – 20,5 °С – наблюдалась на 11-й минуте.

Получили 33,5 г \approx 78 % раствора (CH₃)₂NNH₂·HClO₄.

2.2) Утилизация «гептила» с получением технического ацетата *N,N*-диметилгидразония

В реактор (см. выше) с температурой бани 1,5 \div 2 °С, заливали последовательно технический «гептил» и 99 % ИПС, перемешивали 5 мин, получили 22 мл 56 % раствора НДМГ в ИПС.

°При перемешивании прикапывали в течение 8 мин 10 мл ледяной (\approx 99,5 %) уксусной кислоты HOAc.

Максимальная температура раствора – 27 °С – наблюдалась на 5-й минуте, причем к концу процесса часть соли выпала в осадок.

Получили смесь твердой соли с $\approx 60\%$ раствором $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HOAc}$ в ИПС.

Общее содержание соли в полученной смеси $\leq 71\%$.

2.3) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина

В реактор (см. выше), помещенный в баню ($t = \text{минус } 15^\circ\text{C}$), заливали 12,8 мл 97 % НДМГ, затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 22 мин 14,5 мл 54 % HNO_3 . При этом на 7 мин температура в растворе возросла до 16°C , а температура хладагента к концу смешения поднялась до $\text{минус } 2^\circ\text{C}$. Получили 29,5 г 70 % раствора $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Конкретные значения параметров и условий проведения всех опытов этой серии представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные по нейтрализации НДМГ концентрированными кислотами с применением внешнего охлаждения

Раствор НДМГ		Раствор НХ			Время смешения реагентов, мин	Макс. температура в растворе, $^\circ\text{C}$	Температура хладагента, $^\circ\text{C}$	Содержание НДМГ·НХ, %	Скорость прибавления, ммоль/мин
Содержание, масс. %	Растворитель	Кислота НХ	Содержание, масс. %	Растворитель					
54	ИПС	HClO_4	69	H_2O	15	29	2 – 5,5	63	13,3
97		HClO_4	69	H_2O	19	20,5	2,5 – 5,1	78	8,8
97		HNO_3	54	H_2O	22	16	-15 – 0	70	7,6
97		H_2SO_4	50	H_2O	7	41,5	1 – 1,5	69	12,1
а) 97 б) 66	H_2O	H_2SO_4	50	H_2O	а) 8 б) 6	а) 39 б) 25,5	3 – 5	61	20,8/ 27,8
97		HOAc	50	H_2O	12	24	4 – 7	67	27,8
67	H_2O	HOAc	99,5		6	25,5	1,5 – 4,5	80	33,3
56	ИПС	HOAc	99,5		8	27	1,5 – 2	60	13,9

3) Нейтрализация «гептила» кислотами без применения внешнего охлаждения.

3.1) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого *N,N*-диметилгидразина

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой заливали 35 мл 39 % водного раствора «гептила», затем при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 31 мин 17,5 мл 54 % HNO_3 . Раствор нагрелся до 55°C . Получили 54,0 г 45,5 % раствора $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ в воде.

3.2) Утилизация «гептила» с получением гидрохлорида *N,N*-диметилгидразония

В реактор (см. выше) заливали 25 мл технического (96 %) «гептила», затем при перемешивании прикапывали в течение 63 мин 30 мл 33 % HCl. Максимальная температура раствора -62 °С – наблюдалась на 52-й минуте. Наблюдалось слабое вскипание НДМГ и его конденсация в обратном холодильнике. Получили 50,0 г ≈ 58 % раствора (CH₃)₂NNH₂·HCl.

3.3) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого N,N-диметилгидразина

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливали 15 мл 97 % технического «гептила», затем прибавили 63 мл 99 % ИПС, получили 78 мл 19 % раствора НДМГ. К данному раствору прикапывали в течение 25 мин 8 мл 97 % HNO₃. Наблюдалась максимальная температура раствора -52 °С. Имели место локальные вскипания с выделением NO_x, однако перегрева и выброса реакционной массы удалось избежать. Получили 72,0 г 33 % изопропанольного раствора (CH₃)₂NNH₂·HNO₃.

Конкретные значения параметров и условий проведения всех опытов этой серии представлены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по нейтрализации НДМГ кислотами без применения внешнего охлаждения

Компонент I (НДМГ)		Компонент II (раствор НХ)			Время смеше- ния реа- гентов, мин	Макс. темпера- тура в растворе, °С	Содер- жание НДМГ·Н Х, %	Скорость прибав- ления, ммоль/ мин
Содер- жание, масс. %	Раство- ритель	Кислота НХ	Содер- жание, масс. %	Раст- вори- тель				
97		HClO ₄	30	H ₂ O	35	53,5	40,5	4,8
19	ИПС	HNO ₃	96	H ₂ O	25	52	33	8
40	H ₂ O	HNO ₃	54	H ₂ O	31	55	44,5	6,5
97		HCl	33	H ₂ O	63	62	58	5,2
55	H ₂ O	HCl	33	H ₂ O	48	51	44,5	4,1
45	H ₂ O	HOAc	50	H ₂ O	13	49,5	47	12,7
50	ИПС	HOAc	99,5		9	47,5	60	29,4
97		HOAc	50	H ₂ O	27	47,5	60	12,3

4) Двухстадийная нейтрализация гидразинсодержащих ЖРТ.

4.1) Утилизация «гептила» с получением азотнокислого N,N-диметилгидразина

В реактор (см. выше), заливали 15,5 мл 97 % технического «гептила», затем прибавили 50 мл воды при перемешивании. Далее при внешнем охлаждении прикапывали при перемешивании 19,6 г 50 % H₂SO₄. Получили рас-

твор $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, который при перемешивании прибавили к раствору 16,4 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в 50 мл воды. Через 20 мин осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отфильтровали, промыли на фильтре несколько раз водой. Объединенные фильтраты упаривали под вакуумом при 40 – 50 °С. Остаток охлаждали до комнатной температуры. Он представляет собой ≈ 80 % раствор технического $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (29 г, выход 95 %).

4.2) Утилизация «гептила» с получением перхлората N,N- диметилгидразония

В реактор загружали раствор 7,8 мл технического 97 % «гептила» в 30 мл воды, затем при внешнем охлаждении холодной водой прибавили 9,6 мл 33 % HCl . К полученному раствору $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$ прибавили при охлаждении до 0 ÷ 10 °С раствор 20,7 г AgClO_4 в 50 мл воды в течение 20 – 30 мин. Обильный творожистый осадок AgCl отфильтровали, промыли водой (2 x 5мл). Объединенные фильтраты упаривали под вакуумом до массы остатка 20,0 г, что соответствует ≈ 80 % раствору $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$.

4.3) Утилизация «гептила» с получением 3,5-динитро-1,2,4-триазолята N,N-диметилгидразония

Раствор 3,5-динитро-1,2,4-триазолята калия, содержащий 6,0 г соли, в ацетоне упаривали на роторном вакуумном испарителе досуха. Остаток растворяли в 25 мл 98 % метанола, затем прибавили 2,9 мл 33 % HCl , перемешивали 5 мин и прикапали раствор 2, 3 мл технического «гептила» в 5 мл 98 % метанола. Реакционную массу перемешивали 10 мин, затем охладили до 0 ÷ 5 °С и выдержали 1 – 2 час. Осадок KCl , который образовался, отфильтровывали, промывали метанолом (2 x 5мл). Объединенные фильтраты упаривали на $\frac{3}{4}$ объема на роторном испарителе под вакуумом, к остатку прибавили 5 мл воды, затем упарили растворитель до остаточной массы раствора 7,4 г, что соответствует ≈ 90 % раствора технического продукта в воде.

4.4) Утилизация НДМГ с получением азотистоводородного N,N-диметилгидразина.

В реактор с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, помещённый в баню с хладоагентом ($t < 0$ °С), загрузили 7,8 мл 97 % «гептила», прикапали 15 мл 99 % ИПС, перемешивали 5 мин, после чего при интенсивном перемешивании прибавляли в течение 30 – 40 мин 4,3 мл 97 % HNO_3 (температура реакционной смеси не превышала 20 °С). К полученному изопропанольному раствору $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ прибавили при перемешивании раствор 8,1г KN_3 в минимальном количестве 98,5 – 99 % метанола. Осадок

KNO_3 отфильтровали, промыли спиртом, объединенные фильтраты упарили под вакуумом досуха, получили 9,9 г технического $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2\cdot\text{HN}_3$ (выход 96 %, соль гигроскопична).

4.5) Утилизация НДМГ с получением 5-нитротетразолята N,N-диметилгидразония.

В реактор поместили 7,8 мл «гептила» и 5 мл H_2O . Перемешивали 5 мин, затем перемешивая прибавляли раствор 6,3 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в минимальном количестве воды при $t = 30 - 40$ °С. К полученному раствору оксалата N,N-диметил-гидразония прибавили раствор 13,7 г 5-нитротетразолята натрия в 40 мл тёплой воды, полученный отдельно предварительным упариванием раствора 5-нитротетразолята натрия в ацетоне, прибавлением к остатку воды и окончательным удалением остатков ацетона повторным упариванием. Реакционную массу охладили до $0 \div 5$ °С, выдерживали в течение 2 час. Осадок $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ отфильтровали, промывали на фильтре холодной водой. Объединённые фильтраты упаривали на роторном испарителе при $t = 30 - 50$ °С, остаток охладили, получили 19,7 г ~ 90 % раствора продукта реакции в воде.

4.6) Утилизация ММГ с получением нитрата монометилгидразония

В реактор (см. выше), помещенный в ледяную баню, заливали 52,5 мл технического ММГ, затем прибавили мл воды при перемешивании. Затем при внешнем охлаждении прикапывали при перемешивании 92 мл 34 % HCl . К полученному концентрированному раствору гидрохлорида метилгидразония при перемешивании быстро прибавили 170 г 50 % раствора NaNO_3 , нагретого до 40 °С. Реакционную массу упаривали под вакуумом на роторном испарителе. Остаток охлаждали до температуры 0 – минус 10 °С и выдерживали при этой температуре 2 – 4 час. Образовавшийся осадок NaCl , отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством ледяной воды. Объединенные фильтраты упаривали под вакуумом до массы раствора 123,0 г, что соответствует ≈ 90 % раствору соли.

5) Нейтрализация гидразинсодержащих ЖРТ энергоемкими органическими кислотами.

5.1) Утилизация НДМГ с получением 5-нитроаминотетразолята N,N-диметилгидразония.

В реактор (см. выше) поместили 6,3 г технического 5-нитроаминотетразолята, прибавили 20 мл воды, нагревали до полного растворения. При перемешивании с обратным холодильником прибавили 3,6 мл технического «гептила», выдержали в течение 5 мин. Полученный раствор упарили досуха

под вакуумом. Получили 9,1 г ~ 96 % 5–нитроаминотетразолята N,N-диметилгидразония. (соль слабо гигроскопична).

5.2) Утилизация «гептила» с получением 2,4,6-тринитрорезорцината N,N-диметилгидразония

К раствору 12,3 г 2,4,6-тринитрорезорцина (стифниновой кислоты) в 65 мл горячего ИПС прибавили при перемешивании раствор 3,5 мл технического «гептила» в 5 мл ИПС. Реакционную массу охладили до $0 \div 10$ °С, выдержали 1 – 2 час. Образовался темно-желтый осадок, который отфильтровывали, высушили на воздухе. Выход 11,3 г (74 %).

5.3) Утилизация НДМГ с получением пикрата N,N-диметилгидразония «каскадным способом».

Опыт № 1. В реакторе с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником приготовили раствор 8,0 г 2,4,6-тринитрофенола в 100 мл горячей воды, затем прибавили при перемешивании раствор 2,7 мл 97 % «гептила» 5,0 мл воды. По истечении 10 мин раствор охладили до $t = 0 \div 10$ °С, выдержали до завершения образования осадка, который отфильтровали и высушили на воздухе. Выход 7,3 г (72 %).

Опыт № 2. Фильтрат опыта №1 поместили в реактор, прибавили 8,0 г пикриновой кислоты, нагрели до $t = 60 - 70$ °С и выдержали при перемешивании до полного растворения осадка. Затем при перемешивании с обратным холодильником прибавили 2,7 мл 97 % «гептила», выдержали 10 мин, затем охладили до $0 \div 10$ °С, выдерживали 1 час. Осадок продукта реакции отфильтровали, высушили. Выход 8,8 г (87 %).

б) Утилизация смесевых гиразинсодержащих ЖРТ.

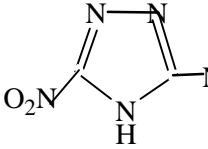
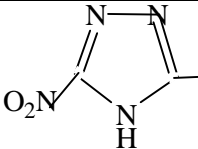

б.1) Утилизация «аэрозина-50» с получением смеси хлорнокислого N,N-диметилгидразина и диперхлората гидразиния

В реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливали 6,6 г технического «аэрозина-50», прибавляли 10 мл воды при охлаждении. Затем при охлаждении (водяная баня) и перемешивании прикапывали в течение 30 мин 22,2 мл раствор 69 % HClO_4 . Полученный раствор упаривали на роторном вакуумном испарителе при $30 \div 40$ °С, получили 44,0 г раствора, содержащего 36,6 % $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ и 53 % $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$.

Полученные в опытах растворы солей концентрировали упариванием до насыщения. Данные о составе полученных растворов солей представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные о концентрациях насыщения некоторых солей – продуктов переработки гидразинсодержащих ЖРТ

Раствор		Концентрация насыщения
Соль	Растворитель	
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$	H_2O	≥ 90
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$	H_2O	82
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	H_2O	78 – 80
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ + примеси	H_2O	≥ 90
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	ИПС	60
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	H_2O	≥ 90
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$	H_2O	≥ 90
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$	H_2O	≥ 90
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HN}_3$	CH_3OH	≥ 70
 $\cdot (\text{CH}_3)_2\text{NHNH}_2$	H_2O	≥ 85
 $\cdot (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	H_2O	≥ 90
 $\cdot (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	H_2O	≥ 90
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot (\text{O}_2\text{N})_2\text{NH}$	H_2O	≥ 80

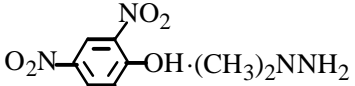
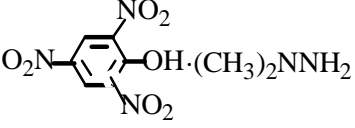
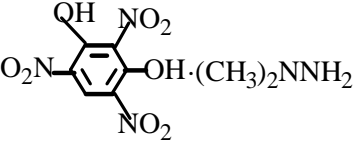
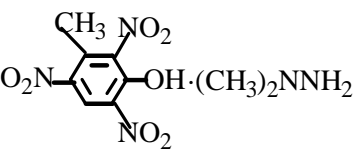
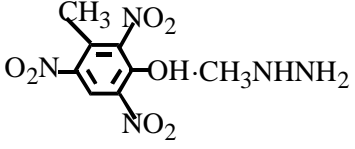
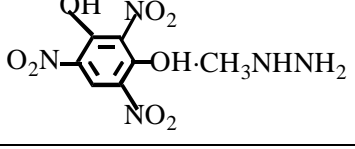
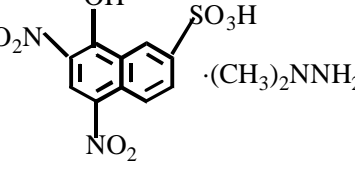
Остальные опыты с получением твердых солей проводили аналогично приведенным выше методикам, а некоторые физико-химические свойства этих солей представлены в табл. 5.

Результаты опытов и их обсуждение. Проведение нейтрализации НДМГ действием HNO_3 или HClO_4 в спиртово-водной среде представляло интерес не только с точки зрения замены воды на органический растворитель. При необходимости последующего выделения твердой соли или концентрирования растворов отгонка спиртов требует меньших энергозатрат, чем отгонка воды. Кроме того, в случае возможного применения полученных растворов энергоемких солей как компонентов эмульсионных ВВ или некоторых смесевых полимолекулярных РТ имеет смысл уменьшение содержания в подобных растворах воды и замена ее на горючий компонент – спирт. Поэтому экономически выгодным является получение концентрированных рас-

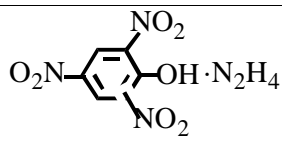
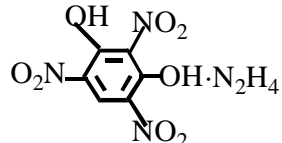
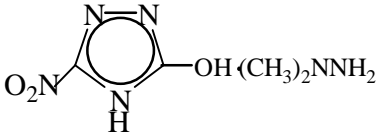
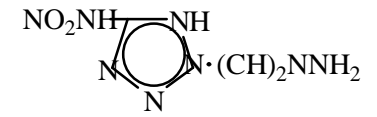
творов солей. Из исследованных кислот наибольший интерес с точки зрения энергоемкости продуктов нейтрализации представляет хлорная кислота.

Таблица 5

Некоторые данные по условиям синтеза и физико-химическим свойствам солей – продуктов утилизации гидразиновых КРТ

Соль			Растворитель (реакционная среда)	Температура плавления, °С	Выход, %
Название	Формула	Брутто-формула			
1	2	3	4	5	6
2,4-динитрофенолят N,N-диметилгидразония	 · (CH ₃) ₂ NNH ₂	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₅	2-пропанол (ИПС)	134 – 136	71
2,4,6-тринитрофенолят (пикрат) N,N-диметилгидразония	 · (CH ₃) ₂ NNH ₂	C ₈ H ₁₁ N ₅ O ₇	вода		72; 87
2,4,6-тринитрорезорцинат (стифнат) N,N-диметилгидразония	 · (CH ₃) ₂ NNH ₂	C ₈ H ₁₁ N ₅ O ₈	метанол		76
2,4,6-тринитро-3-метилфенолят (крезилат) N,N-диметилгидразония	 · (CH ₃) ₂ NNH ₂	C ₉ H ₁₃ N ₅ O ₇	вода		80
2,4,6-тринитро-3-метилфенолят метилгидразония	 · CH ₃ NHNH ₂	C ₈ H ₁₁ N ₅ O ₇	EtOH	147	81
2,4,6-тринитрорезорцинат метилгидразония	 · CH ₃ NHNH ₂	C ₇ H ₉ N ₅ O ₈	ИПС	306 – 307 взр.	75
2,4-динитронафтол-7-сульфонат N,N-диметилгидразония	 · (CH ₃) ₂ NNH ₂	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₈ S	ИПС	167	90

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
Пикрат гидразония		$C_6H_7N_5O_7$	CH_3OH	200 – 201	82
Стифнат гидразония		$C_6H_7N_5O_8$	ИПС		84
Азид N,N-диметил-гидразония	$(CH_3)_2NNH_2 \cdot HN_3$	$C_2H_9N_5$	ИПС + CH_3OH		96
5-нитро-3-оксо-1,2,4-триазолят N,N-диметил-гидразония		$C_4H_{10}N_6O_3$	метанол		96,5
5-нитроаминотетразолят N,N-диметил-гидразония		$C_3H_{10}N_8O_2$	вода		98 – 99
2-нитроаминэтан-1-нитроаминат N,N-диметил-гидразония	$O_2NNH \cdot CH_2CH_2NHNO_2 \cdot (CH_3)_2NNH_2$	$C_4H_{14}N_6O_4$	метанол		98 – 99

При проведении опытов по нейтрализации 50 – 55 % спиртовых растворов НДМГ 69 % $HClO_4$ (табл. 1) с внешним охлаждением реактора ледяной водой процесс протекал достаточно быстро (7 – 15 мин), максимальная температура реакционной смеси достигала 29 – 30 °С, содержание продукта реакции $(CH_3)_2NNH_2 \cdot HClO_4$ составляло 60,5 – 63,0 %.

В отсутствие внешнего охлаждения повышение температуры реакционной смеси приводило к частичному испарению летучего НДМГ ($t_{кип} = 63,1$ °С), и даже нейтрализация «гептила» разбавленной 30 % $HClO_4$ в течение 35 мин повышала температуру смеси до 53,5 °С.

Отдельным опытом (табл. 2) показана принципиальная возможность проведения нейтрализации 97 % «гептила» действием 69 % $HClO_4$ – кислотой наивысшей концентрации из выпускаемых промышленностью [20]. При эффективном перемешивании и охлаждении ледяной водой удалось провести процесс за 19 мин, причем максимальная температура в растворе не превы-

шала 20,5 °С. При этом получили концентрированный ($\approx 78\%$) раствор $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$, очевидно, возможно снижение температуры нейтрализации при использовании соответствующих хладагентов.

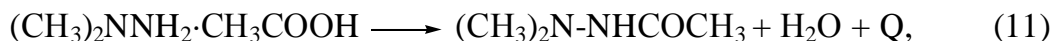
При проведении опыта с разбавленной 36 % HNO_3 и 67 % водным НДМГ при наличии внешнего охлаждения (табл. 1) время проведения нейтрализации составило 12 мин, а максимальная наблюдаемая температура смеси – 15,5 °С. Концентрация продукта реакции – 46 %. Получение продукта близкой концентрации (45,5 %) взаимодействием 54 % HNO_3 и 39 % водного НДМГ, но уже без внешнего охлаждения протекало 31 мин с вдвое меньшей скоростью прибавления кислоты. В этих условиях максимальная температура раствора составляла 55 °С. Следует отметить, что повышенные температуры может вызвать протекание побочных процессов окисления НДМГ и, как следствие, бурное «вскипание» реакционной массы, а также снижение выхода целевого продукта реакции. Также показана возможность нейтрализации технического «гептила» (без разбавления) действием неконцентрированной 54 % HNO_3 при интенсивном перемешивании и эффективном охлаждении (температура бани минус 15 °С). Время процесса 22 мин, а максимальная температура достигала всего лишь 16 °С (табл. 2). С учетом доступности промышленных хладагентов, реализация такого варианта утилизации представляется возможной. Показана также возможность нейтрализации спиртового раствора НДМГ (40 %) действием 54 % HNO_3 в условиях внешнего охлаждения ледяной водой. Известно [21], что контактирование растворов HNO_3 или нитрующих смесей с алифатическими спиртами (кроме метанола) ведет к бурному окислению с выделением NO_x . В условиях опыта бурного газовыделения не наблюдалось, хотя отдельные очаги образования NO_x имели место. Это происходит из-за быстрого протекания нейтрализации вводимой HNO_3 и поддержания постоянного избытка НДМГ. Температура реакционной смеси не превышала 17 °С и к концу реакции весь полученный продукт (%) находился в водно-изопропанольном растворе, образования осадка не наблюдалось. В ходе отдельного опыта проведения нейтрализации «гептила», предварительно разбавленного ИПС до 19 % 97 %-ной HNO_3 без применения внешнего охлаждения максимальная температура реакционной смеси достигала 52 °С (табл. 3), а бурного газовыделения также не наблюдалось. Таким образом представляется возможным проведение утилизации «гептила» с применением промышленных азотных кислот. Привлекательной

является нейтрализация с использованием азотной кислоты, полученной от утилизации азотнокислотных окислителей ЖРТ [22, 23].

В ходе нейтрализации «гептила» соляной кислотой (33 %) наблюдалось наибольшее возрастание температуры реакционной смеси даже при внешнем охлаждении ледяной водой – максимальная температура 42 °С. При продолжительности обработки 16 мин в этом опыте получен раствор 58 % $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$. Получение, в аналогичных условиях охлаждения, близкого по концентрации (60,5 %) раствора $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ протекало 7 мин при возрастании температуры до 26 °С. При получении солянокислой соли такой же концентрации без охлаждения также наблюдалось наибольшее возрастание температуры – до 62 °С (наблюдалось слабое вскипание смеси) даже при максимальной длительности опыта – 63 мин (табл. 3). Отмеченное тепловыделение требует дополнительного изучения тепловых эффектов взаимодействий в исследуемых системах.

Нейтрализация НДМГ соляной кислотой может быть реализована как первая стадия двухстадийной утилизации «гептила».

Повышенное тепловыделение также наблюдалось при нейтрализации НДМГ уксусной кислотой как в водной, так и в спиртовой средах. Несколько необычным является то, что тепловыделение при нейтрализации слабой кислотой больше, чем при нейтрализации сильными неорганическими – H_2SO_4 , HNO_3 (табл. 1 – 3). Учитывая высокую химическую активность НДМГ, а также повышенные температуры взаимодействий нельзя исключить протекание побочных реакций, в частности, (11):



По нашему предположению, протекание отмеченного побочного процесса, в некоторой мере, может быть причиной повышенного тепловыделения. Таким образом, не исключена возможность в случае повышения температуры нейтрализации НДМГ уксусной кислотой, получения $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ с некоторым количеством 2,2-диметил-1-ацетилгидразина, что также требует дополнительного изучения.

При проведении нейтрализации спиртового раствора НДМГ «ледяной» уксусной кислотой было установлено, что к концу процесса часть соли выпадает в осадок, а жидкая фаза представляет собой ≈ 60 % насыщенный раствор соли (без определения побочных веществ). В отличие от перхлората, сульфата

та, хлорида и нитрата, являющихся сильно гигроскопичными веществами, ацетат НДМГ может быть легко выделен в твердом виде.

Продукт утилизации – соль $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ может быть использован на второй стадии двухстадийной утилизации «гептила» [18], а также как горючий компонент в смесевых ВВ.

Известно, что H_2SO_4 является сильной кислотой по 1-й ступени диссоциации ($\text{pK}_1 = -3$), однако кислотой средней силы по 2-й ступени ($\text{pK}_2 = 1,9$) [20]. Учитывая, что N_2H_4 способен давать соли с 2 моль кислоты, т.е. выступать в роли 2-х кислотного основания, можно ожидать подобного свойства у НДМГ – образования дикатиона $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+ \cdot \text{NH}_3^+$. Т.о. строение возможных солей НДМГ с сильными кислотами, в частности, с серной, требует дополнительного уточнения.

Согласно опытам (табл. 3), ходе которых была обеспечена стехиометрия $\frac{n(\text{НДМГ})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2$, имели место 2 максимальных подъема температур – 39°C в ходе 8 мин прибавления первого эквивалента НДМГ и $25,5^\circ\text{C}$ в ходе 6 мин прибавления второго эквивалента, обусловленные тепловыми эффектами нейтрализации H_2SO_4 как двухосновной кислоты. Т.о, показано, что устойчивой средней солью H_2SO_4 с НДМГ является именно соль состава $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, в которой НДМГ проявляет себя как однокислотное основание (вероятно, протонируется $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группа):



Очевидно, что может существовать и кислая соль $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Данный вывод подтверждается отдельным опытом по нейтрализации НДМГ 2 эквивалентами 69 % HClO_4 . Прибавление 1-го эквивалента HClO_4 привело к скачку температуры в растворе, что подтверждается данными табл. 1 – 3, однако прибавление 2-го эквивалента HClO_4 не привело к аналогичному температурному максимуму. Т.е. в водных растворах соль $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$ существовать не может вследствие гидролиза, а существует моноперхлорат НДМГ.

Все вышеуказанные методы нейтрализации применимы к смесевым гидразиновым ЖРТ. Прежде всего, это относится к смесевому ЖРТ «аэрозин-50».

Однако, поскольку гидразин N_2H_4 способен образовывать соли как с 1, так и с 2 эквивалентами кислот, то данный факт необходимо учитывать при

нейтрализации «аэрозина-50». В зависимости от выбранного стехиометрического соотношения HX к смеси гидразиновых оснований, получается смесь солей $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HX}$ и $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$ либо $\text{N}_2\text{H}_6\text{X}_2$, количественный и качественный состав которых необходимо учитывать при их использовании на второй стадии 2-хстадийного способа утилизации или как компонента смесевых энергетических материалов.

Что касается необходимости применения вышеупомянутого двухстадийного способа утилизации гидразинсодержащих ЖРТ, то применение данного способа нейтрализации в промышленных условиях может быть обусловлено доступностью (дешевизной) тех или иных солей. Так, хлорнокислый натрий NaClO_4 получается электролизом раствора NaClO_3 с Pt-анодом и сам по себе является сырьём для получения HClO_4 действием HCl [24], в связи с чем предпочтительным может быть синтез $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$ с последующим обменным взаимодействием солянокислой соли с NaClO_4 .

Синтез 3,5-динитро-s-триазола из гуаназола осуществляется через его калиевую соль, а получение свободной NH-кислоты из данной соли представляет собой трудоёмкую стадию [25], в связи с чем экономически эффективнее перевод утилизируемых гидразиновых КРТ в 3,5-динитро-s-триазоляты осуществлять в 2 стадии с участием К-соли.

Аналогичным образом, при получении 5-нитротетразола из 5-аминотетразола на предпоследней стадии получают Na – соль [26], и возможные 5-нитротетразоляты гидразинов удобнее всего синтезировать из полученных ранее соответствующих гидрохлоридов или сульфатов, синтез которых сам по себе может быть предпочтителен.

По этим же причинам утилизация гидразиновых ЖРТ с получением соответствующих азидов также проводилась в 2 стадии. Однако в данном случае дополнительным аргументом является летучесть, взрывчатость, слабые кислотные и заметные окислительные свойства азотистоводородной кислоты [26], в связи с чем вторую стадию предпочтительнее проводить в безводной спиртовой среде во избежание гидролиза и разложения конечного продукта нейтрализации. 5-нитро-1,2,4-триазол-3 – он (известный как НТО по классификации НАТО), а также известные алифатические нитрамин – метилендинитрамин $\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2$, N, N-этилендинитрамин (ЭДНА), некоторые алифатические полинитросоединения производятся в промышленных масштабах в основном в индивидуальном виде как [21] мощные бризантные ВВ и компоненты РТ, порохов.

Данные вещества представляют собой NH(CH)–кислоты, поэтому при необходимости могут быть использованы для связывания гидразиновых КРТ в соответствующие соли непосредственно в чистом виде, а не только в виде солей.

Касательно перспективного энергоёмкого производного тетразола – 5-нитроаминотетразола, то данное вещество получается как в свободном виде из 5-аминотетразола, так и в виде солей в 3 стадии из нитрогуанидина [27 – 29]. Поэтому, при необходимости, соли данного гетероциклического нитрамина с гидразинами могут быть получены как одно-, так и двухстадийными методами.

Отдельный класс органических энергоёмких кислот представлен полинитрофенолами. Это 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), 2,4,6-тринитро-*m*-крезол («крезил»), 2,4,6-тринитрорезорцин (стифниновая кислота) и т.д., производимые в промышленности как полупродукты в производстве ВВ, компонентов порохов [21, 26]. Данные вещества – сравнительно сильные кислоты, образующие с многими органическими соединениями малорастворимые интенсивно окрашенные продукты взаимодействия (наиболее известны в этом отношении пикраты).

Нейтрализацию гидразинов можно проводить как в спиртовом, так и в водном растворе, причём конечная соль, в большинстве случаев, выпадает в осадок. Однако следует учесть, что при этом в маточнике всегда остаётся определённое количество более грязной соли, а также возможные побочные продукты. Выделение таких соединений из разбавленных растворов связано с дополнительными энергозатратами.

Кроме того, как указывалось выше, в виде незначительных примесей в техническом «гептиле» присутствуют высокотоксичные примеси, не обладающие основными свойствами и поэтому остающиеся в растворе. Поэтому и с экологической точки зрения отдельная переработка очередных маточников нежелательна.

Представляется целесообразным применить «каскадный» метод нейтрализации НДМГ, при котором фильтрат (маточный раствор) после предыдущей операции используется как растворитель при проведении следующей операции. Уже после проведения 1-ой стадии «каскада» маточный раствор насыщен по отношению к полученной соли, поэтому после проведения 2-ой стадии «каскада» за счёт минимизации потерь на растворение выход соли – продукта нейтрализации – возрастает.

Очевидно, что применение «каскадного» метода резко уменьшает удельный расход растворителя при получении полинитрофенолятов НДМГ.

В связи с накоплением в циркулирующем маточнике загрязнённых солей, смолистых примесей и токсичных соединений периодически необходимо выводить его из цикла с дальнейшей переработкой или утилизацией (сжиганием), соблюдая при этом токсикоэкологические нормы.

В случае реализации исследованных вариантов нейтрализации НДМГ (утилизации гидразинсодержащих ЖРТ) с получением ценных солей в промышленных условиях необходимо разработать комплекс мер, направленных на утилизацию отходов производства, очистку сточных вод, обезвреживание газовых выбросов, содержащих НДМГ и другие производные гидразина.

При этом можно использовать опубликованные результаты разработок в этой области [3, 5 – 8, 10, 30].

Выводы.

Установлено, что известные способы обезвреживания и утилизации высокотоксичных гидразинсодержащих ЖРТ имеют ряд ограничений и не могут применяться для массовой утилизации запасов таких топлив.

Предложено утилизировать гидразинсодержащие ЖРТ путем их нейтрализации кислотами с получением энергоемких солей, менее токсичных, чем утилизируемые топлива.

При этом возможна одностадийная нейтрализация кислородсодержащими и энергоемкими кислотами, а также нейтрализация наиболее распространенными кислотами на первой стадии с последующим ионным обменом с доступными солями энергоемких кислот – на второй стадии.

Исследованы в лабораторных условиях в водной, водно-спиртовой и спиртовой средах варианты нейтрализации ЖРТ, состоящих из НДМГ, ММГ, гидразина и их смесей.

Экспериментально показана возможность нейтрализации НДМГ концентрированными кислотами, что минимизирует содержание воды в продуктах нейтрализации.

Определены концентрации насыщенных растворов ряда полученных солей.

Сделано предположение, что концентрированные растворы солей НДМГ, ММГ, гидразина, прежде всего нитраты и перхлораты с концентрацией 80 – 90 %, а также твердые соли, могут быть использованы как компо-

ненты ВВ, в том числе водосодержащих, а также компоненты смесевых твердых и унитарных РТ, газогенерирующих смесей.

Список литературы: 1. Зрелов В.Н. Жидкие ракетные топлива / В.Н. Зрелов, Е.П. Серегин. – М.: Химия, 1975. – 320 с. 2. Паппо–Корыстин В. Днепропетровский ракетно-космический центр. Краткий очерк становления и развития. ДАЗ – ЮМЗ – КБЮ. Хроника дат и событий / В. Паппо–Корыстин, В. Платонов, В. Пащенко. – Днепропетровск КБЮ, 1994. – 180 с. 3. Лопырев В.А. Прикладная химия 1,1–диметилгидразина и его производных / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, М.Г. Воронков // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71, № 8. – С. 1233 – 1248. 4. Шевченко Г.В. Станция нейтрализации и демонтажа ракет СС-19 / Г.В. Шевченко: материалы конференции [«NATO SCIENCE PROGRAMME AND COOPERATION PARTNERS. Advanced Research Workshop (ARW) Conversion and Ecology»], (Ukraine, Dnipropetrovs'k, 24 – 27 April 1997). – Dnipropetrovs'k, 1997. – Р. 35. 5. Демьяненко Л.И. Получение накопительных культур микроорганизмов – деструкторов несимметричного диметилгидразина / Л.И. Демьяненко, Б.М. Ласкин, Л.Н. Повеликина // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2047 – 2053. 6. Демьяненко Л.И. Получение иммобилизованного селекционированного биоценоза активного ила для биотехнологического процесса очистки воды от несимметричного диметилгидразина / [Л.И. Демьяненко, Б.М. Ласкин, Л.Н. Повеликина, Л.М. Зуева] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2053 – 2059. 7. Пестунова О.П. Очистка водных растворов от 1,1–диметилгидразина путём его каталитического окисления пероксидом водорода / О.П. Пестунова, Г.Л. Елизарова, В.Н. Пармон // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 7. – С. 1147 – 1151. 8. Кундо Н.Н. Использование облучения электронным пучком для разложения азотосодержащих веществ в сточных водах / [Н.Н. Кундо, В.А. Иванченко, Н.К. Куксанов, и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 7. – С. 1151 – 1154. 9. Пат. 54533 Україна, МПК⁷ C08G18/10, C08G18/28. Спосіб одержання еластичних поліуретанів / Ю.В. Савельєв, В.Я. Веселов, А.П. Греков; заявитель и патентообладатель ИХВМС НАНУ. – № 2000020601; заявл. 03.02.00; опубл. 17.03.03, Бюл. № 3. 10. Лопырев В.А. Новые пути утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива – 1,1–диметилгидразина / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, Б.М. Ласкин // Рос. хим. журнал. – 2001. – Т. XLV, № 5 – 6. – С. 149 – 156. 11. Щербань М.Г. Поверхностно-активные свойства в ряду 1,1–диметил–1–алкилгидразиний хлоридов / [М.Г. Щербань, Т.Ю. Насртдинова, Н.А. Кладов и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 3. – С. 430 – 434. 12. Кочкина Е.Н. 1,1–диметилгидразин в реакциях алкилирования функциональными галоидсодержащими соединениями / [Е.Н. Кочкина, М.К. Белображецкая, Н.В. Локтева и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 1964 – 1970. 13. Лекомцев А.И. Синтез производных 1,1–диметилгидразина и исследование возможности их практического использования / [А.И. Лекомцев, Г.Л. Сахина, Г.Е. Мальшева и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 1970 – 1983. 14. Дроздецкий А.Г. Синтез четвертичных гидразиниевых солей на основе высших линейных хлоралканов / [А.Г. Дроздецкий, С.В. Дроздова, И.Н. Ковальчук и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 1983 – 1985. 15. А. с. 1423092 СССР, МКИ⁴ А 023К1/165. Стимулятор репродуктивной функции птиц / [Р.И. Кушак, А.Я. Озол, Н.А. Басова и др.] (СССР). – № 4190991/30-15; заявл. 03.02.87; опубл. 15.09.88, Бюл. № 34. 16. Заявка на изобретение 93040892 Российская федерация, МКИ⁶ С06В 47/08. Способ утилизации азотосодержащих жидких ракетных топлив и продукт утилизации / В.О. Юдин, Т.О. Никитина, С.В. Половцев. – № 93040892/08; заявл. 10.08.93; опубл. 20.02.97, БИ № 5. 17. Пат. 18128А Україна, МКИ 6 С 01В 21/16. Спосіб утилізації НДМГ / [Л.М. Капкан, О.Ю. Червинський, О.М. Вдовиченко та ін.]; заявник та патентовласник Інститут фізико-

органічної хімії та вуглекислії ім. Л.М. Литвиненка НАН України. – № 95041594; заявл. 10.04.95; опубл. 01.07.97, Бюл. № 5. **18.** Пат. 69515А Україна, МКВ⁷ С01В21/16, С01В21/20. Спосіб утилізації компонентів ракетного палива на основі гідразину та його похідних / [О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, В.І. Ільченко та ін.]; заявник та патентовласник О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, В.І. Ільченко та ін. – № 2000116818; заявл. 29.11.00; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9. **19.** Костюковський Я.Л. Канцерогенные N-нитрозамины. Образование, свойства, анализ / Я.Л. Костюковский, Д.Б. Меламед // Успехи химии. – 1988. – Т. LVII, № 4. – С. 625 – 655. **20.** Рабинович В.Я. Краткий химический справочник / В.Я. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с. **21.** Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1981. – 342 с. **22.** Пат. 68737А Україна, МКВ⁷ С01В21/16, С01В21/20. Спосіб сумісної утилізації гідразинвмісних компонентів та азотнокислотних окиснювачів рідинного ракетного палива / А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб, О.П. Алексанов, В.Г. Созонтов, В.І. Ільченко, О.С. Коротков, А.М. Власов, Л.Н. Шиман; заявник та патентовласник А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб, О.П. Алексанов, В.Г. Созонтов, В.І. Ільченко, О.С. Коротков, А.М. Власов, Л.Н. Шиман. – № 2003109348; заявл. 17.10.03; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8. **23.** Шестозуб А.Б. Утилізація токсичних компонентів рідинних ракетних палив / А.Б. Шестозуб, О.Г. Панасюк // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету, тематичний випуск "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин". – 2008. – Вип. 2 (10). – С. 124 – 130. **24.** Куббасов В.Л. Электрохимическая технология неорганических веществ / В.Л. Куббасов, В.В. Банников. – М.: Химия, 1980. – 288 с. **25.** Певзнер М.С. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения / М.С. Певзнер // Российский химический журнал. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 73 – 83. **26.** Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Часть II / Л.И. Хмельницкий. – М.: Химия, 1961. – 150 с. **27.** Илюшин М.А. Влияние изомерного строения (N-нитроамино)тетразолов на свойства их солей / М.А. Илюшин, А.Н. Терпигорев, И.В. Целинский // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69, № 10. – С. 1723 – 1730. **28.** Lieber E. The reaction of nitrous acid with nitroaminoguanidine / [E. Lieber, E. Sherman, R.A. Henry, J. Cohen] // J.A.C.S. – 1951. – № 5. – P. 2327 – 2329. **29.** Пат. 16960 Україна, МКВ⁷ С 09D 213/61. Спосіб отримання нітрогуанілазиду та його похідних / О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб; заявник та патентовласник О.Г. Панасюк, А.Б. Шестозуб. – № u200511565; заявл. 05.12.05; опубл. 15.09.06, Бюл. № 9. **30.** Ласкин Б.М. Адсорбционно-каталитический метод обезвреживания паров несимметрического диметилгидразина / Б.М. Ласкин, И.П. Елагина // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2044 – 2049.

Поступила в редколлегию 22.03.10

В.А. ПОТАСКАЛОВ, канд. хим. наук,

А.О. ЗУЛЬФИГАРОВ, НТУУ «КПИ», г. Киев

Н.И. ГЛОБА, канд. хим. наук, МВЭЭ НАН Украины, г.Киев

А.А. АНДРИЙКО, докт. хим. наук, НТУУ «КПИ», г.Киев

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С АМИНОСПИРТАМИ

В обох випадках встановлено ефект покращення характеристик модифікованих матеріалів в порівнянні з вихідними. Показано, що для модифікування графіту необхідно піролізувати нанесенні на поверхню вуглецевого матеріалу комплексні сполуки, в той час, як при модифікуванні нанотрубок термообробка непотрібна.

The method of preparation and properties of the carbon materials modified by polynuclear complex compounds 2Co-Ni with aminoalcohols have been studied. Such materials are intended to be used in the two electrochemical processes: 1) intercalation of Li into the structure of graphite (material of the Li-ion battery negative electrode) and 2) hydrogen discharge ionisation in carbon nanotubes (material for electrochemical hydrogen storage). It was established that the modified materials demonstrated better electrochemical performance in comparison with the initial samples in both cases.

1. Введение.

Биметаллические комплексы 3d металлов с аминспиртами, подобные представленным на рис. 1 [1, 2] представляют значительный интерес для получения новых высокоэффективных катализаторов ряда процессов, связанных с переносом электрона.

Такая возможность впервые была показана для реакции электровосстановления кислорода [3 – 6].

Было показано, что пиролизом аминэтилатных комплексов на углеродном носителе возможно образование каталитически активных центров, предположительно в виде оксидов 3-d металлов со структурой шпинели, причем активные центры образуются при 500 – 600 °С

Позже было установлено, что этот механизм катализа может работать и в другой электрохимической реакции, обратимого внедрения лития из апротонных электролитов в отрицательный углеродный электрод литий-ионного аккумулятора.

В работах [7 – 11] показано, что модифицирование графитовых материалов продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моно-, ди и триэтаноломином при 500 – 700 °С существенно улучшает электрохимические характеристики графита как материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

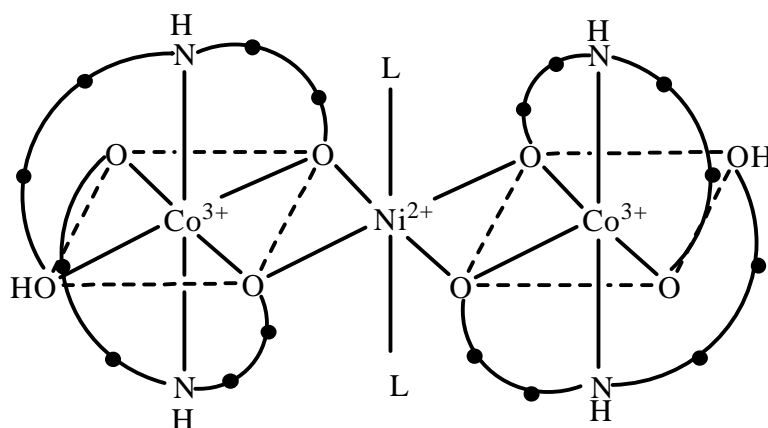


Рис. 1. Схема комплекса с диэтаноломином $[\text{Ni}(\text{CoDetmHdetm})_2]\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$)

Можно предположить, что электрокатализ продуктами пиролиза полимерных комплексов металлов с этаноламином не исчерпывается приведенными выше двумя примерами – возможно, что он будет эффективным и для других подобных процессов, связанных с переносом электрона через межфазную границу.

Одним из таких практически важных процессов могла бы быть реакция обратимого электрохимического выделения водорода в устройствах для его накопления.

В последнее время в качестве перспективного материала для хранения водорода рассматриваются углеродные нанотрубки, которые химически стабильны, имеют большую площадь поверхности, незначительную массу и сравнительно недороги [12 – 14].

Большинство экспериментов по заполнению углеродных наноструктур водородом проводится при высоких давлениях газа [14, 15].

Однако более привлекательным выглядит применение электрохимических процессов, когда внедрение водорода может осуществляться при давлениях, незначительно превышающих атмосферное.

В этом случае процесс происходит путем разряда-ионизации водорода, и для снижения перенапряжения этого процесса необходимо применение элект-

трокатализаторов, лучшими из которых являются металлы платиновой группы.

Представляло интерес изучить возможность замены таких катализаторов на продукты пиролиза комплексов с этаноламинами, что было бы значительно более выгодным экономически.

Это было одной из целей настоящей работы.

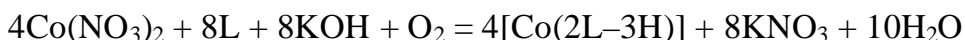
Второй целью работы было исследование возможности улучшения электрохимических характеристик отечественных графитов природного происхождения с целью их использования в качестве активных материалов в литий-ионных аккумуляторах.

Такие графиты значительно более дешевые и доступные по сравнению с обычно применяемыми синтетическими «батарейнными» графитами производства зарубежных фирм, однако их удельная емкость и стабильность циклирования значительно хуже.

2. Экспериментальная часть.

В качестве исходных компонентов использовались $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки хч; КОН марки ч; моно-, ди- и триэаноламины марки ч; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки хч, а в качестве растворителя использовался изопропиловый спирт марки хч.

Синтез полиядерных комплексов 2Co-Ni с моно-, ди- и триэаноламинами проводили в два этапа. На первом этапе получали внутрикомплексное соединение кобальта (III) с аминспиртом по схеме:



(где L: моноэтаноламин H_2m ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$), диэтаноламин H_2detm ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$), триэтаноламин H_3tetm ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$)).

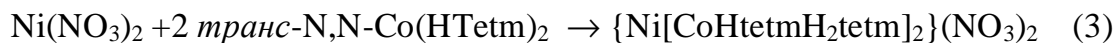
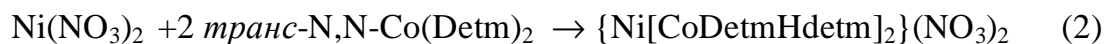
На втором этапе проводили синтез полиядерного комплекса 2Co-Ni с аминспиртами.

Для этого соль никеля Ni^{2+} в спиртовой среде добавляли его к раствору ранее приготовленного внутрикомплексного соединения.

Полученную смесь оставляли для формирования полиядерного комплекса на 3 дня.

Ниже приведены соответствующие реакции синтеза полиядерных ко-

мкомплексов с моно- (1), ди- (2) и триэтаноломином (3):



Модифицирование поверхности углеродных материалов, которые были представлены графитом марки GP-1 (Завальевское месторождения, Украина), и синтетическими углеродными нанотрубками, проводилось методом адсорбции с последующим пиролизом в инертной атмосфере высокочистого аргона (высший сорт). Адсорбцию проводили в спиртовом растворе полиядерного комплекса из расчета 0,05 моль соединения на 1 г углеродного материала. Время адсорбции составляло 2 дня, после чего материал отфильтровывали на бумажном фильтре и сушили при комнатной температуре.

Пиролиз образцов углеродных материалов проводили в трубчатой печи на протяжении 1 часа при температурах 500 °С (для моноэтаноломинового комплекса), 550 °С (для диэтаноломинового комплекса) и 650 °С (для триэтаноломинового комплекса).

Исследование электрохимических свойств графитового материала проводили в макетном элементе типоразмера 2016 относительно литиевого электрода.

Использовали макетные элементы Li/ЭК, ДМК, LiPF₆ (электролит Merck LP-30)/(испытуемый материал)Cu, собранные по стандартной технологии, с использованием в качестве связующего PVDF, растворенного в N-метил пирролидоне. Масса наносилась на медную фольгу равномерным слоем толщиной 10 мкм и сушилась при 120 °С в течении 2-х часов. Собранные элементы тестировали при помощи 16-канального испытательного стенда с компьютерным управлением.

Потенциодинамические и гальваностатические исследования углеродных нанотрубок проводили с использованием потенциостата Р-30 в 3-х электродной ячейке при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в диапазоне потенциалов 400 – 600 мВ.

Электрод сравнения хлорсеребряный, вспомогательный электрод платиновый, электролит 1н Н₃РO₄.

Катодная масса для исследований готовилась смешиванием углеродных нанотрубок (60 %), связующего Solef P (Vdf-HFP) (30 %) растворенного в N,N-диметилацетамиде и пластификатора – сажи (10 %).

Масса наносилась на платиновый сетчатый электрод.

3. Результаты и обсуждение.

3.1 Графитовые материалы.

Результаты гальваностатического циклирования макетных элементов при токовой нагрузке 0,1 мА/г для графитового материала GP-1 представлены на рис. 2.

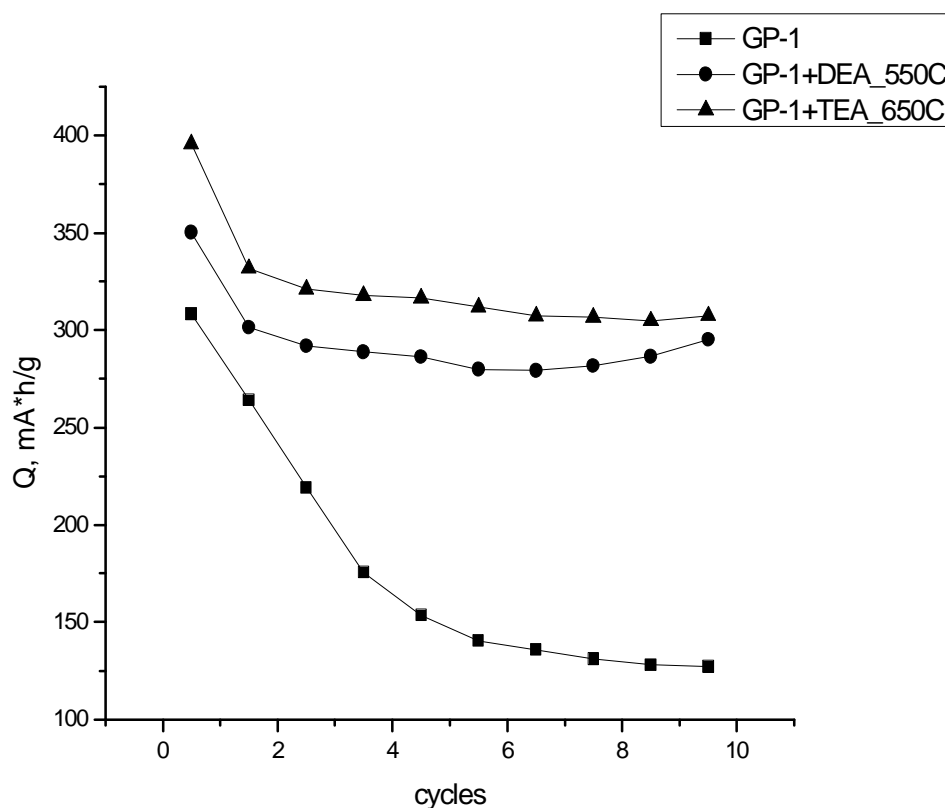


Рис. 2. Изменение удельной емкости углеродного электрода на основе графита GP-1 при циклировании, электролит ЭК,ДМК, LiPF₆, ток заряда = току разряда = 20 мА/г

Для сравнения, на рис. 3 показаны полученные в аналогичных условиях данные для синтетического батарейного графита LBG-73 производства Superior Graphite Co, США.

Как видно из приведенных данных, эффект модифицирования проявляется в виде повышения удельной емкости для всех модифицированных об-

разцов и зависит от типа модификатора и температуры пиролиза.

Полученные характеристики для природного графита несколько хуже, чем для синтетического, однако, учитывая значительную разницу в стоимости, могут быть вполне приемлемыми для практического использования.

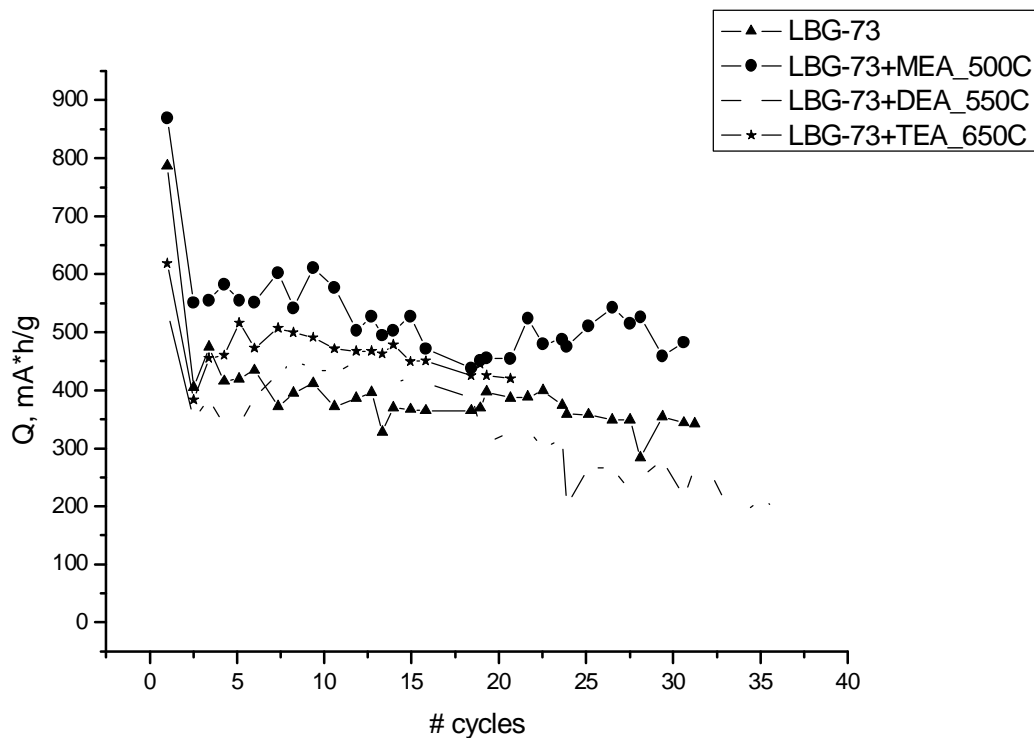


Рис. 3. Изменение удельной емкости углеродного электрода на основе графита LBG-73 при циклировании, электролит ЭК, ДМК, LiPF₆, ток заряда = току разряда = 20 мА/г

3.2 Углеродные нанотрубки для хранения водорода.

Проведены потенциодинамические и гальваностатические исследования углеродных нанотрубок, модифицированных продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моноэтаноламином (температура пиролиза 500 °С), диэтаноламином (температура пиролиза 550 °С) и триэтаноламином (температура пиролиза 650 °С), а также чистые нанотрубки пиролизованные при 500 °С и нанотрубки обработанные моноэтаноламиновым комплексом без последующего пиролиза.

Результаты потенциодинамических измерений приведены на рис. 4 и рис. 5.

Полученные данные показывают, что применение модифицирования продуктами пиролиза (рис. 4) увеличивает скорость процесса, что проявляет-

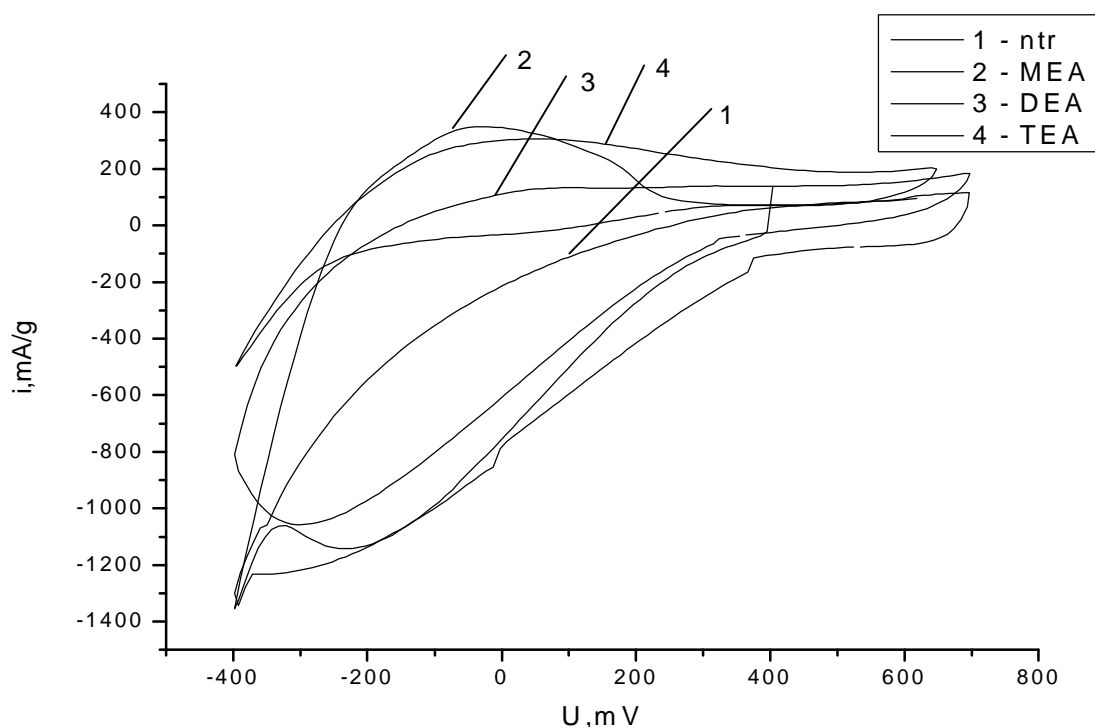


Рис. 4. Потенциодинамические кривые для чистых нанотрубок и материалов модифицированных продуктами пиролиза разнолигандных комплексов

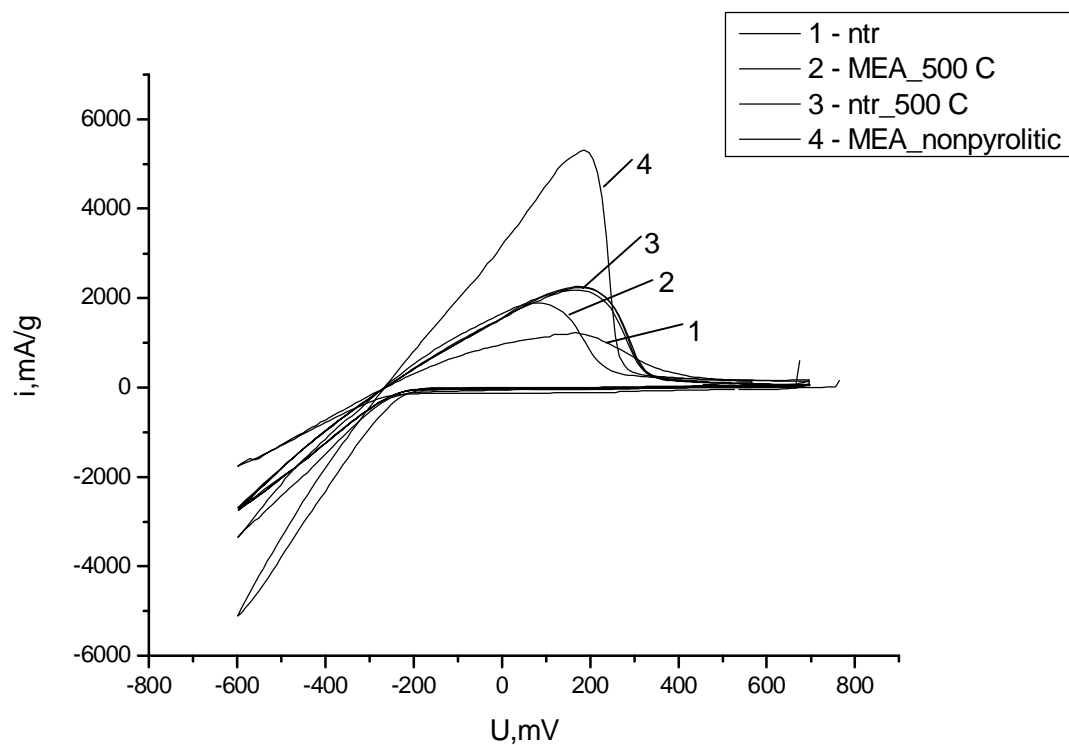


Рис. 5. Потенциодинамические кривые для чистых нанотрубок и модифицированных материалов без использования пиролиза

ся в увеличении максимумов тока на кривых.

Однако положительный эффект еще более выражен для образцов, не подвергающихся пиролизу (рис. 5)

Выводы:

1. Модифицирование поверхности графитовых материалов, используемых в качестве отрицательного электрода литиевого вторичного источника тока продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моно-, ди- и три-этанолaminaми, улучшает электрохимические свойства исследуемых образцов.

Повышается удельная емкость образцов по сравнению с исходными графитами. Эффект модифицирования зависит от типа лигандов, температуры термообработки, а также токовой нагрузки.

2. Рассмотрена возможность модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, используемых в качестве сорбентов водорода, продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моно-, ди- и триэтанолaminaми, а также чистых нанотрубок, термообработанных при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и нанотрубок обработанных моноэтанолaminовым комплексом без последующего пиролиза.

Установлено наличие положительного эффекта обработки, что проявляется в увеличении удельного тока образцов и снижения эффекта поляризации материалов, по сравнению с исходными наноматериалами.

Список литературы: 1. Степаненко О.Н. Разнолигандные комплексы кобальта (III) с триэтанолaminом и аминокислотой / О.Н. Степаненко, В.А. Потаскалов, В.В. Трачевский // Координационная химия. – 2001. – № 27(1). – С. 57. 2. Кублановский В.С. Триэтанолaminовые комплексы кобальта (III) с d-металлами как электрокатализаторы восстановления кислорода / В.С. Кублановский, Ю.К. Пирский // Журнал прикладной химии. – 2001. – № 27. – С. 1116. 3. Пирский Ю.К. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе полиядерных аминокислотных комплексов 3d-металлов / [Ю.К. Пирский, Я.Н. Левчук, Л.Г. Рейтер та ін.] // Укр. хим. журнал. – 2003. – № 69(3 – 4). – С. 77. 4. Кублановский В.С. Катализаторы на основе биметаллических комплексов кобальта с d-металлами в реакции восстановления молекулярного кислорода / [В.С. Кублановский, Ю.К. Пирский, О.Н. Степаненко та ін.] // Вопросы химии и хим. технологии. Специальный выпуск. Электрохимия. – 1999. – № 1. – С. 206 – 208. 5. Пирский Ю.К. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтанолaminовых комплексов кобальта (III) и никеля / Ю.К. Пирский, В.А. Потаскалов, Л.Г. Рейтер // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 11. – С. 25 – 29. 6. Reiter L. G. Electrochemical activity of carbons modified by d-metal complexes with ethanolamines / [L.G. Reiter, V.A. Potaskalov, A.A. Andriiko et al.] // New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems. – 2006. – P. 333 – 344. 7. Андрийко А.А. Модификация углеродных материалов отрицательного элект-

трода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с этаноламинами / [А.А. Андрийко, В.А. Потаскалов, Е.А. Крюкова та ін.] // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 169 – 175. **8.** Андрийко А.А. О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полядерных комплексов Co-Ni с диэтаноломином / [А.А. Андрийко, Е.А. Крюкова, Л.Г. Рейтер, В.А. Потаскалов] // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 5. – С. 33 – 36. **9.** Андрийко О.О. Електрокаталітичні властивості продуктів піролізу гетеро металних триядерних комплексів Ni-2Co з етаноламінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт / [О.О. Андрийко, В.А. Потаскалов, А.О. Зульфїгаров, О.А. Крюкова] // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 399 – 400. – С. 80 – 82. **10.** Dillon A.C. Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics / [A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl et al.] // Nature. – 1997. – № 7. – P. 377 – 379, 386, 387. **11.** Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – № 174. – С. 1191 – 1231. **12.** Chen Y. Sorption Properties of a Single Wall Carbon Nanotube / Y. Chen // Appl. Phys. Lett. – 2001. – № 78. – P. 2128 – 2130. **13.** Kajiura H. Self-Assembled Monolayers on Gold Substrates made from Functionalized Thiols and Dithiols / H. Kajiura // Appl. Phys. Lett. – 2003. – № 82. – P. 1929 – 1931. **14.** Lombardi L. Electrochemical behaviour of titanium alloys in artificial saliva / L. Lombardi // Electrochemical Solid State Lettres. – 2004. – № 7. – P. 115 – 118.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 546.78

В.В. РЕЗНИЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук,
О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**, НТУ “ХПІ”

ВПЛИВ МЕТОДУ ШВИДКОГО НАГРІВУ / ОХОЛОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ВОЛЬФРАМВІСНОГО СПЛАВУ ТИПУ ВНЖ-90

У статті наведено результати досліджень щодо залежності міцності зразків, а отже і ефективності помолу та ступеня вилучення невольфрамвмісних компонентів від вихідної мікротвердості вольфрамвмісної сировини типу ВНЖ-90. Експериментально встановлено, що ефективність помолу, так саме як і чистота отриманого вольфраму, не залежить від вихідної мікротвердості зразків вольфрамвмісної сировини, яка містить метали 1-го ряду перехідних елементів, а залежить від умов проведення циклу термообробки швидкий нагрів / охолодження.

The results of the research concerning dependence of samples durability, grinding efficiency and extraction extend of components that don't contain Tungsten on initial microhardness of raw materials that contain Tungsten of TNI-90 type are represented in the article. It is experimentally established that grinding

efficiency as well as cleanliness of the received Tungsten does not depend on initial microhardness of samples of raw materials that contain Tungsten which also contain metals of the 1st row of transitive elements. At the same time it depends on conditions of carrying out of a fast heating / cooling cycle.

Не зважаючи на значні запаси корисних копалин та зменшення в останні роки ресурсоспоживання, велика виснаженість мінеральних ресурсів є однією із найважливіших світових проблем, та в Україні зокрема.

Тому в теперішній час для вирішення вказаної проблеми основні зусилля дослідників спрямовані на переробку вторинної сировини, зокрема такої, що містить вольфрам.

Наразі накопичено більш 10 млн. т. вторинної вольфрамвмісної сировини, яка містить одночасно із вольфрамом і такі цінні елементи як кобальт, нікол тощо, вміст яких в багатьох випадках перевищує їх вміст в деяких природних родовищах.

Добування вольфраму та інших цінних компонентів із вторинної вольфрамвмісної сировини, як правило, є в декілька разів дешевше, аніж із спеціально добутої для цього сировини, та характеризується швидкою окупністю капіталовкладень.

Однак складний хімічний склад вторинної вольфрамвмісної сировини потребують у кожному випадку індивідуального підходу до оцінювання сумарного економічного ефекту від їх переробки.

Слід зауважити, що чим тонше здійснено подрібнення вихідної вторинної вольфрамвмісної сировини тим повніше та за більш короткий термін буде витягнутий із неї цільовий продукт – вольфрам.

Якомога більш тонке подрібнення у першу чергу залежить від початкової твердості вторинної вольфрамвмісної сировини.

Відомо, що саме вольфрам завдяки його досить високій твердості, яку ще підвищують за рахунок введення певних домішок, знайшов своє широке застосування.

Безумовно, що в процесі використання вольфрамвмісних композиційних матеріалів їх твердість дещо зменшується, але проведені нами дослідження показують, що таке зменшення хоч і має місце, але не таке вже і значне.

Твердість, наприклад, щойно виготовленого ріжучого інструменту може сягати 280 кг/мм² (за Віккерсом).

Після закінчення терміну експлуатації вона знижується в середньому до значення 238 кг/мм², тобто приблизно на 15 %.

Отже можна сказати, що твердість відпрацьованого інструменту все ще залишається досить значною, що безумовно викликає значні труднощі у разі переробки його шляхом тонкого подрібнення вихідної вольфрамвмісної сировини, бо це тягне за собою як великі енергозатрати, так і значні втрати металоемності подрібнювального устаткування.

Отже, подрібнення, наприклад, відпрацьованого інструмента, виявляється не такою вже і дешевою технологічною операцією, крім того, вона обов'язково пов'язана із привнесенням у вихідну сировину певної кількості домішок, які потім теж підлягають вилученню.

Для вирішення проблеми одержання вольфраму із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів на першому етапі її здійснення пов'язане із зменшенням їх твердості.

В роботі [1] було показано, що найбільш виправданою технологічною операцією під час переробки зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється є проведення циклу різкий нагрів / охолодження з верхньою граничною температурою 700 °С і нижньою граничною температурою 25 °С.

Випробування зразків на міцність у такому циклі показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Виявлено, що довготривалість високотемпературної термічної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини теж відіграє не останню роль у зниженні її мікротвердості.

Цей факт підтверджується дослідженням залежності мікротвердості від тривалості термообробки при оптимальній раніш встановленій верхній граничній температурі (700 °С) з подальшим їх різким охолодженням.

Встановлено, що подібна температурна обробка призводить до зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, але основне її зниження припадає на перші 25 хвилин термообробки.

Більш тривале нагрівання в інтервалі температур 700 – 800 °С істотно не впливає на величину мікротвердості зразків.

Визначено [1], що поряд із температурою і довготривалістю термообробки на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини може впливати також і його кратність.

Отримані дані свідчать, що найбільше падіння мікротвердості зразків має місце після першої термообробки (одного циклу нагріву – охолодження),

досить незначна після другого, і практично не змінюється після третього і четвертого.

На основі вказаного вище, можна стверджувати, що найбільш оптимальними параметрами здійснення термообробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів є температура 700 °С довготривалістю 25 хвилин впродовж одного циклу „нагрів – охолодження”.

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляло певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків у разі більшого значення перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури.

Встановлювати нижнє граничне значення термообробки найпростіше можна за допомогою охолоджувальних сумішей різного складу на основі солей [2].

Багато з них мають властивість поглинати за умови розчинення значну кількість теплової енергії.

Якщо користуватися для розчинення солі не водою, а снігом або льодом, то можна отримати ще більш низьку температуру охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду.

Для створення великої поверхні стикання попередньо сіль та лід піддавали ретельному подрібненню.

Отримані дані дають підстави стверджувати, що найбільш вагомими результатами в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі $AlCl_3$, що дозволяє довести перепад температур з 700 °С до -50 °С, завдяки чому мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини знижувалася ще приблизно на 25 % відносно зразків, які зазнавали різкого охолодження до кімнатної температури, а отже і знизити енергоємність подальшої переробки.

Результати проведених досліджень дають підстави виявити наскільки вихідна мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини та проведення циклу саме різкого нагріву / охолодження впливає на ступінь її подрібнення.

З цією метою готували зразки, серед яких були такі, що не піддавали термообробки (зразок 1), такий, що піддавали повільному нагріву до 700 °С і повільному охолодженню до кімнатної температури (зразок 2).

Інші (зразки 3 – 8) піддавали попередньому нагріву до 700 °С з подальшим різким охолодженням до температур відповідно 25, 10, -5, -20, -35,

-50 °С. Вимірювання мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини здійснювали за допомогою приладу ПМТ-3М за методом Віккерса. Знайдену залежність мікротвердості досліджуваних зразків від особливостей термообробки графічно представлено на рис. 1.

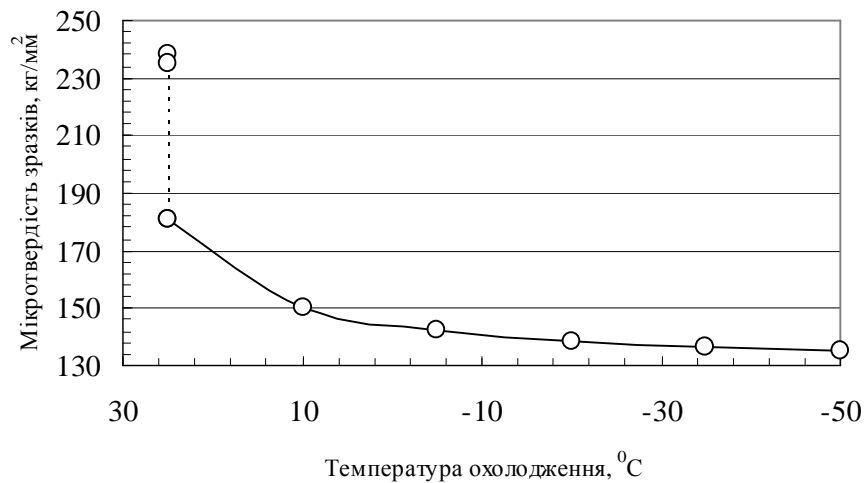


Рис. 1. Залежність мікротвердості досліджуваних зразків (1 – 8) від умов проведення циклу термообробки

Аналіз отриманої залежності даних дозволяє дійти висновку, що істотне зменшення мікротвердості спостерігається лише у зразків, які зазнали саме різкого нагріву / охолодження в процесі проведення циклу термообробки.

Ефективність переведення зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порошкоподібний стан, мікротвердість яких, а отже і міцність, була знижена за допомогою циклу термообробки за різних умов її проведення (зразки 2 – 8), а також і вихідної сировини (зразок 1) проводили за допомогою одноступеневого відцентрово – ударного млина ДИА-1 з діаметром ротору 350 мм із вбудованим сепаратором за однакових швидкостей співударяння та довготривалості процесу.

Результати досліджень наведені на рис. 2.

Із представленої залежності видно, що подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини є ефективним тільки завдяки попередньому проведенню циклу різкого нагріву / охолодження на відміну від зразків, що піддавали повільному нагріву до певної температури з подальшим повільним охолодженням.

Таким чином, результати проведених досліджень відносно впливу початкової міцності зразків сплаву ВНЖ-90 на ефективність помолу, а отже

і ступеня вилучення невольфрамвмісних компонентів вказують на те, що чистота отриманого металічного вольфраму а також і повнота вилучення феруму та ніколю, в першу чергу, залежать від умов проведення циклу термообробки, тобто є ефективною лише внаслідок використання циклу швидкий нагрів / охолодження.

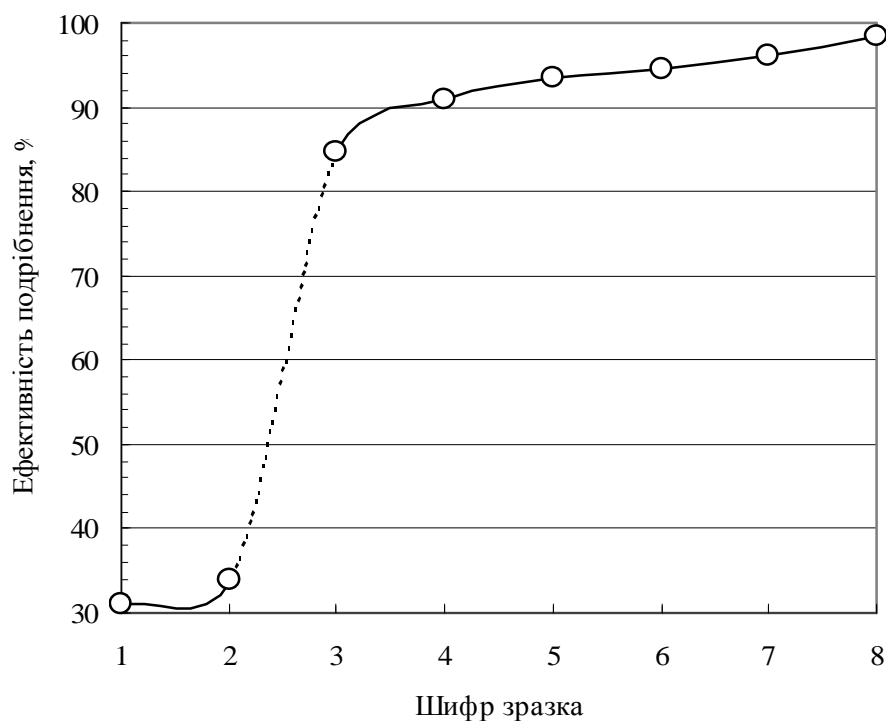


Рис. 2. Ефективність подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини, що зазнала термообробки за різних умов її проведення (зразки 2 – 8), а також і вихідної сировини (зразок 1)

Список літератури: 1. Резніченко В.В. Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я Лобойко // Вісник НТУ "ХПІ". – 2008. – № 33. – С. 120 – 126. 2. Гороновский І.Т. Краткий справочник по химии / І.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

И.М. РЫЩЕНКО, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,
И.С. БЕЛОГУР, канд. техн. наук, **Л.Н. РАТУШНАЯ**,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина
Н.Ж. ДОВГАЛОВА, «ОргХим», г. Северодонецк, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
Ca(NO₃)₂ – NH₃·H₂O – H₃PO₄ – HNO₃ – H₂O В ТЕХНОЛОГИИ
АЗОТНОФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

В роботі досліджено стадія нейтралізації гідратом амоніака та амоніаком азотнокислотної витяжки, що отримана розкладанням фосфат-глауконітового концентрату та виявлений механізм процесу, що містить стадії утворення фосфатів кальцію та нітратних сполук. Аналіз даних досліджень рівноважних модельної двохкомпонентної та 3-х і 5-ти компонентних систем дозволив визначити технологічні параметри амонізації азотно кислотної витяжки та розробити технологію отримання добрив заданого складу.

In work investigational the stage of neutralization the hydrate of ammoniac and ammonium of nitro-acid extraction, which is got decomposition phosphate-glaukonit of concentrate and found out mechanism of process which contains the stages of formation of phosphates of calcium and nitrate connections. Analysis of these researches of equilibrium model twocomponent and 3th and 5-ti component systems allowed to define the technological parameters of ammonation nitric acid extraction and to develop technology of receipt of fertilizers of the set composition.

В последнее время, в цикл производства фосфорных удобрений, началось вовлечение низкосортных фосфоритов (< 20 % P₂O₅) из сырья Украины. Проведенными исследованиями по азотнокислотному разложению Ново-Амвросиевского месторождения (~ 13 масс. % P₂O₅) был получен раствор с соотношением CaO / P₂O₅ равным 2,32 – 2,35. Для других месторождений имеем следующие данные: Россия-Хибинское 1,31 – 1,32; Каратау 1,32 – 1,5; Вятско-Камское 1,58 – 1,62; Егорьевское 1,54 – 1,59; Украина-Осыковское 1,84 – 2,08; Новополтавское 1,11 – 1,44.

При последующей нейтрализации азотнокислотного раствора аммиаком происходит образование растворимых форм фосфатов кальция. Известно, что в монокальций фосфате (Ca(H₂PO₄)₂) соотношение оксида кальция и фосфорного ангидрида CaO : P₂O₅ = 0,395, в дикальций фосфате (CaHPO₄) ~ 0,79, трикальций фосфате (Ca₃(PO₄)₂) ~ 1,18. Чтобы весь CaO при разложении был связан в фосфорите виде CaHPO₄ (цитратно растворимая

форма фосфора) соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в фосфатном сырье должно быть 0,78. Для образования части P_2O_5 в водорастворимой форме ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) это соотношение должно быть снижено, за счет вывода части кальция из технологического цикла [1 – 3].

Проведенным анализом раствора азотнокислотной вытяжки Ново-Амвросиевского концентрата получены следующие данные и приведены в табл. 1. Для анализа процесса нейтрализации использовали следующий маршрут реакции:



где x – количество молей реагирующих веществ.

Таблица 1

Степень удаления CaO из раствора азотнокислотной вытяжки

Доля $\text{P}_2\text{O}_5(\text{вод}),\%$	0	0	30	50	70	100
Кольский апатитовый концентрат (% масс.): CaO 52,0, P_2O_5 39,4						
Отношение $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,6:1	1:1	1,43:1	2:1	3,3:1	-
Отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$	1,32	0,78*	0,6	0,4	0,24	-
Доля $\text{P}_2\text{O}_5, \%$	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4
Степень удаление $\text{CaO}, \alpha, \%$	0	40*	58	70	82	100
Количество удаленного $\text{CaO}, \text{кг}$	0	20,8	30,16	36,4	42,64	52
Количество $\text{CaO}, \text{в сырье}, \text{кг}$	52	31,2	21,84	15,6	9,36	0
Ново-Амвросиевский концентрат (% масс.): CaO 37,0, P_2O_5 13,3						
Отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$	2,3	1,37	0,96	0,7*	0,41	-
Доля $\text{P}_2\text{O}_5, \%$	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
Степень удаление $\text{CaO}, \alpha, \%$	0	40	58	70*	82	100
Количество удаленного $\text{CaO}, \text{кг}$	0	12,22	17,72	21,38	25,05	-
Количество $\text{CaO}, \text{в сырье}, \text{кг}$	30,55	18,33	12,83	10,4	9,17	5,5

Согласных данных табл. 1, для получения качественных удобрений, избыток кальция из азотно-фосфорнокислотного раствора должен быть удален или связан в устойчивые соединения, не влияющие на свойства удобрений. Из раствора должно быть удалено 40 % для Кольского апатитового концентрата, 70 % для низкосортного фосфатного сырья.

Избыточный ион кальция выводят из азотнокислотного раствора различными методами:

- охлаждением с последующим выделением кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

- введение в систему сульфатов аммония, калия и натрия, диоксида серы с образованием нерастворимого CaSO_4 ;

- введение в раствор аммиака и уголекислоты с образованием нерастворимого CaCO_3 ;

- разложение фосфатов серной и фосфорной кислотой;

- выделение нитрата кальция ионообменным методом;

- мембранным разделением [4].

В литературе отсутствуют физико-химические данные по системе нитрат кальция – растворы аммиака в области повышенных температур (60 °С и более).

Методами ионометрии и колориметрии нами исследованы система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при изменении следующих технологических параметров:

а) концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 11 – 15 масс. %;

б) концентрация NH_3 – 11 – 15 масс. %;

в) температура 70 °С.

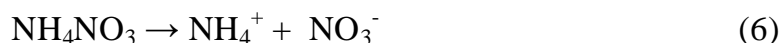
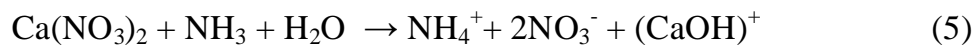
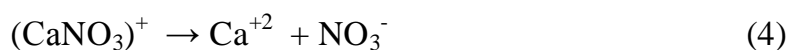
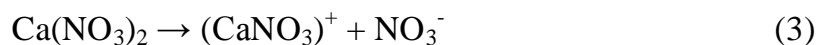
Исследования модельной двухкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в области изменения температуры от 50 до 70 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Компонент	исходная часть					
	температура, °С					
	50		60		70	
	кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	0,23	37,8	0,23	37,8	0,23
H_2O	62,2	3,456	62,2	3,456	62,2	3,456
ρ , г/мл	1,277		1,264		1,253	
Компонент	продуктовая часть					
H_2O	62,2	3,456	62,2	3,456	62,2	3,456
$(\text{CaNO}_3)^+$	8,7	0,085	9,5	0,092	10,3	0,101
$(\text{NO}_3)^-$	23,3	0,375	22,8	0,368	22,3	0,359
$(\text{Ca})^{+2}$	5,8	0,145	5,5	0,138	5,2	0,129
$K_d(\text{CaNO}_3)^+$	0,3278		0,2972		0,2448	

Транспортные маршруты реакций в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ следующие:



Исследования взаимодействий в трехкомпонентной системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70°C , приведены в табл. 3.

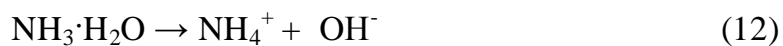
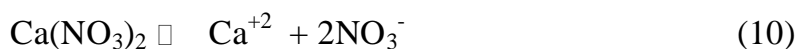
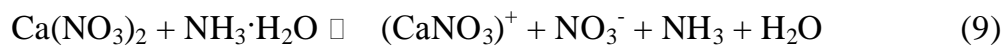
Таблица 3

Зависимость равновесных компонентов системы от увеличения концентрации в системе NH_3 , масс. %, ($T = 70^\circ\text{C}$)

Компонент	исходная часть					
	кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	0,23	37,8	0,23	37,8	0,23
NH_3	11,0	0,647	13,0	0,765	15,0	0,882
H_2O	51,2	2,844	49,2	2,733	47,2	2,622
Компонент	продуктовая часть					
	раствор					
H_2O	47,9	2,666	45,3	2,517	42,7	2,371
NH_3	3,8	0,244	3,6	0,209	3,3	0,195
NH_4NO_3	5,5	0,068	5,5	0,069	5,5	0,069
$(\text{CaNO}_3)^+$	8,9	0,087	9,1	0,089	9,3	0,091
$(\text{CaOH})^+$	0,04	0,0007	0,04	0,0007	0,03	0,0007
NH_4^+	0,1	0,005	0,09	0,005	0,09	0,005
NO_3^-	18,9	0,305	18,8	0,303	18,6	0,300
Ca^{2+}	4,2	0,106	4,2	0,104	4,1	0,102
газовая фаза						
H_2O	1,9	0,104	2,5	0,142	3,2	0,177
NH_3	5,9	0,349	8,2	0,481	10,4	0,613
твердая фаза						
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,7	0,036	2,71	0,037	2,72	0,037

Транспортные маршруты реакций в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$:





Ионометрические исследования трехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70 °С, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость равновесных компонентов системы от увеличения концентрации в системе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, масс. %, (Т = 70 °С)

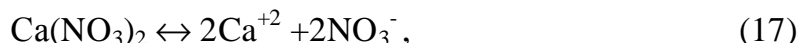
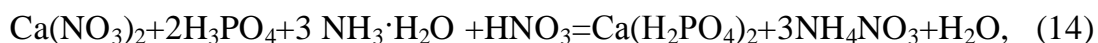
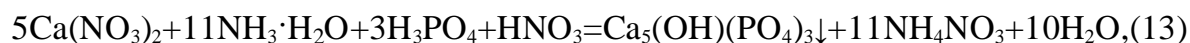
Компонент	исходная часть					
	кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	0,23	37,8	0,23	37,8	0,23
NH_3	11,0	0,314	13,0	0,371	15,0	0,428
H_2O	51,2	2,844	49,2	2,733	47,2	2,622
Компонент	продуктовая часть					
	раствор					
H_2O	55,6	3,088	54,3	3,016	52,9	2,912
NH_3	4,0	0,237	4,2	0,248	4,1	0,241
NH_4NO_3	4,9	0,062	5,2	0,066	5,3	0,066
$(\text{CaNO}_3)^+$	8,7	0,085	8,6	0,084	8,7	0,085
$(\text{CaOH})^+$	0,05	0,0008	0,05	0,0008	0,04	0,0008
NH_4^+	0,09	0,005	0,1	0,005	0,09	0,005
NO_3^-	19,5	0,314	19,2	0,311	19,2	0,310
Ca^{2+}	4,5	0,112	4,4	0,11	4,4	0,109
OH^-	0,01	0,0003	0,01	0,0003	0,01	0,0003
	газовая фаза					
	H_2O	0,02	0,0009	0,3	0,017	0,67
NH_3	0,14	0,007	0,89	0,052	1,98	0,116
	твердая фаза					
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,44	0,033	2,59	0,035	2,59

Анализ приведенных в табл. 3 и 4 данных свидетельствует о том, что кроме молекулярных продуктов реакций (NH_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), в раство-

рах имеют место ионные формы реагирующих веществ ((CaNO₃)⁺, (CaOH)⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, Ca⁺²) и их количество связано с концентрацией вводимого гидрата аммиака (NH₃·H₂O) или NH₃. Показано, что увеличение содержания NH₃·H₂O или NH₃ в растворе более 13 масс. % не приводит к повышению количества аммиачной селитры, а увеличивает ее разложение до аммиака. По реакции (3) была определена константа диссоциации с образованием (CaNO₃)⁺. Так при температуре 70 °С она составила K_д = 2,448 10⁻¹.

Пятикомпонентная система Ca(NO₃)₂ – NH₃·H₂O – H₃PO₄ – HNO₃ – H₂O исследовалась при температуре 70 °С в интервале концентраций, масс. %: Ca(NO₃)₂ – 35 – 40, NH₃·H₂O – 10 – 14, H₃PO₄ – 6 – 10, HNO₃ – 4 – 6, остаток – вода.

Анализ 5-ти компонентной системы показал, что во время химического взаимодействия в системе протекают следующие реакции:



Для технологии азотно-фосфорных удобрений наиболее благоприятная реакция (14), которая и определяет взаимодействие в системе.

Наличие в системе ионов (CaNO₃)⁺, NH₄⁺, Ca⁺², NO₃⁻, (H₂PO₄)⁻, (CaH₂PO₄)⁺ свидетельствует о получении усвояемых форм фосфатов кальция и нитратных соединений.

Варианты исследований представлены в табл. 5.

Для раствора состава «а» значение рН (4,25) и ионная сила раствора, равной 5,79, а для варианта «б» рН (1,56), ионная сила равна 7,49.

Удаление твердой фазы из раствора (Ca₅(OH)(PO₄)₃ и CaHPO₄) и поддержание рН = 1,5 – 2,0 будет способствовать образованию соединений кальция в

водорастворимой форме $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [5].

Одновременно, в диапазоне $\text{pH} = 0 - 3,0$ в жидкой фазе наблюдается снижение содержания CaO в результате протекающей кристаллизации CaHPO_4 . При увеличении $\text{pH} = 3,0 - 5,0$ в твердой фазе образуется $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 5

Результаты исследований системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Компонент	Исходная система, масс. %	
	а	б
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	37,8
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,0	12,0
H_3PO_4	8,0	20,0
HNO_3	4,8	4,8
H_2O	37,4	25,4
Компонент	Основные продукты, масс. %	
	Раствор	
NH_4NO_3	24,9	25,9
Ca^{+2}	2,4	1,5
$(\text{Ca NO}_3)^+$	3,7	2,8
NH_4^+	0,5	0,5
NO_3^-	11,8	11,9
$(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$	0,07	0,5
$(\text{CaH}_2\text{PO}_4)^+$	0,03	0,03
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	-	10,3
HNO_3	-	0,01
H_3PO_4	-	2,8
H_2O	43,2	31,6
Твердая фаза		
CaHPO_4	0,5	12,6
$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	12,9	-

Анализ данных исследования равновесных систем позволяет определить технологические параметры аммонизации АКВ и разработать технологию получения удобрений заданного состава.

Список литературы: 1. Гольдинов А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев. – Л.: Химия, 1982. – 208 с. 2. Дормешкин О.Б. Производство водорастворимых комплексных удобрений / О.Б. Дормешкин. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с. 3. Эвенчика С.Д. Технология фосфора и комплексных удобрения / С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского.

– М.: Химия, 1987. – 463 с. **4.** Соколовский А.А. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А. Соколовский, Е.Л. Яхонтова. – М.: Химия, 1982. – 264 с. **5.** Кориунов В.В. Эффективность использования низкосортного фосфатного сырья в производстве фосфорных удобрений / В.В. Кориунов // Химическая промышленность. – 2001. – № 5. – С. 10 – 17.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 628.16

Е.М. СВЕТЛЕЙШАЯ, аспирант, **Т.Е. МИТЧЕНКО**, докт. техн. наук,
И.М. АСТРЕЛИН, докт. техн. наук, **Е.Н. ШЕНКАРУК**,
НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ПРИ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ДНЕПРОВСКОЙ ВОДЫ

В статті представлені результати дослідження процесу попереднього очищення природної поверхневої води до вимог питної (на прикладі води річки Дніпро) методом ультрафільтрації. Результати досліджень показали, що застосування прямої коагуляції в поєднанні з методом ультрафільтрації дозволяє підвищити ефективність зниження колірності та перманганатної окиснюваності.

The results of investigation of natural surface water pretreatment (by example of Dnepr river) for use as potable by ultrafiltration method has been described in the article. The results of investigation shown that application of in-line coagulation combine with ultrafiltration could increase efficiency of color and permanganate oxidability removal.

Вступление.

Для вод реки Днепр характерно высокое содержание гуминовых веществ (ГВ). Вследствие применения реагентного обеззараживания в водопроводной воде образуются токсичные хлорпроизводные, такие как хлороформ, хлорамины, хлорфенолы и т.д.

Актуальным является рассмотрение новых методов кондиционирования воды, среди которых одним из наиболее эффективных является метод ультрафильтрации.

Ультрафильтрация (УФ) – современный, экономичный и экологически

безопасный метод очистки воды от мелкодисперсных взвесей, коллоидных частиц и крупномолекулярных органических соединений.

Согласно результатам исследований, приведенным в [1], методом ультрафильтрации возможно снизить содержание ГВ в днепровской воде не более чем на 10 – 15 %, что связано со специфическим молекулярно-массовым распределением ГВ в воде [2].

Одним из методов интенсификации процесса ультрафильтрации может быть дозирование коагулянта в очищаемую воду перед стадией ультрафильтрации.

При этом флоккулы большого размера будут задерживаться мембраной, образуя дополнительный фильтрационный слой обеспечивающий захват частиц меньшего размера.

Цель работы – провести сравнительное исследование эффективности процесса очистки днепровской воды методом ультрафильтрации, организованного без и с привлечением различных коагулянтов.

Варьируемые параметры эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Варьируемые параметры эксперимента

Вид коагулянта		
$Al_2(SO_4)_3$	$FeCl_3$	$FeSO_4$
Доза коагулянта (ДК) 1 – 10 мг(Мг)/дм ³		
1	5	10

Материалы и методы.

Исследования процесса кондиционирования воды реки Днепр проводились на лабораторной установке ультрафильтрации, которая состояла из колбы Бунзена, фильтра Шота, вакуумного насоса марки Milipore WP 6122050 (вакуум 0,2 бар), соединительных шлангов и мембранного элемента «Владипор».

Схематическое изображение установки представлено на рис. 1.

В пробу воды, термостатированную до необходимой температуры, дозировался коагулянт, далее в течение 10 – 15 с проба интенсивно перемешивалась и переносилась в фильтр Шота с фильтровальным мембранным элементом.

Полученный фильтрат отбирался и анализировался.

Во всех образцах определяли перманганатную окисляемость (ПО), мутность, цветность (Ц), содержание ферума согласно методиками, приведенным в [3].

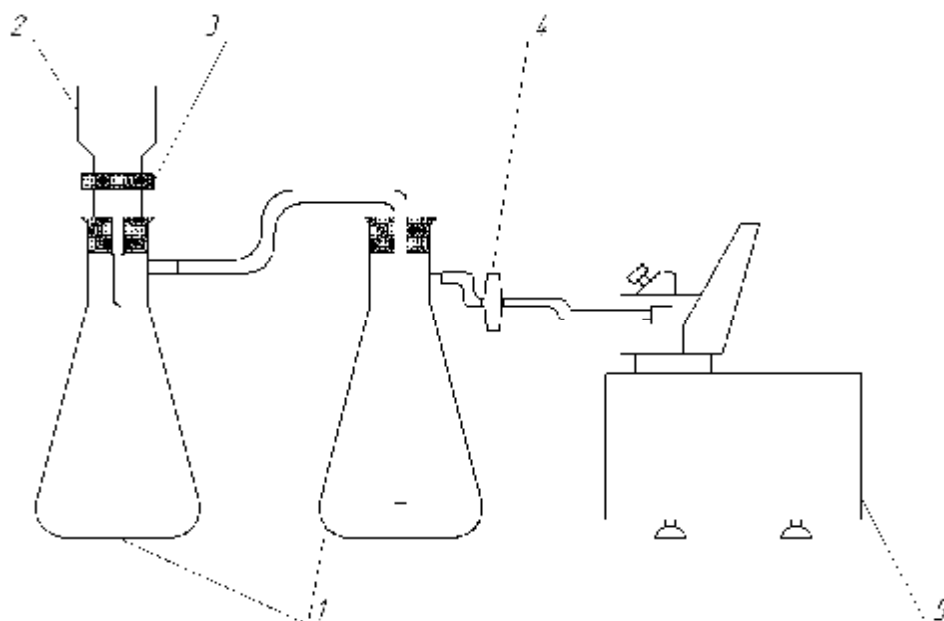


Рис. 1. Лабораторная установка ультраfiltrации:
1 – колба Бунзена, 2 – фильтр Шота, 3 – мембранный элемент,
4 – влагопоглощающий фильтр, 5 – вакуумный насос.

Основные характеристики мембранного элемента представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика мембранного элемента

Марка	МФ «Владипор»
Тип	Пленочная
Материал	Ацетат целлюлозы
Средний диаметр пор, мкм	0.05
Молекулярное отсечение, Да	80000
Площадь фильтрации, мм ²	854
Диапазон рН	4 – 9
Диапазон температур, °С	0 – 35

Все эксперименты проводились с использованием воды реки Днепр, отобранной после стадии грубой механической очистки на ТЭЦ-5 (г. Киев). Характеристики представлены в табл. 3.

Характеристики воды реки Днепр, октябрь – декабрь 2009 г.

Параметр	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град	ПО, мгО ₂ /дм ³	Ферум общ., мг/дм ³
Исходная вода	3 – 5	130 – 160	12 – 14	0,4 – 0,7

Результаты и обсуждения.

Анализ экспериментальных данных показал, что при фильтровании воды через УФ-мембрану мутность снижается на 99,5 %, в то время как цветность лишь на 20 – 30 %, а ПО – на 7 – 10 %.

Это обусловлено, как уже указывалось, специфическим молекулярно-массовым распределением ГВ в воде реки Днепр и хорошо соотносится с данными, приведенными в [4].

Степени снижения ПО (α) и цветности (β) рассчитывали по следующим формулам.

$$a = \left(\frac{ПО_{исх} - ПО_{оч}}{ПО_{исх}} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $ПО_{исх}$, $ПО_{оч}$ – значение перманганатной окисляемости исходной и очищенной воды, соответственно, мгО₂/ дм³.

$$b = \left(\frac{Ц_{исх} - Ц_{оч}}{Ц_{исх}} \right) \cdot 100\%; \quad (2)$$

где $Ц_{исх}$, $Ц_{оч}$ – значение цветности исходной и очищенной воды, соответственно, градусы.

Эффективность снижения перманганатной окисляемости и цветности.

На начальной стадии эксперимента было проверено влияние вида коагулянта на снижение ПО и цветности днепровской воды при температуре 20 °С и дозе коагулянта 5 мг/ дм³.

Результаты эксперимента приведены на рис. 2, из которых очевидно, что все испытанные коагулянты понижают ПО воды при заданных условиях, однако наилучшие результаты по снижению ПО (на 42 %) были достигнуты при применении сульфата алюминия.

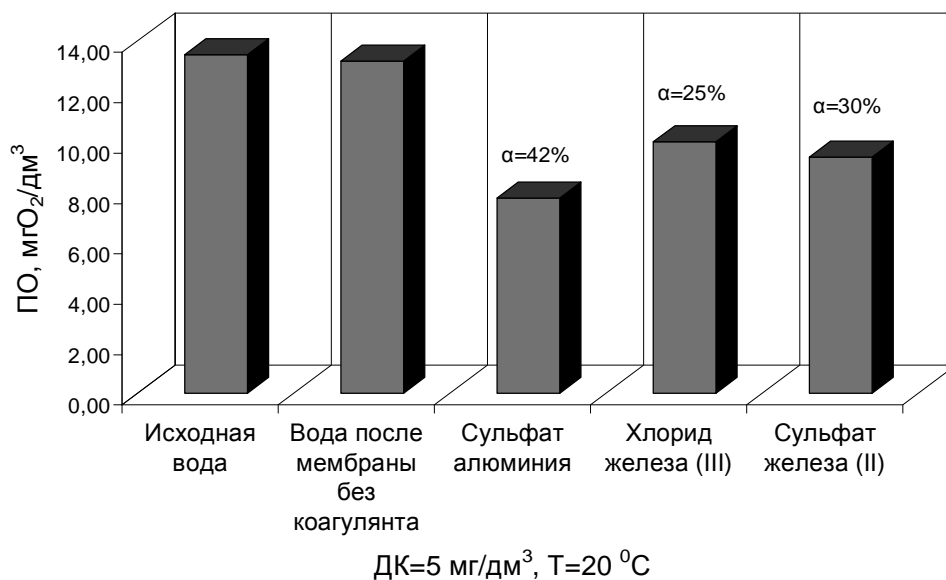


Рис. 2. Зависимость ПО и α от вида коагулянта

Влияние вида коагулянта на цветность фильтрата не было однозначным (рис. 3).

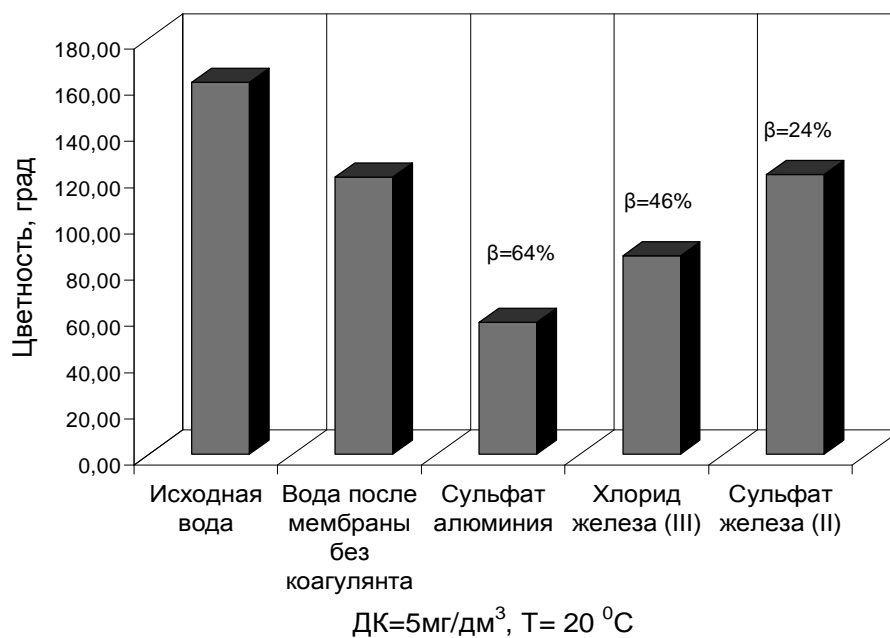


Рис. 3. Зависимость цветности и β от вида коагулянта

Из рис. 3 очевидно, что лучшие результаты по снижению цветности наблюдаются для сульфата алюминия (64 %), в то время как для хлорида ферума (III) и сульфата ферума (II) достигают всего 46 и 24 %, соответственно.

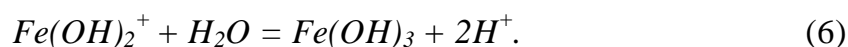
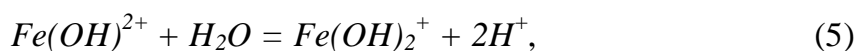
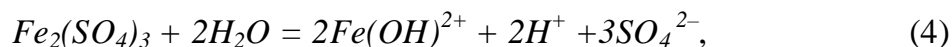
В экспериментах было, также, выявлено, что после использования сульфата ферума (II) в качестве коагулянта фильтрат мутнел.

Это объясняется тем, что ион Fe^{2+} при попадании в воду сначала окисляется, далее гидролизуется и лишь потом коагулирует.

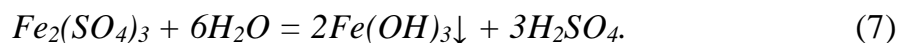
Предполагается, что времени фильтрования пробы, а также содержания растворенного кислорода в пробе было недостаточно для полного протекания перечисленных консективных процессов, которое продолжилось уже в фильтрате, что привело к помутнению и окрашиванию фильтрата.

Уравнения соответствующих реакционных процессов представлены ниже.

Помутнение фильтрата, после дозирования сульфата ферума (II) в воду перед стадией УФ, обуславливается, также, низкой прочностью образующихся хлопьев [5], которые деградируют и частично проникают в фильтрат.



Суммарное уравнение:



Результаты исследования влияния дозы коагулянта на снижение цветности, ПО и содержание остаточного ферума в фильтрате для сульфата ферума (II), приведенные на рис. 4, подтверждают утверждение о несвоевременном проявлении во времени и месте коагулянтном своего целевого предназначения, так как содержание остаточного ферума в фильтрате растет при повышении дозы коагулянта (кривая 1).

На рис. 5 и рис. 6 представлено влияние дозы коагулянта на снижение ПО и цветности для сульфата алюминия и хлорида ферума (III), соответственно.

Анализ представленных данных показывает, что максимальные степени снижения ПО составляет и цветности составляет 71 – 88 %, соответственно, и достигаются при использовании сульфата алюминия при дозе коагулянта 10 мг/дм³ в нормальных температурных условиях.

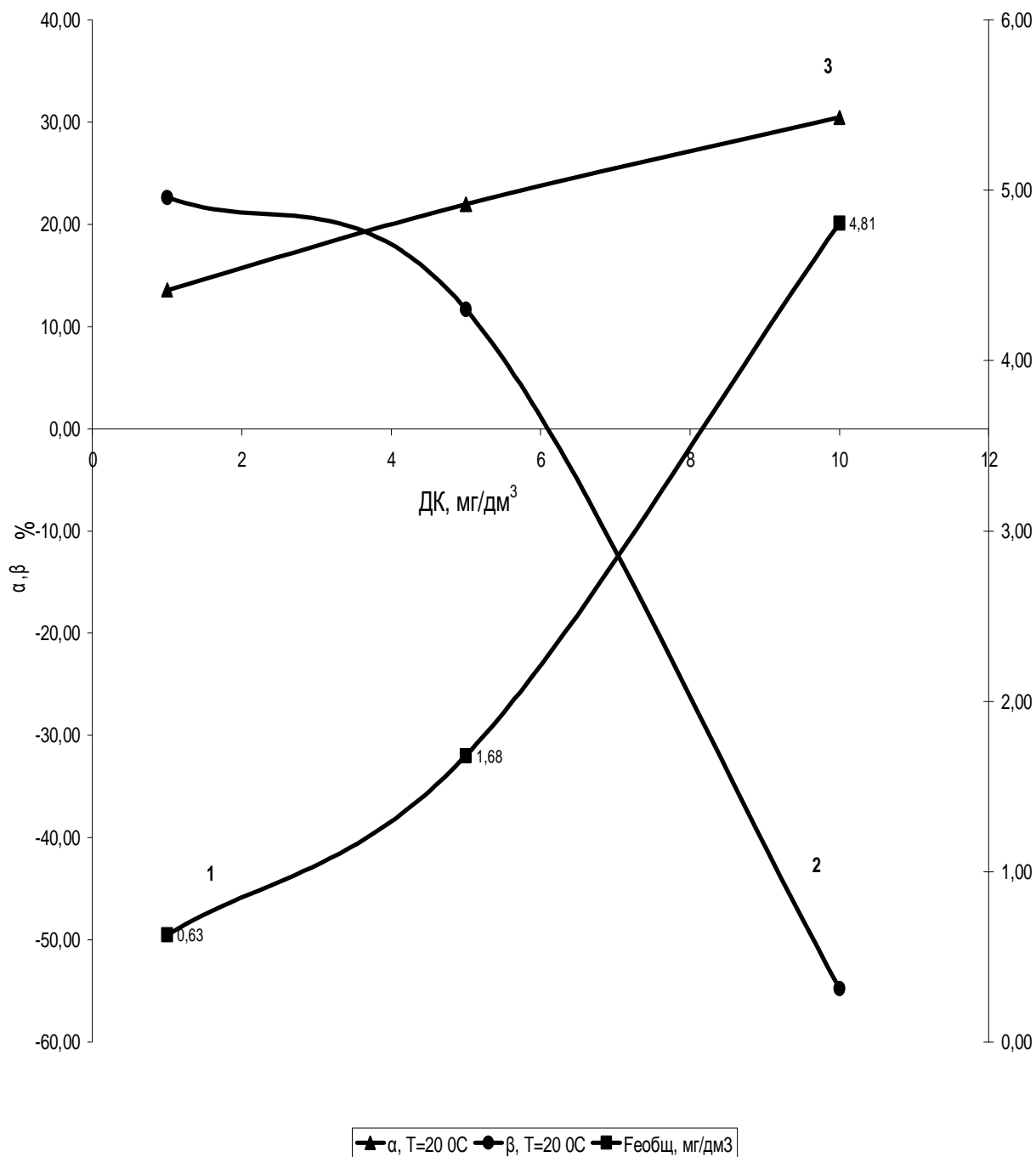


Рис. 4. Зависимость α, β и содержания остаточного железа от дозы коагулянта для сульфата железа (II)

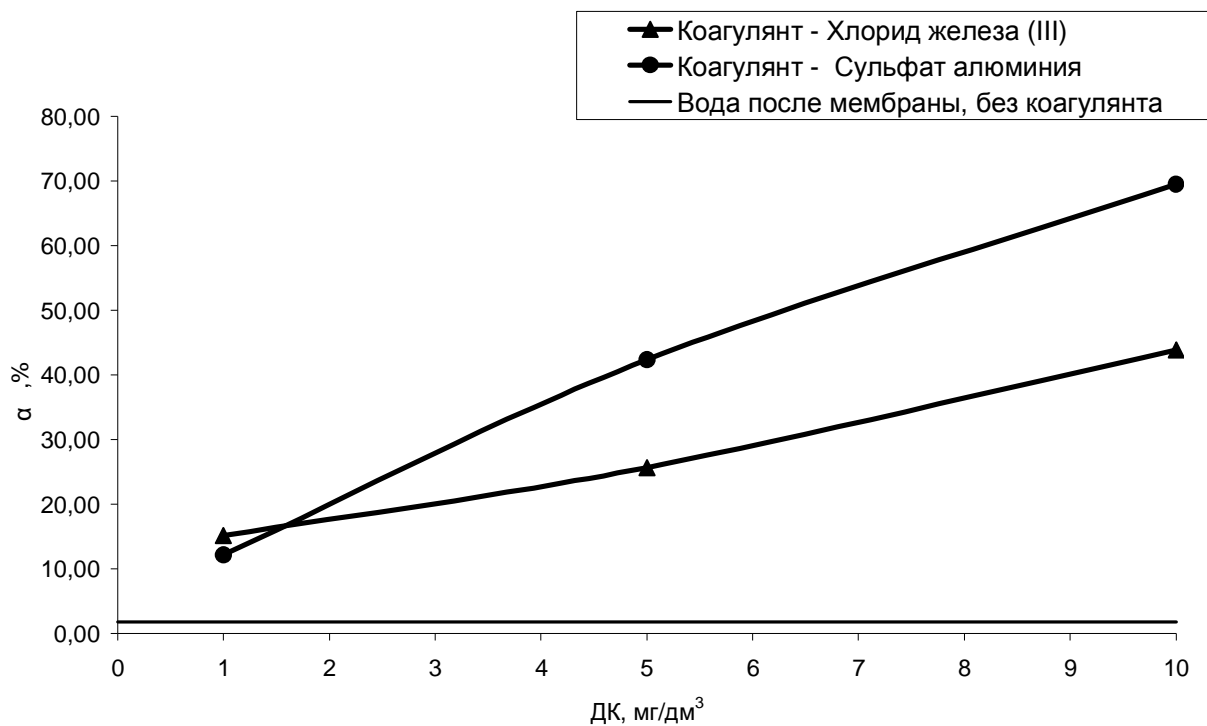


Рис. 5. Зависимость α от дозы коагулянта для сульфата алюминия и хлорида феррума (III)

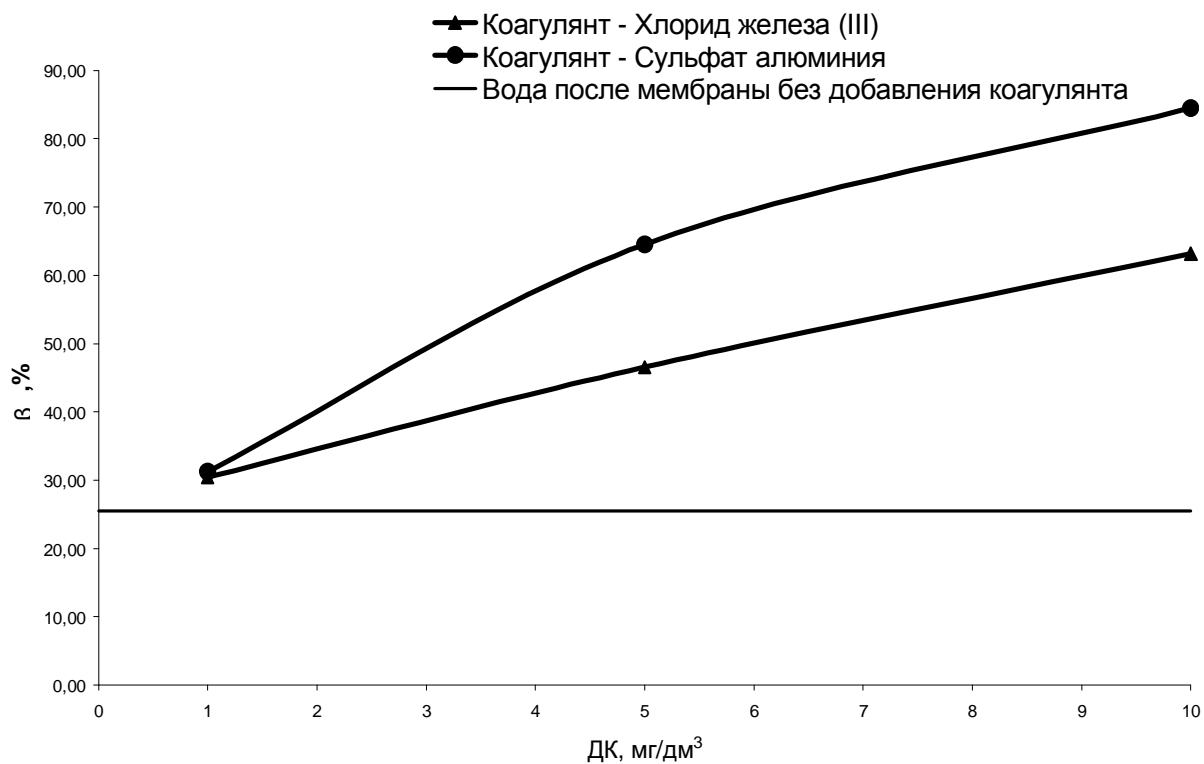


Рис. 6. Зависимость β от дозы коагулянта для сульфата алюминия и хлорида феррума (III)

Выводы.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют, что использование прямоточной коагуляции перед ультрафильтрацией повышает эффективность удаления ГВ из поверхностной воды (на примере воды реки Днепр).

Также было установлено, что применение сульфата ферума (II) неэффективно для удаления ГВ.

Это связано с образованием ряда промежуточных соединений Fe^{3+} обуславливающих помутнение и вторичное окрашивание раствора.

Дозирование хлорида железа (III) и сульфата алюминия позволяют повысить эффективность процесса очистки воды.

Снижение цветности происходит на 60 и 88 %, снижение ПО – на 40 и 70 %, соответственно.

Список литературы: 1. Ultrafiltration with pre-coagulation for the Dniper river water conditioning: материалы междн. науч.-практ. конф. Desalination for the environment. [«Clean water and energy»] / (Baden-Baden, 17 – 20 May, 2009). – Baden-Baden, 2009. – С 66. 2. Adsorption of humic compounds from tap water by a scavenger combination // Waerchemische Gessellschaft-Fachgruppe in der Gessellschaft Deutscher Chemiker Postfach 6980D-76/28. – 2003. – P. 428 – 432. 3. *Запольский А.К.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін и др.]. – К.: Лібра, 2000. – 552 с. 4. *Андреанов А.П.* Анализ и оптимизация работы современных мембранных технологий при обработке вод из поверхностных источников / А.П. Андреанов, А.Г. Первов // Вода и водоочистные технологии. – 2009. – № 10. – С. 12. 5. *Barbot E.* Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process / [E. Barbot, S. Moustier, J.Y. Bottero, P. Moulin] // Journal of membrane Science. – 2008. – № 325. – P. 520 – 527.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Г.С. СТОЛЯРЕНКО, докт. техн. наук, **В.М ВЯЗОВИК**, канд. техн. наук,
О.В. ВОДЯНИК, **К.І. ФРОЛОВ**,

Черкаський державний технологічний університет, Україна

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ГОРІННЯ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА

Наведені теоретичні основи процесу горіння газоподібного палива на прикладі горіння вуглеводнів. Наведені результати досліджень і рішення математичної моделі з електрокаталітичної інтенсифікації горіння газоподібного палива.

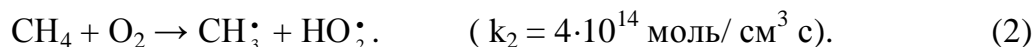
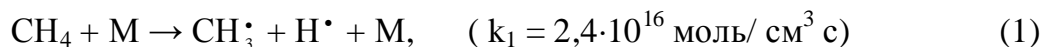
Theoretical bases of process of burning of gaseous fuel are resulted on the example of burning of methane. The results of researches and decision of mathematical model are resulted from electro-catalytic intensification of burning of gaseous fuel.

Вступ.

Горіння вуглеводнів при високих температурах є складним хімічним процесом. Можливо виділити деякі особливості, достатньо загальні для горіння усіх палив. Розглянемо процес горіння в різноманітних умовах – при малих і великих концентраціях радикалів. Перша ситуація характерна для процесів в передпламеневої зоні запалення; друга ситуація відповідає умовам стаціонарного полум'я на стабілізованих пальниках.

Під час запалення газоподібного палива при малих концентраціях радикалів механізм визначається конкуренцією процесів розгалуження і обриву ланцюгів, а реакції радикальної взаємодії не важливі. Це добре простежується шляхом аналізу чутливості при моделюванні процесів горіння. В процесі аналізу варіюються константа швидкості кожної стадії механізму і знаходиться чутливість найбільш цікавого і важливого параметру процесу до зміни вхідних величин.

Затримки полум'я в бідних сумішах $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ чутливі до значень констант швидкостей реакцій з участю, наприклад, метану, особливо до констант швидкості реакцій зародження ланцюгів:



Реакція (1) ініціює процес горіння метану і сама на себе споживає біля 437 кДж/моль енергії, тоді як 1 моль метану при згорянні виділяє 803,6 кДж/моль, тобто більше половини енергії йде на ініціювання процесу горіння. Така автотермічність характерна для великій кількості процесів горіння вуглеводнів в кисневмісному дутті.

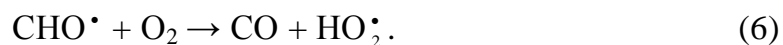
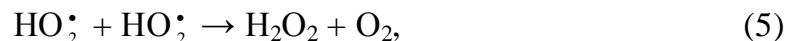
При добре розвинутому фронті полум'я взаємодія радикалів суттєва, оскільки концентрація активних центрів дуже висока.

Варнатц [1, 2] показав, що першочергові молекули вуглеводневого палива вступають в реакцію з O_2 , H^\bullet , O^\bullet та HO^\bullet . Алкільні радикали, які при цьому утворилися, дуже швидко розкладаються на менші за кількістю зв'язків С-С і алкени. Тільки найменші алкільні радикали (CH_3 і C_2H_5) відносно повільніше дисоціюють у порівнянні з реакцією рекомбінації, диспропорціонування і окиснення атомів і молекул кисню. Ця частина кінетичного механізму визначається швидкістю полум'я насичених і ненасичених вуглеводнів; вона також відповідальна за схожість властивостей таких процесів.

Велике значення при цьому набувають реакції продовження і розгалуження ланцюгу:



Реакції обриву ланцюгових процесів призводять до затухання полум'я і недопалення палива:



Горіння вуглеводнів визначається головним чином стадіями, які не залежать від природи палива:



Електрокаталітичний процес полягає в обробці газоподібного палива і паливно-повітряної суміші електричним розрядом в присутності каталізатору, який знаходиться в зоні (або до зони) горіння. Нанесені на електрод шпінельні оксидні сполуки не дають можливості утворювати іскровий чи дуговий розряд.

Створюється нерівноважна низькотемпературна плазма, яка виникає під дією «повільних» електронів. Низькотемпературна плазма через високий вміст кисневмісних іонів і радикалів змінює канали перетворення вуглеводневої сировини в кінцеві продукти, а головне, знижує енергію активації реакцій (1) і (2), що призводить до синтезу кисневмісних радикалів, утворенню коливально-збуджувальних атомів і молекул кисню і вуглецевмісних сполук, виникнення негативно і позитивно заряджених іонів.

Опис методики дослідження.

Бар'єрний розряд створювали в спеціально сконструйованому генераторі радикалів, що складається з двох частин – електродів, розташованих на невеликій відстані один від одного (рис. 1). Конструктивно електроди виконані у вигляді двох коаксіально розташованих циліндрів, які приєднані до джерела змінного струму високої напруги. У зв'язку з необхідністю подачі в зону розряду парів води вибрано ефективний матеріал діелектрика, який має довготривалу стійкість до впливу парів води в розряді. Розрядний об'єм генератора радикалів становив 25 см^3 .

Дослідження процесу інтенсифікації горіння газоподібного палива в зоні тихого розряду проводили на лабораторній установці, яка складалася з балону, генератору радикалів, змішувача і пальника. Для запобігання горіння палива в самому каталізаторі, подача повітря здійснювалась над каталізатором. Через каталізатор пропускалося тільки газоподібне паливо.

Як газоподібне паливо використовували пропан-бутанову суміш. Експерименти проводили, як з сухим газоподібним паливом, так і з додаванням в паливо різних присадок. В якості сполук додавали пари води, CO_2 і їх поєднання. Засікали час нагріву певного об'єму води від початкової (температури $11,5 - 20,5 \text{ }^\circ\text{C}$) до $98 \text{ }^\circ\text{C}$. Об'єми води складали 50 чи 100 см^3 , напруга в генераторі радикалів змінювалась від 5 до 11 кВ . Кожне вимірювання повторювали з різницею не більше $3 - 4$ хвилин мінімум 3 рази до відтворення результату. Витрати газоподібного палива становили $150, 200, 300$ та 400 см^3 (час перебування в зоні розряду $0,036, 0,027, 0,018, 0,014$ секунди).

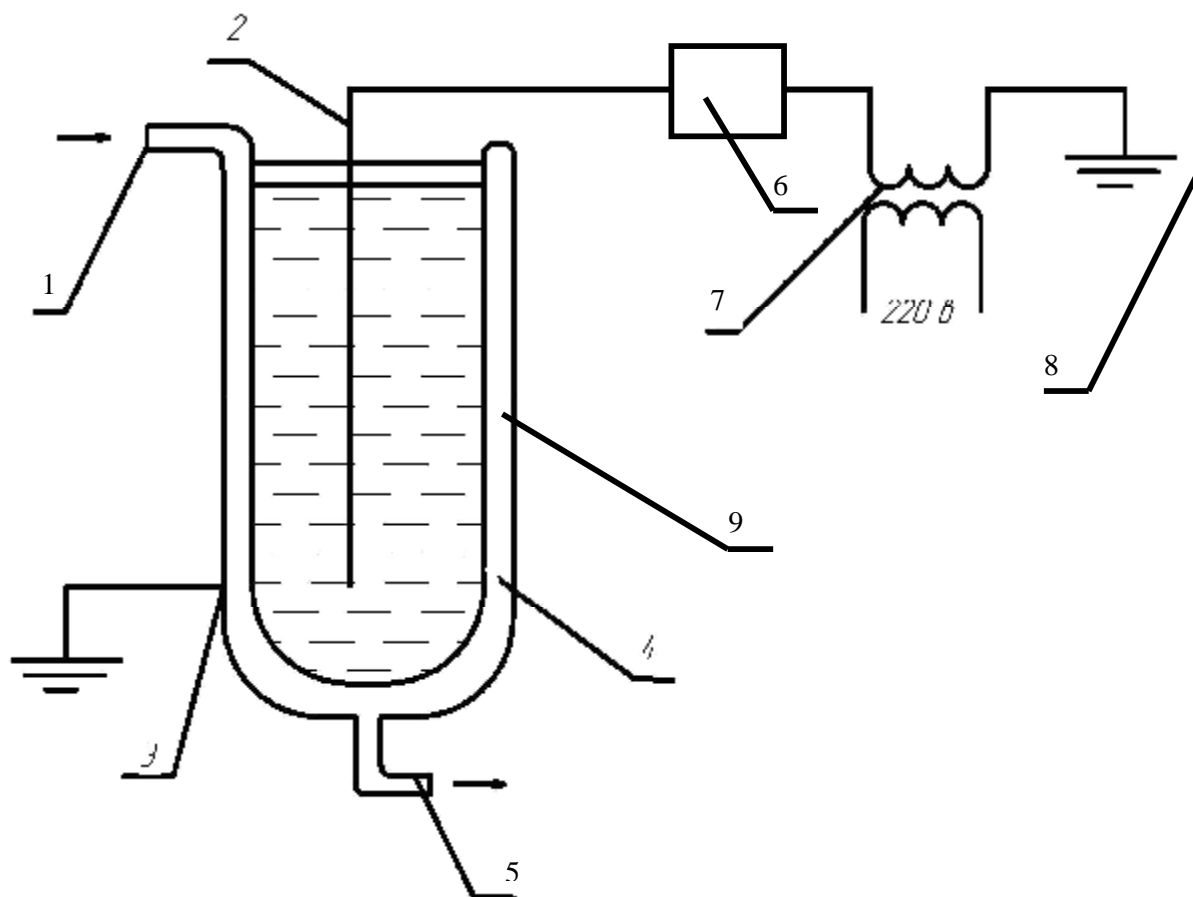


Рис. 1. Схема будови генератора радикалів

1 – вхідний штуцер; 2 – високовольтний електрод; 3 – заземлюючий електрод;
 4 – розрядний проміжок; 5 – вихідний штуцер; 6 – перетворювач джерела живлення; 7 – підвищуючий трансформатор; 8 – заземлення; 9 – охолодження високовольтного електроду.

Результати дослідження та їх обговорення.

Результати експерименту – це порівняння швидкості нагріву одного і того ж об'єму рідини (V) при постійній витраті палива і дуття без подачі напруги і з подачею її. За базовий час нагріву τ_0 брався час зміни температури від t_0 до t_k . Цю величину порівнювали з τ_1 (нагрів від t_0 до t_k під дією розряду), визначеним як середньоарифметичне значення i -го компоненту вимірювань. За результатами τ_0 і τ_1 визначалися в відсотковому співвідношенні коефіцієнт часу нагріву η_i .

Як видно з таблиці найбільше значення коефіцієнту часу нагріву η_i досягається при використанні чистого газоподібного палива без додавання до нього домішок.

Горіння пропан-бутанової суміші з використання тихого розряду

№ п/п	Умови	t_0 , °C	V, см ³	τ_0 , с	Напруга обробки, кВ													
					5		6		7		8		9		10		11	
					τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %
1	без H ₂ O	20,5	100	364	340	6,6	311	14,6	323	11,2	328	10	328	10	-	-	-	-
2	з H ₂ O	20,5	100	326	328	0	309	5,2	320	2	326	0	-	-	-	-	-	-
3	без H ₂ O	20,5	100	433	405	6,5	370	14,5	385	11,1	390	10	381	12	424	2	376	13
4	з H ₂ O	19,5	100	400	361	9,8	381	4,8	400	0	385	3,8	390	2,5	360	10	379	5,3
5	з CO ₂	20	100	490	444	9,4	425	13,3	451	8	443	9,6	434	11,4	441	10	447	8,8
6	с H ₂ O	11,5	50	172	-	-	162	5,8	161	6,4	163	5,2	171	0,6	169	1,7	-	-
7	с H ₂ O	11,5	50	216	-	-	200	7,4	192	11,1	203	6	216	0	216	0	-	-
8	с H ₂ O	13,5	50	280	-	-	286	-2,1	296	-5,7	240	14,3	245	12,5	-	-	-	-
9	CO ₂ +H ₂ O	18,5	100	285	-	-	290	-1,7	295	-3,5	320	2,2	319	-12	-	-	-	-

Максимальне η_i досягає 14,6 % при напрузі 6 кВ. При додаванні до палива парів води спостерігається зменшення η_i і їх значення досягає лише 5,2 % при тій же напрузі. При додаванні вуглекислого газу відмічалось зростання η_i , але він не досягає тих значень, що при спалюванні чистого газоподібного палива. Необхідно відмітити, що зниження значення коефіцієнту часу нагріву при умовах експерименту пропорційно економії газоподібного палива. Одночасне додавання до палива парів води і вуглекислого газу (моделювання додавання димових газів) не дає зниження η_i , що пов'язано з протіканням побічних реакцій, які зменшують вихід радикалів CH_3^* , що в свою чергу зменшує ефект від інтенсифікації процесу горіння.

На інтенсифікацію процесу горіння суттєво впливає напруга розряду. Як вже вказувалося, найбільша економія палива при вибраній частоті струму досягається при напрузі 6 кВ. При значно вищій напрузі ефект економії падає за рахунок енергетично недоцільного протікання реакцій розкладання вуглеводнів. Використання меншої напруги неможливе – недостатньо енергії для утворення лавини електронів в зоні бар'єрного розряду.

Також на інтенсифікацію процесу горіння впливає час перебування в зоні розряду. Як видно з таблиці найбільш оптимальний час перебування в зоні розряду становить 0,018 секунди. При малому часі перебування в зоні розряду ефект зменшує через неповне протікання вторинних реакцій при інтенсифікації горіння, а при часі перебування в зоні розряду 0,036 секунди ефект

зменшується за рахунок ініціювання наступних реакцій руйнування вуглеводнів. При подальшому зменшенні часу перебування в зоні розряду спостерігається зменшення ефекту; зменшується також вплив напруги за рахунок того, що паливо неодноразово обробляється стримерами за весь час перебування в зоні розряду.

Суттєво впливає на інтенсифікацію процесу горіння газоподібного палива і каталізатор.

Як видно з рис. 2 найбільша ефективність досягається при використанні каталізатору зразка 2.

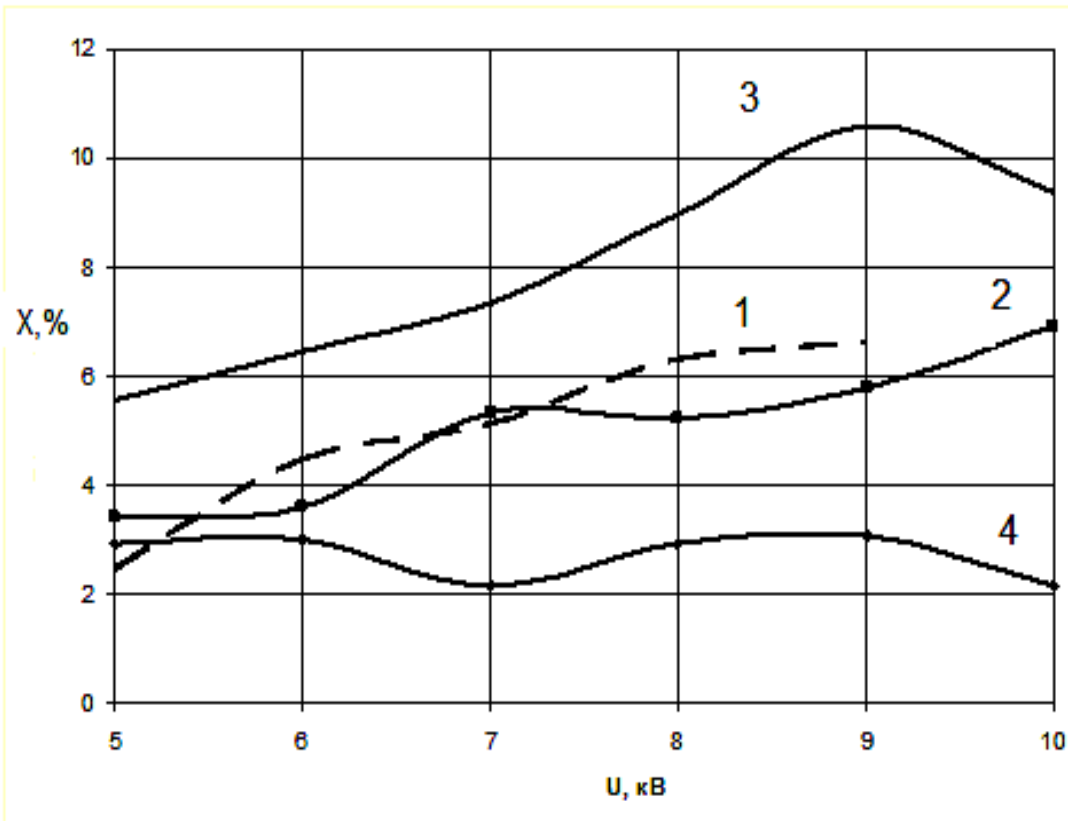


Рис. 2. Порівняльний аналіз ефективності електрокаталізу при використанні різних зразків каталізатору:

1 – без каталізатору; 2 – зразок 1; 3 – зразок 2; 4 – зразок 3

Також високу ефективність має зразок 1, але при ньому значно підвищуються витрати енергії, що зводить до нуля весь ефект інтенсифікації. Зразок 3 значно знижує ефективність процесу інтенсифікації. Споживаєма потужність для наведених дослідів в середньому складає $5 - 6 \cdot 10^{-3}$ Вт.

Виходячи з отриманих результатів досліджень при використанні бар'єрного розряду для пальників зі значно більшими витратами пального,

необхідне створення великих за розміром генераторів радикалів, що в свою чергу значно підвищує потужність, яка споживається і значно зменшує ефект.

Наступним етапом було дослідження інтенсифікації процесу горіння газоподібного палива на стендовій установці. Установка складалася з котла потужністю 12 кВт на якому змонтовано керамічну камеру і систему підготовки палива. В якості палива використовували пропан-бутанову суміш. Витрати пального становили 60 дм³/хв.

На сам котел змонтована система циркуляції води, яка складалася з циркуляційної ємності діаметром 200 мм і висотою 1000 мм, яка під'єднана до котла у верхній і нижній частині за допомогою труб діаметром 50 мм. В цю систему залито 100 дм³ дистильованої води. Температуру води визначали в циркуляційній ємності за допомогою промислового термометру розширення з точністю ± 1 °С.

На рис. 3 представлені результати досліджень при використанні електродів без наплення, а на рис. 4 і рис. 5 представлені результати досліджень при використанні електродів з напленням на їх поверхню оксиду алюмінію.

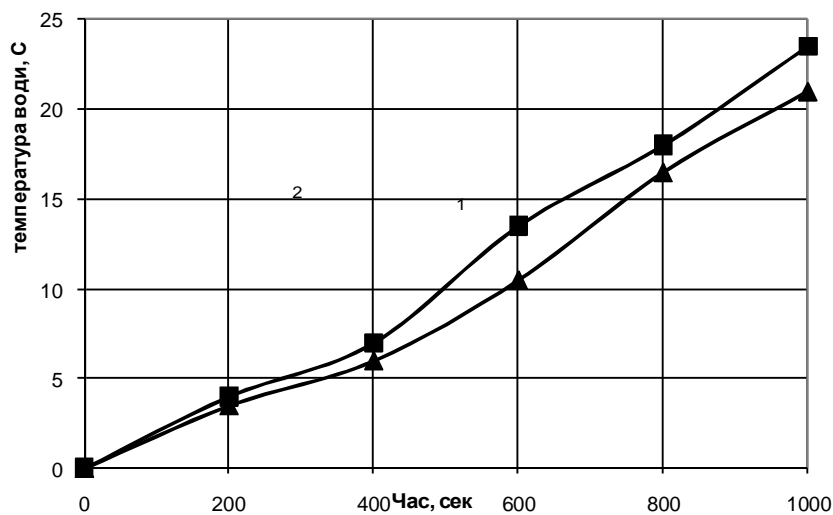


Рис. 3. Залежність зміни температури води при спалюванні газоподібного палива на електродах без наплення:
1 – без обробки; 2 – з обробкою

Як видно з рис. 3 при використанні електродів без наплення спостерігається поступове збільшення різниці температур при одному і тому ж часі. При використанні електродів з нанесенням каталітичної підложки (оксиду

алюмінію) також спостерігається поступове збільшення різниці температур при одному і тому ж часі, але ця різниця значно більша ніж при використанні електродів без наплення.

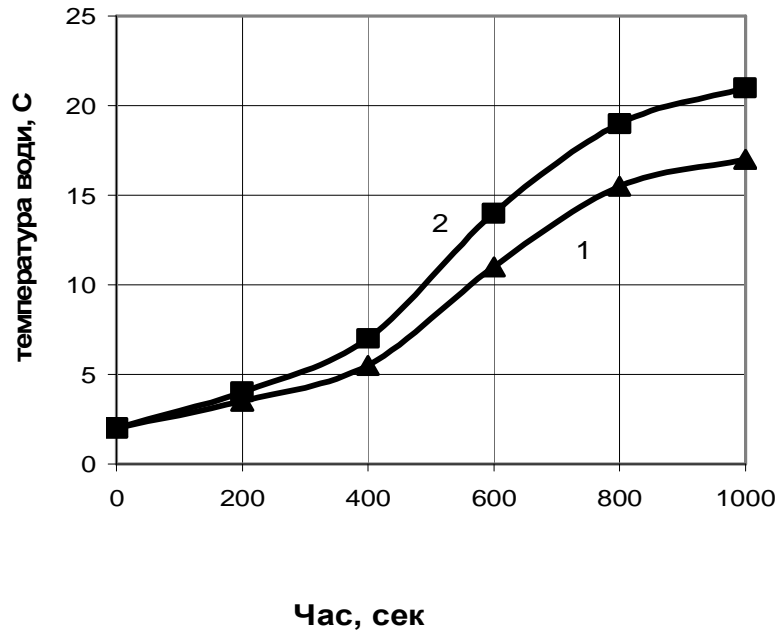


Рис. 4. Залежність зміни температури води при спалюванні газоподібного палива на електродах з напленням підложки:
1 – без обробки; 2 – з обробкою.

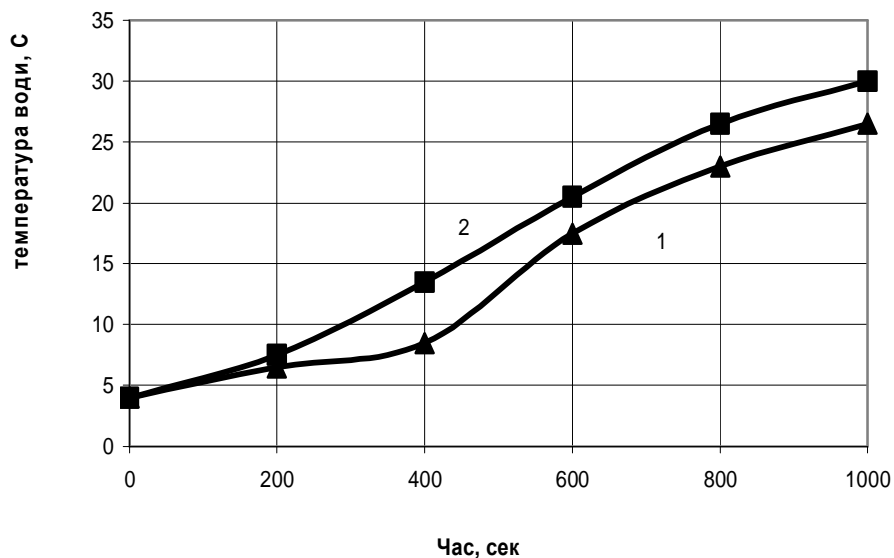


Рис.5. Залежність зміни температури води при спалюванні газоподібного палива на електродах з напленням підложки і каталізатору:
1 – без обробки; 2 – з обробкою.

З рис. 3 видно, що обробка газоподібного палива електрокаталітичним методом з використанням газового розряду дозволяє досягнути економії палива до 15 – 16 % без напilenня на електроди каталізатору, і 25 – 28 % економії при нанесенні на електроди оксиду алюмінію. Крім того використання даного виду розряду дозволяє значно зменшити розміри контактних апаратів для електрокаталітичної активації газоподібного палива.

Висновки.

Виходячи зі сказаного можна стверджувати:

- згідно літературних джерел перша стадія горіння будь-якого палива ініціюється ендотермічною реакцією $C_mH_{2m+2} + M \rightarrow C_mH_{m-1} + H^*$, яка споживає біля 43700 кДж/моль енергії, що становить, більше половини від всієї кількості енергії, що утворюється в зоні бар'єрного розряду при спалюванні вуглеводнів;

- електрокаталітична інтенсифікація горіння дає можливість знизити енергетичний ефект процесу первинного розкладання вуглеводнів;

- при використанні електрокаталітичної активації процесу горіння в промислових умовах можливо збільшити продуктивність існуючих котлоагрегатів до 16 % і більше без збільшення витрат пального і, як наслідок, знизити собівартість тепла, що виробляється, на ту ж величину;

- на процес електрокаталітичної інтенсифікації впливає час обробки, частота струму, напруга розряду, каталізатор.

Список літератури: 1. *Варнатц Ю.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / *Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл*; [пер. с англ. *Г.Л. Агафонова*]; под ред. *П.А. Власова*. – М.: Физматлит, 2003. – 352 с. 2. *Гардинер У.* Химия горения / [*У. Гардинер, Г. Диксон-Люис мл., Р.И. Целнер и др.*]; под ред. *У. Гардинера*. – М.: Мир, 1988. – 464 с. 3. *Зельдович Я.Б.* Математическая теория горения и взрыва / [*Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблат, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе*]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Г.С. СТОЛЯРЕНКО, докт. техн. наук, ЧГТУ, г.Черкасы, Украина

ОЗОНО-РАДИКАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

Об'єктом дослідження є реакції та процеси теплопоглинання при горінні – первинні ендотермічні стадії, що протікають безпосередньо перед фронтом полум'я, або при підготовці палива до спалювання. Досягнення активного стану, високої концентрації радикалів та іонів у паливно-повітряній суміші перед фронтом лавиноподібних процесів є основними як для проміжку етапів, так і для кінцевого перетворення вуглеводнів в продукти. Кінетика хімічних перетворень у полум'ї грає вже другорядну роль, на кінцевий результат впливають газодинамічні та дифузійні фактори. Мінімізація витрат енергії на первинні стадії, зокрема хемодеструкції вуглеводнів, утворення додаткової кількості іонів та радикалів приводить до інтенсифікації процесів горіння та економії палива.

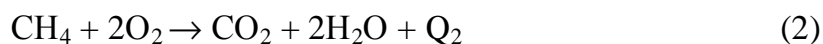
Survey is the reaction and heat intake in combustion processes - initial endothermic stage, proceeding directly to the flame front or in the preparation of fuel for combustion. Achieving an active state, the high concentration of radicals and ions in the fuel-air mixture to the front avalanche-like processes are the main stages for the period, and for the final transformation of hydrocarbons into final products. Kinetics of chemical transformations in the flame has played a secondary role in the outcome affect gas-dynamic and diffusion factors. Minimizing energy consumption in the primary stage, particularly chemodestruction hydrocarbons, the formation of additional ion radicals leads to intensification of combustion and fuel economy.

Введение. Горение используется человечеством на протяжении более миллиона лет и является древнейшей технологией. Изучению горения посвящено бесконечное количество научных работ, в которых исследования были направлены, главным образом, на изучение механики сплошной среды, включая тепловыделение за счёт химических реакций [1].

Основным фактором преодоления энергии активации первой эндотермической стадии (например, при горении метана):

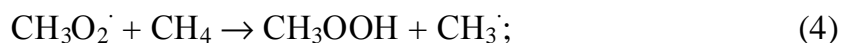


является термическое разложение молекулы углеводорода, которое осуществляется перед фронтом пламени. Величина эндотермического эффекта реакции (1) составляет $Q_1 = -437 \pm 5$ кДж/моль. Суммарный эффект экзотермических реакций (2):



составляет $Q_2 = 803,6$ кДж/моль. Таким образом, более 50 % энергии, которая выделяется в процессе горения, тратится на преодоление эндотермического эффекта реакции термодеструкции углеводорода. Продолжение цепи ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$; $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$) осуществляется с энергиями активации близкими к нулю.

Необходимо отметить, что в метано-кислородных смесях возможны разветвленные цепные механизмы образования гидроксидного радикала минуса протон:



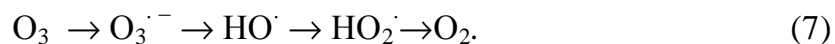
Однако увеличение температуры сдвигает равновесие реакций (3), радикалы CH_3O_2 распадаются, выход по реакции (4) снижается и стадия (5) не приводит к образованию достаточной концентрации гидроксильных радикалов. Отсюда следует необходимость предварительной низкотемпературной подготовки топлива к сжиганию.

Ставится задача понизить величину энергетического барьера термической активации молекул и атомов за счет применения озона или электрокатализа в зоне разряда, синтезируя и используя кислородсодержащие радикалы.

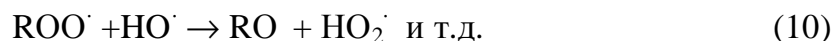
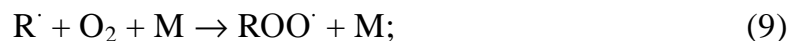
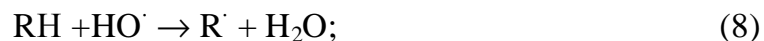
1. Газофазный озono-радикальный метод. Наиболее простым методом интенсификации горения является изменение окислительной способности дутья при дозировании в него озono-воздушной смеси, что приводит к снижению энергии активации хемодеструкции углеводородов. Вариантом реализации этого метода является технология дозирования озono-воздушной смеси в дутьё перед карбюратором [2]. Помимо синтеза атомарного кислорода:



вероятно, возникают и используются гидроксидные и гидропероксидные радикалы:



Рост концентрации HO^{\cdot} приводит к дополнительному образованию алкильных, алкилоксидных, алкилпероксидных радикалов:



Эффективность газофазного метода зависит от ряда факторов: концентрации озона в топливно-воздушной смеси, времени взаимодействия топлива и окислителя, реакционной (по отношению к O_3) способности топлива, скорости накопления и тушения кислородсодержащих радикалов, скорости хемодеструкции озона.

Как показали энергетические балансы промышленного испытания на нескольких электрических станциях, газофазное озонирование позволяет экономить топливо на 2 – 4 %. При этом наблюдается снижение образования оксида углерода (II) (до 50 – 60 %), углеводородов, альдегидов, бенз(а)пирена (до 25 – 40 %).

2. Гетерофазный озono-радикальный метод. Известен паровой метод подавления образования CO и NO_x , приводящий к незначительной экономии газообразного топлива. Его связывают с процессами газификации CO или каталитическим разложением паров воды. Предлагаемый озono-радикальный метод [3, 4] можно рассматривать как усовершенствование существующего парового метода. Методика синтеза озонированных растворов и использование на их основе озono-радикальных паро-газовых потоков заключается в создании оптимальных условий достижения относительно высоких концентраций радикалов в потоке топливно-воздушной смеси.

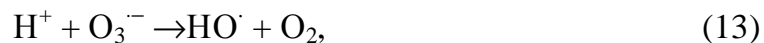
На основании современных представлений о структуре молекулы озона был предложен и (для струевых потоков) доказан следующий механизм хемодеструкции озона [5, 6]:

- первая стадия взаимодействия озона и гидроксид-иона осуществляется параллельно по следующим двум каналам:

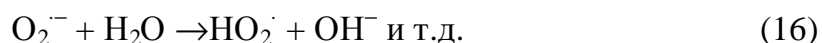




- вторичные реакции при низких рН могут привести также к синтезу HO^{\cdot} и HO_2^{\cdot} :



- в растворах с повышенным рН озонидный и супероксидный ион-радикалы вступают в известные реакции с молекулами воды:



Дальнейший процесс разложения озона (по общепринятому механизму) проходит через ассимиляцию радикалов или взаимодействие радикалов с озоном, приобретая лавинный характер взаимного тушения.

Однако в условиях предпламенной подготовки радикалы HO^{\cdot} вступают в конкурирующие высокоскоростные реакции (8) – (10). Корректировка концентрации кислородсодержащих радикалов осуществлялась изменением концентрации озона, перепадом давления при дросселировании и туманообразовании озонированных потоков; рН потоков. Было установлено, что при повышенных давлениях жидкости в водном туманнообразном потоке $R_t = 1$ для $\tau \leq 1$ с; величина β_L^* в осциллирующей капле при дросселировании составило $2,4 \cdot 10^{-3}$ м/с, что на порядок выше, чем β_L при барботаже; “время жизни“ радикалов варьировалась от 10^{-2} до 10^{-4} с.

Результаты испытаний озono-радикального метода интенсификации горения и очистки газов при эксплуатации вагранки показали возможность достижения 5 – 6 % экономии топлива. Достигнуто подавление образования углеводородов и оксида углерода (II) на 40 – 60 % [7, 8].

3. Влияние жидкофазного озонирования на процессы горения топлива. Для реализации реакций (3 – 5) проводилось предварительное насыщение топлива озono-воздушной смесью; при этом образуются кислородсодержащие радикалы. Изучение влияния малых доз озона на работу двигателей внутрен-

него сгорания проводилось на стендовой установке КАИ-2139Б с карбюраторным двигателем “Урал 353 – А“ [9 – 13].

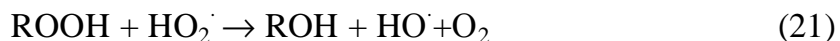
По полученным результатам исследований был определен уровень и характер влияния микродозирования озона на радикальные окислительные процессы горения. Рост концентрации радикалов $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$ приводит: к более полному сгоранию топлива; к подавлению образования NO_x (на 10 – 20 %) в связи с ростом концентрации радикалов $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ и связывания радикала $\text{O}\cdot$, ответственного за образование оксида азота (II); к снижению концентрации CO на 60 – 80 % (на некоторых режимах содержание CO снижалась до нуля).

Макровоздействие жикофазного озонирования при микродобавках озона в бензин объясняется цепным механизмом синтеза и тушения алкилпероксидных и алкоксидных радикалов:



Подавление сажеобразования наблюдалось только при низких концентрациях оксида углерода (II). При концентрациях CO выше 0,5 об. д., % содержание сажи при дозировании озона не менялось.

Альдегиды и спирты, синтезированные в процессе введения эффективного окислителя, выполняют роль антидетонаторов, так как имеют октановые числа больше 150. Они вступают в реакции с пероксидными органическими соединениями, которые образуются в предпламенный период в камере сгорания.



То есть, радикалы $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ ($\text{RO}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$), очевидно, действуют аналогично пероксиду свинца ($\text{ROOH} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{PbO} + \text{O}_2$), увеличивая эффективность и полноту переработки углеводородов и разрушая пероксиды в

предпламенный период. Лишь ассимиляцией радикалов $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ ($\text{RO}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$) можно объяснить то, что озонная интенсификация процесса горения не дает полного дожигания CO на всех режимах работы двигателя.

Наблюдаются изменения технических характеристик при работе двигателя на озонированном бензине: двигатель легко запускается в холодное время года; при оптимальной дозе озона отсутствует детонация при работе на низкооктановом топливе; двигатель устойчиво работает при раннем и позднем зажигании; достигается повышение мощности двигателя (до 7 %) при одном и том же расходе топлива; при постоянной мощности и числе оборотов наблюдается стабильная экономия (до 11 %).

Была спроектирована и создана бортовая технологическая система генерирования и использования озона. Проверка её работы осуществлена на действующем автомобиле ГАЗ-2410. Результаты проверки полностью подтвердили лабораторные и стендовые испытания.

4. Электродокатализ при горении твердого топлива. Процесс горения твердого топлива из-за сложного строения и состава угля весьма сложен и неоднороден. Физические и химические преобразования протекают с различной скоростью, не одновременно. Первыми сгорают легко десорбирующиеся богатые водородом органические летучие вещества, далее – высокомолекулярные соединения и лишь затем – разогретая пламенем летучих веществ, загорается твердая масса – кокс. Образуется продукт неполного сгорания – CO , который при дефиците кислорода окисляется до CO_2 . Горение кокса и дожигание CO – наиболее продолжительные фазы процесса.

Для полного сгорания компонентов угля не обходимо минимизировать разность скоростей физико-химических превращений. Этого можно достигнуть только при использовании процессов электродокатализа. Проведение горения в присутствии радикального дутья снижает разницу энергий активации первичных эндотермических процессов, расширяет зону воспламенения и нивелирует скорости горения различных компонентов твердого топлива. Помимо увеличения степени и скорости сжигания твердого топлива решаются еще две важные технические задачи: достигается более полное сгорание топлива при минимизации коэффициента избытка воздуха; на 60 – 70 % снижается токсичность дымовых газов.

Эксперименты по оптимизации горения угля проводились на установке, которая состоит: из камеры сгорания с разрядным устройством; термостата;

источника питания разрядного промежутка и компрессора. Разрядное устройство представляет собой комплект сетчатых электродов с нанесенным на них катализатором. Электроды помещены в керамическую трубку камеры сгорания. Камера сгорания помещена в электротермостат, с помощью которого воспламеняется уголь. Воздух, который перед соприкосновением с углем проходил через электроды, подавали снизу в камеру сгорания.

Выход тепла определяли по нагреву постоянного количества воды. Замер температуры воды производили через каждые 2 минуты, время окончания горения угля определялось по $\Delta t = 0$. Суммарное время подъема температуры воды принимали за время выгорания порции угля максимальная температура до которой проводили нагрев была 90 °С. При более высоких температурах начинался процесс локального кипения, при котором возможны ошибки в определении количества тепла из-за протекания процесса фазового перехода. Время выгорания угля для навески 1 кг зависит от количества подаваемого воздуха и колеблется от 40 до 50 минут.

Для сравнения результатов уголь сжигали без включения разрядного устройства (холостой опыт) и с включением разрядного устройства, до полного сгорания угля. При этом получали зависимости изменения температуры воды и время выгорания угля.

При сжигании угля с разрядом на всех режимах наблюдается ускоренный нагрев воды, что свидетельствует о выделении большего количества тепла, чем при холостых опытах.

Удельное количество тепла, которое выделялось при холостых опытах достигает в среднем 2251,3 Вт/мин., тогда как при использовании разряда составляет 3076,84 Вт/мин., что больше на 26,8 %. При этом разность тепла расходуется на дополнительный нагрев теплоносителя, что снижает расход топлива на ту же величину. Потребляемая разрядом удельная мощность не превышала $5 \pm 0,5$ % от удельного количества тепла.

Определена степень выгорания угля при проведении обеих серий экспериментов. Для этого была определена зольность угля и степень выгорания угля при горении без разряда и с разрядом. Степень выгорания угля при холостом опыте составляет приблизительно 72 %; при использовании разряда – 89 %. Таким образом, степень увеличения выгорания составила в среднем 17,45 %.

При использовании метода электрокатализа наблюдается снижение оксида углерода (II) в дымовых газах на 60 – 80 %, оксидов азота – 40 %, альде-

гидов и бен-а-пиренов – 40 – 55 %, сажи – 60 %. Наблюдается устойчивая работа при коэффициенте избытка воздуха меньше 1,2, что приводит к снижению объема отходящих газов на 5 – 15 % [14 – 16].

Таким образом, предлагаемый способ интенсификации процесса горения приводит к более полному выгоранию твердого топлива и повышению КПД котлоагрегатов.

5. Электродокаталитическая интенсификация горения газообразного топлива. Поставлена фундаментальная научная проблема: изучить и разработать аппаратуру метода электродокатализа – метода снижения энергии активации процесса горения на катализаторе при внесении последнего в зону тихого электрического разряда. В процессах электродокатализа преодоления энергии активации осуществляется за счет следующих актов: синтеза и гашения кислородсодержащих радикалов; получения энергетически возбужденных и реакционноспособных атомов и молекул за счет потока свободных электронов; волнового влияния разряда на систему в зоне катализатора; ультрафиолетового облучения; термического влияния тихого разряда [17, 18].

При проведении газовой химической реакции на катализаторе в зоне тихого разряда интенсификация процесса осуществляется по нескольким направлениям: изменяется окислительная способность системы из-за того, что в качестве окислителя используется кислород, молекулы озона и кислородсодержащие радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet ; молекулы реагента под действием высокого напряжения, потока избыточных электронов, ультрафиолетового облучения и т.д. превращаются в энергетически возбужденные атомы ионы или ион-радикалы; окисление таких реагентов кислородом протекает спонтанно или при минимуме энергетических затрат; компенсация энергетических тепловых расходов возможна за счет повышения температуры системы в зоне разряда, то есть, без использования громоздких теплообменников и котлов-утилизаторов;

При исследовании процесса электродокатализа были разработаны электроконтактные аппараты нового поколения, использованы различные катализаторы и электроды с лазерной обработкой поверхности диэлектрика, изучено влияние частоты и скважности разряда.

Эксперименты по оптимизации процесса горения газообразного топлива проводились на лабораторной и стендовой установках. Проводили эксперименты, как с чистым газообразным топливом, так и с добавлением в газооб-

разное топливо различных присадок. В качестве топлива использовались метан и пропан-бутановая смесь.

Наибольшая экономия топлива достигается при дозировании в газовый поток кислородсодержащих присадок при напряжении 6 – 11 кВ и достигает приблизительно 12 %. Потребляемая мощность при электрокатализе составляла в среднем 3 – 5% от получаемой мощности за счет экономии топлива. При использовании в качестве топлива природного газа электроиницирование процесса синтеза радикалов осуществлялось при напряжении 10 кВ и выше. Наблюдаемая экономия топлива – без добавления присадок до 14 %, с добавлением присадок – до 16 % [19 – 21].

Таким образом, частичная замена термической энергии и активации на электрокаталитическую приводит к интенсификации процесса горения и существенной экономии топлива.

Список литературы: 1. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл; пер. с англ. Г.Л. Агафонова; под ред. П.А.Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352с. – ISBN 5-9221- 0438-1. 2. А.с. 1240943 СССР, МКИ F 02 M 25/10. Способ питания двигателя внутреннего сгорания / Г.С.Столяренко (СССР). – № 3710524/25-06; заявл.11.03.84; опубл. 30.06.86, Бюл. № 24. 3. Столяренко Г.С. Інтенсифікація процесу горіння газоподібного палива // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1999. – № 374. – С. 26 – 30. 4. А.с. 1453120 СССР, МКИ F 23 D 21/00, F 23 C 11/00. Способ сжигания топлива / Г.С. Столяренко, Ю.А. Крыжановский, Л.Н.Кравчук (СССР). – № 4256305/24-06; заявл.02.06.87; опубл. 23.01.89, Бюл. № 3. – 2 с. 5. Столяренко Г.С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 1999. – № 2. – С. 93 – 96. 6. Столяренко Г.С. Теоретичні основи гетеро фазних озонних процесів і технологія денітрифікації газових потоків: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.17.01 “Технологія неорганічних речовин” / Г.С. Столяренко. – К., 2000. – 32 с. 7. А.с. 1036347 СССР, МКИ В 01 D 35/06, В 01 D 51/00. Электрофильтр / Г.С. Столяренко, Е.И. Казакин, Б.К. Кретов (СССР). – № 3431995/22-26; заявл. 30.04.82; опубл. 23.08.83, Бюл. № 31. – 5 с. 8. Столяренко Г.С. Механизм химических ионно-радикальных реакций в гетерофазных озонных системах $H_2O - O_3 - O_2 - NO_x - SO_2$ // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 1999. – № 3. – С. 81 – 85. 9. Столяренко Г.С. Зниження токсичності відпрацьованих газів двигуна внутрішнього згорання / Г.С. Столяренко, А.В. Громико, І.М. Астрелін // Труды Одесского политехнического университета. – 1999. – Вып. 1(7). – С. 145 – 149. 10. Столяренко Г.С. Інтенсифікація процесу горіння бензину у двигуні внутрішнього згорання / Г.С. Столяренко, А.В. Громико // Хімічна промисловість України. – 1996. – № 1. – С. 23. 11. Столяренко Г.С. Механизм реакций озонной интенсификации процесса горения жидкого топлива / Г.С. Столяренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С. 223 – 225. 12. Столяренко Г.С. Изучение влияния малых доз озона на работу карбюраторного двигателя внутреннего сгорания / Г.С. Столяренко; Черк. фил. КПИ. – Черкасы, 1991. – 49 с. – Рус. – Деп. в

ОНИИТЭХИМ Черкасы 11.03.91, № 451-ХП 91. **13.** Пат. 67515 А., МКИ F 02 М 25/10. Пристрій дл живлення двигуна внутрішнього згорання озонованим паливом / *Г.С. Столяренко, А.В. Громяко*; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. – № 2003109131; заявл.09.10.03; опубл. 15.06.04, Бюл. № 6. **14.** Пат. UA 78474, F23D10/00, F23C13/00. Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива. / *Столяренко Г.С. та ін.*; заявник та патентовласник ПП “Радікал плюс”. – № 2002133230 заявл. 17.08.06; опубл. 15.03.07, Бюл. № 3. **15.** *Водяник О.В.* Энерго- и ресурсосберегающая технология интенсификации горения твердого топлива / *О.В. Водяник, В.Н. Вязовик, Г.С. Столяренко* // Матеріали ІІІ Української науково-технічної конференції з ТНР [“Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”]. – Дніпропетровськ: ДХТУ, 2006. – С. 206. **16.** *Столяренко Г.С.* Высокотемпературные электрокаталитические процессы интенсификации горения твердого и газообразного топлива / *Г.С. Столяренко* // Материалы Международной научно-практической конференции [“Энергоэффективность–2007”]. – К.: Институт газа НАНУ, 2007. – С. 78 – 79. **17.** *Столяренко Г.С.* Электрокаталитический ионно-радикальный метод кондиционирования дымовых газов / *Г.С. Столяренко* // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 1999. – № 4. – С. 116 – 119. **18.** *Столяренко Г.С.* Озоно–радикальный метод интенсификации процесса горения газообразного топлива / *Г.С. Столяренко, В.М. Вязовик, А.В. Громяко* // Материалы первой Всероссийской конференции [“Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология”]. – М.: Книжный дом МГУ. – 2005. – 165 с. **19.** Пат. № 73368 В 01 D 53/32, F 01 N3/00. Спосіб каталітичної нейтралізації газів, що відходять від автотранспорту та пристрій для його здійснення. / *Г.С. Столяренко, Н.М. Фоміна, В.М. Вязовик, М.В. Галенко*; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. – № 2003032034; заявл. 07.03.03; опубл. 15.07.05, Бюл. № 7. **20.** *Вязовик В.М.* Альтернативне горіння газоподібного палива / *В.М. Вязовик, О.В. Водяник, Г.С. Столяренко* // Материалы ІІІ Української науково–технічної конференції з ТНР [“Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”]. – Дніпропетровськ: ДХТУ. – 2006. – С. 204. **21.** Пат. UA 82036, F23D10/00, F23C13/00. Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива / *Ю.Д. Марцінишин, Г.С. Столяренко, В.М. Вязовик*; заявник та патентовласник ПП “Радікал плюс”. – № 200709917; заявл. 12.09.07; опубл. 25.02.08, Бюл. № 1.

Поступила в редколлегию 22.03.10

А.В. СУВОРИН, канд. техн. наук, ТИ ВНУ им. В.Даля,

г. Северодонецк, Украина,

А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,

А.С. ШМЕЛЕВ, канд. техн. наук, ИХТП, г. Северодонецк, Украина

РАСЧЕТ СОВМЕЩЕННЫХ ХЕМОСОРБЦИОННО-ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

На підставі відомої методики розрахунку рівноважного складу оксидів азоту у виробництві нітратної кислоти, запропоновані основи методики розрахунку збільшення ступеня перетворення оксидів азоту в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі. Проведені приклад та послідовність розрахунку.

Based on the known methods of calculating the equilibrium composition of nitrogen oxides in the manufacture of nitric acid proposed basis of calculation methods increase the degree of nitrogen oxides conversion combination chemisorptions-extractions process is offered. Conducted sample and NIST-sequence calculation are presents.

Постановка задачи. Производство катализаторов связано с использованием одного из основных видов сырья – нитратов металлов. При получении нитратов, например никеля, путем растворения в азотной кислоте соответствующих металлов, в газовую фазу выделяются оксиды азота NO и NO_2 в количестве эквивалентном разложению не менее 25 % массовых исходной азотной кислоты, необходимой для растворения никеля [1]. Кроме того, производство катализаторов нанесенного типа, например, ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, К-905 и других, включает стадию термического разложения нитрата никеля, которым пропитывается носитель на основе $\alpha-Al_2O_3$. При этом с отходящими газами стадии прокаливания удаляется ≈ 59 % массы нитрата никеля в виде оксидов азота. Концентрация оксидов азота в отходящих газах стадий прокаливания или растворения – величина переменная и, как правило, не превышает 2 об. % (степень окисленности $70 \div 80$ %). Остальное – воздух.

Наиболее распространёнными в катализаторных производствах методами обезвреживания отходящих газов, содержащих оксиды азота, являются абсорбционный и каталитический. Первый из них связан с использованием больших количеств растворов Na_2CO_3 или $NaOH$. Второй – с использованием высоких температур (350 °С и более), а также большим расходом товарного

аммиака. Образующиеся в первом случае растворы $NaNO_3$ чаще всего утилизируются на сооружениях *ФХО* или *БХО*. Образующийся во втором случае азот выбрасывается в атмосферу. Нитратная составляющая катализаторного сырья в обоих случаях обезвреживания удаляется из производственного цикла и полностью теряется. Степень использования катализаторного сырья при производстве, например, катализатора ГИАП-3-6Н с учетом затрат на ликвидацию оксидов азота не превышает 66 % [1].

Анализ способов получения традиционного катализаторного сырья и утилизации отработанных катализаторов показывает [1, 2], что совместная утилизация отработанного катализатора и отходящих нитрозных газов с получением растворов нитратов металлов, позволяет до 87 % увеличить степень использования сырья и до 30 % снизить себестоимость катализаторов.

Методика расчета. Контактное окисление смеси оксидов азота и воздуха с катализатором в присутствии воды должно привести к хемосорбции NO и NO_2 с образованием азотной кислоты и последующим взаимодействием образовавшейся азотной кислоты с компонентами отработанного катализатора с образованием раствора азотнокислых солей металлов и их экстракции в водный раствор. Термодинамическая оценка реакций, возможных при совмещении хемосорбции оксидов азота и образования растворов нитратов из химических веществ, являющихся компонентами катализаторов рассмотрена в работе [3].

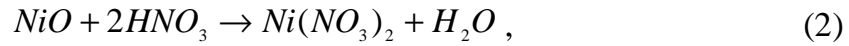
В реакции образования азотной кислоты:



достижение степени хемосорбции оксидов азота при их концентрации 0,1 ÷ 1 об. % на уровне 60 ÷ 70 % при температуре 298 ÷ 308 К ограничивается концентрацией азотной кислоты 15 ÷ 25 % массовых [4]. Константу равновесия этой реакции K_{p1} принято [4] выражать как произведение частных констант K_1 и K_2 , которые зависят от температуры и концентрации азотной кислоты:

$$K_{p1} = K_1 \cdot K_2 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3} \cdot \frac{P_{HNO_3}^2}{P_{H_2O}} \quad (I)$$

Пусть в системе одновременно с реакцией (1) протекает реакция:



которая возможна при экстракции нитрата никеля из отработанных никель содержащих катализаторов [3].

Процесс экстракции металлов из отработанных катализаторов азотными газами аналогичен процессу абсорбции азотных газов в процессе производства азотной кислоты. Математические модели этого процесса и алгоритмы их решения уже десятки лет успешно используются при проектировании крупнотоннажных производств азотной кислоты. Поэтому, вполне естественным представляется максимальное использование результатов математического моделирования этого процесса при разработке и анализе математической модели совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса.

Работа абсорбера азотных газов классически рассматривается на базе концепции теоретической ступени. Высота насадки, эквивалентная одной теоретической ступени, рассчитывается на основе заданной гидродинамики. В газовой фазе под ступенью предполагается кинетическое протекание реакции окисления NO по стехиометрическому уравнению



Скорость протекания этой реакции (с учетом обратимости) определена уравнением (II):

$$\frac{dP_{NO_2}}{dt} = K_3 \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO} \cdot P_{O_2} \cdot K_3}\right) \quad (II)$$

На тарелке взаимодействие NO_2 с водой по реакции (1) и димеризация NO_2 по реакции:



предполагаются равновесными. В уравнении (II) P_{NO_2} , P_{NO} , P_{O_2} – парциальные давления компонентов, K_3 – константа равновесия; τ – время.

Для разработки математического описания равновесного превращения обычно используется теория стационарных реакций Темкина-Хориути. В соответствии с этой теорией сначала нужно построить атомно-молекулярную матрицу системы. Для пяти компонентов реакций (NO_2 , H_2O , HNO_3 , NO , N_2O_4), построенных из трех различных химических элементов (H , O , N) справедливо:

Таблица

Количество атомов в молекулах					
	H_2O	HNO_3	NO_2	NO	N_2O_4
H	2	1	0	0	0
O	1	3	2	1	4
N	0	1	1	1	2

Эту таблицу можно представить в виде матрицы:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 2 & 1 & 4 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Если X (n_{H_2O} , n_{HNO_3} , n_{NO_2} , n_{NO} , $n_{N_2O_4}$) – вектор равновесного состава, а X_0 ($n_{H_2O}^0$, $n_{HNO_3}^0$, $n_{NO_2}^0$, n_{NO}^0 , $n_{N_2O_4}^0$) – вектор входного состава, то уравнения сохранения количеств элементов в ходе превращения в матричной форме записи принимают вид:

$$A \cdot X = A \cdot X_0 \quad (\text{III})$$

Умножив систему (III) на обратный левый квадратный минор M^{-1} матрицы A , получим:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \cdot X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \cdot X_0 \quad (\text{IV})$$

Для данного конкретного случая система (IV) дает три инварианта, сохраняющихся в ходе превращения:

$$n_{H_2O} + n_{NO} = n_{H_2O}^0 + n_{NO}^0 \quad (V)$$

$$n_{HNO_3} - 2 \cdot n_{NO} = n_{HNO_3}^0 - 2 \cdot n_{NO}^0 \quad (VI)$$

$$n_{NO_2} + 3 \cdot n_{NO} + 2 \cdot n_{N_2O_4} = n_{NO_2}^0 + 3 \cdot n_{NO}^0 + 2 \cdot n_{N_2O_4}^0 \quad (VII)$$

где в уравнениях (V-VII): n_i – равновесное количество моль соответствующего вещества; n_i^0 – начальное количество моль соответствующего вещества.

Для определения остаточных количеств оксидов азота и расчета их равновесной степени превращения традиционно используется инвариант (VII) [4]. Пренебрегая уменьшением объема системы за счет димеризации NO_2 и физической растворимостью указанных компонентов в жидкой фазе, умножив обе части инварианта (VII) на $\frac{P}{N}$ (P – давление в системе, N – расход реакционной смеси), получим известное выражение для определения равновесного состава газа при абсорбции [4]:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot P_{NO}^3 + 2 \cdot P_{N_2O_4}^2 = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c \quad (VIII)$$

где $a = \frac{n_{NO}^0}{N} \cdot P$ – парциальное давление NO до поглощения; $b = \frac{n_{NO_2}^0}{N} \cdot P$ – пар-

циальное давление паров NO_2 до поглощения; $c = \frac{n_{N_2O_4}^0}{N} \cdot P$ – парциальное давление паров N_2O_4 до поглощения. Из условия равновесия реакции (4)

$P_{N_2O_4} = K_p \cdot P_{NO_2}^2$, а из условия равновесия реакции (1) $P_{NO} = K_1 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{HNO_3}^2} \cdot P_{NO_2}^3$. Вы-

ражение $K_1 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{HNO_3}^2}$ принято выражать известными зависимостями от температуры и концентрации азотной кислоты [4].

Следовательно:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot K_1 \cdot P_{NO_2}^3 + \frac{2 \cdot P_{NO_2}^2}{K_3} = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c \quad (\text{IX})$$

Решением кубического уравнения (IX) относительно P_{NO_2} определяется состав реакционной смеси после одной ступени абсорбции.

В условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса часть образующейся азотной кислоты связывается в соответствующую соль по реакции (2) и в равновесии абсорбции не участвует.

В математическом моделировании такое явление принято представлять как внутренний сток [5].

В образующихся при протекании реакции (2) солях, выводимые из равновесия азот и кислород находятся в соотношении 1 : 3, поэтому матрица A должна быть дополнена 6-м столбцом:

$$\begin{array}{c} 0 \\ 3 \\ 1 \end{array}$$

Выполнив действия, описанные выше для расширенной матрицы A , получим:

$$n_{H_2O} + n_{NO} + Stoc = n_{H_2O}^0 + n_{NO}^0 + Stoc^0 \quad (\text{X})$$

$$n_{HNO_3} - 2 \cdot n_{NO} - 2 \cdot Stoc = n_{HNO_3}^0 - 2 \cdot n_{NO}^0 - 2 \cdot Stoc^0 \quad (\text{XI})$$

$$n_{NO_2} + 3 \cdot n_{NO} + 2 \cdot n_{N_2O_4} - Stoc = n_{NO_2}^0 + 3 \cdot n_{NO}^0 + 2 \cdot n_{N_2O_4}^0 - Stoc^0 \quad (\text{XII})$$

где $Stoc$ – скорость расходования азотной кислоты на взаимодействие с компонентами катализатора:

$$Stoc = \frac{W_{Ni}}{W_z} = \frac{k_{Ni} \cdot (1 - a_{Ni})^{2/3} \cdot n_{HNO_3} \cdot C_{Me}^0}{W_2} \quad (\text{XIII})$$

где: ν_{HNO_3} – стехиометрический коэффициент HNO_3 в реакции (2); $\nu_{HNO_3} = -2$; C_{Me}^0 – начальная концентрация экстрагируемого металла, моль; W_2 – мольный расход газовой смеси, моль/час; W_{Ni} – скорость экстракции Ni^{2+} , моль/час.

Переходя к парциальным давлениям компонентов получим:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot P_{NO} + 2 \cdot P_{N_2O_4} - 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc}{V} = n_{NO_2}^0 + 3 \cdot n_{NO}^0 + 2 \cdot n_{N_2O_4}^0 - 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc^0}{V}$$

где V – расход газовой смеси, $нм^3/час$.

Используя условия равновесия реакций (1) и (4) и принимая по условию задачи, что $Stoc^0 = 0$ окончательно получим:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot K_1 \cdot P_{NO}^3 + \frac{2 \cdot P_{NO_2}^2}{K_3} - 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc}{V} = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c \quad (XIV)$$

По аналогии с (IX) решением уравнения (XIV) относительно P_{NO_2} определяются парциальные давления компонентов реакционной смеси после одной ступени абсорбции с учетом расходования азотной кислоты на экстракцию. Уравнение (XIV) содержит три параметра:

- 1) K_1 , зависящий от концентрации азотной кислоты;
- 2) $A = b + 3a + 2c$, зависящий от начального состава нитрозных газов;
- 3) $S = 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc}{V}$, зависящий от концентрации азотной кислоты, начального содержания экстрагируемого металла и расхода нитрозных газов.

От концентрации HNO_3 зависят одновременно и K_1 и S . Влияние концентрации HNO_3 на K_1 определяется известной зависимостью, приведенной в [4].

На рис. 1 представлена зависимость, построенная с использованием кинетических данных, приведенных в работах [6 – 9] и других, которая показывает, что скорость растворения NiO имеет порядок близкий к первому по концентрации азотной кислоты в интервале $C_{HNO_3} = 0,5 \div 40$ масс. %.

При построении этой зависимости исходили из предположения, что растворение твердой фазы осуществляется по принципу «сжимающейся сферы» и протекает в кинетической области [10]. Это позволяет записать зависимость скорости растворения оксида никеля в виде:

$$\frac{da_{NiO}}{dt} = 1,66 \cdot C_{HNO_3}^{1,03} \cdot (1 - a_{NiO})^{2/3} \quad (XV)$$

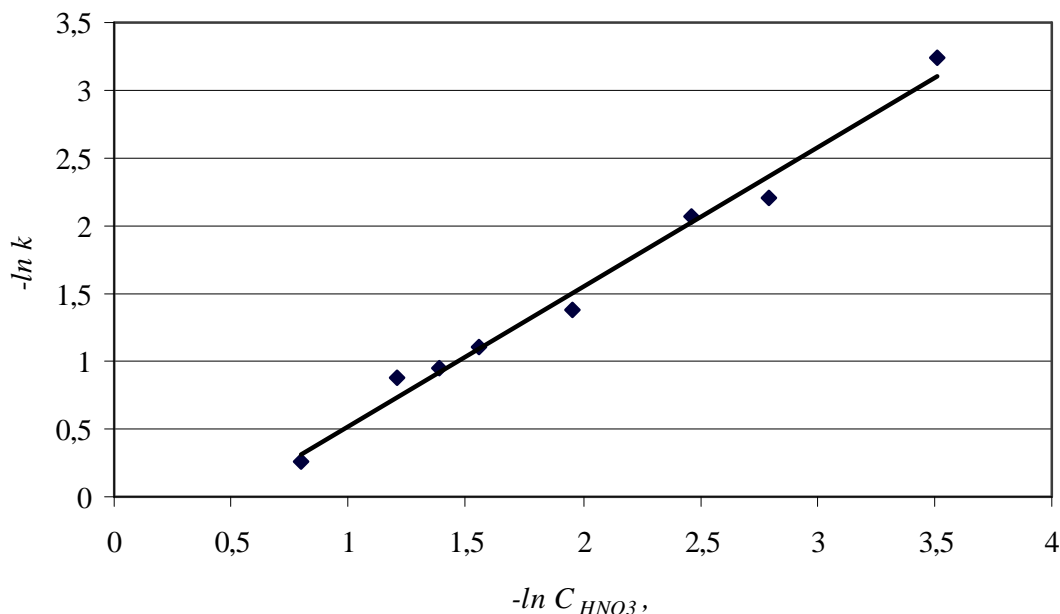


Рис. 1. Зависимость скорости растворения оксида никеля от концентрации азотной кислоты

На рис. 2, в качестве примера представлены результаты расчета смещения равновесного парциального давления NO_2 за счет протекания процесса экстракции металла из катализатора.

По оси абсцисс отложены значения параметра S , характеризующего отношение скорости расходования HNO_3 к скорости подачи нитрозного газа.

По оси ординат – параметр $D = (1 - \frac{x}{x_0}) \cdot 100, \%$, в котором x_0 – решение уравнения (XIV) при $S = 0$, т.е. в отсутствии процесса выщелачивания.

Расчеты проводились при одновременном изменении параметров K_1 и S , с использованием экспериментальных данных: $T = 293 \div 298 \text{ K}$, $W_2 = 0,01 \div 0,12 \text{ м}^3/\text{час}$, $C_{NO_x} = 0,01 \div 2 \text{ об. \%}$ (степень окисленности 80 %), масса катализатора ГИАП-3-6Н – 200 г с содержанием NiO 7 масс. %, массовое соотношение вода / катализатор = 3 / 1.

В производствах катализаторов в растворах нитратов каталитически активных металлов концентрацию избыточной HNO_3 стремятся минимизировать до 2 ÷ 5 масс. %, поскольку увеличение ее избытка приводит к перерасходу реагентов – осадителей при производстве катализаторов соосажденного типа и растворению нанесенных на носитель оксидов металлов при последу-

ющих пропитках при производстве катализаторов нанесенного типа [11].

Поэтому в проведенных расчетах интервал варьирования концентрации азотной кислоты ограничен 10 масс. %. В расчетах принято допущение, что степень экстракции металла из катализатора не превышает 5 масс. %.

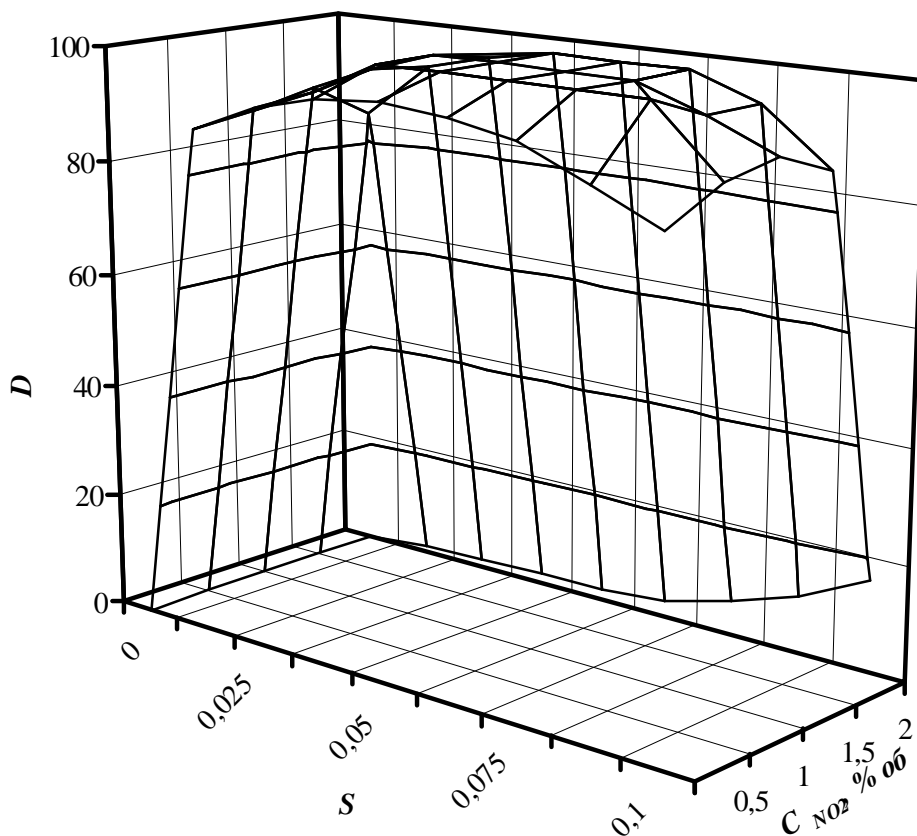
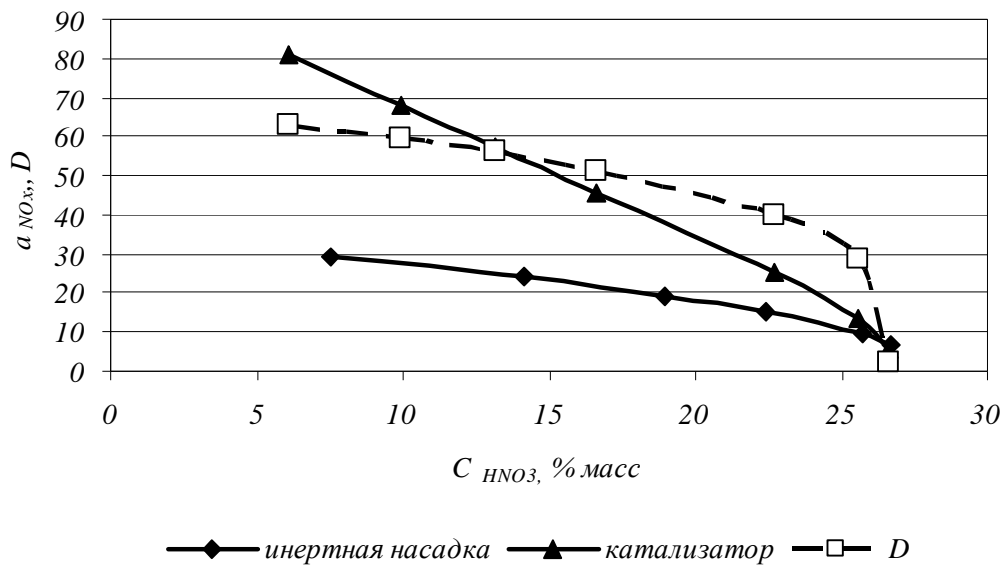


Рис. 2. Область смещения равновесной степени превращения оксидов азота при совмещении процессов хемосорбции NO_x и экстракции Ni^{2+} из катализатора

Обсуждение результатов. Приведенные данные показывают, что при одновременном увеличении параметра S и концентрации оксидов азота (параметра A) равновесное парциальное давление NO_2 уменьшается до значений, ограниченных $S = 0,05 \div 0,08$ и $C_{NO_x} = 0,5 \div 1,5$ об. % ($A = 0,007 \div 0,021$). Внутри этой области ($S \gg A$) скорость установления равновесия в части рассматриваемой системы $Ж - Т$ больше, чем в части $\Gamma - Ж$ и поступающие на хемосорбцию оксиды азота, не компенсируют расхода образующейся азотной кислоты на реакцию (2). Поэтому в этой области следует ожидать наибольшего увеличения равновесной степени превращения оксидов азота за счет совмещения. Пересечение кривых с осью абсцисс отвечает условию $A = S$, что соответствует равенству скоростей в частях $Ж - Т$ и $\Gamma - Ж$ системы

и полному превращению NO_2 . При дальнейшем увеличении S за счет уменьшения расхода нитрозных газов и одновременном увеличении A за счет увеличения концентрации оксидов азота, их равновесная степень превращения будет определяться известными условиями [12] образования HNO_3 .

В качестве примера на рис. 3 представлены экспериментальные данные изменения степени превращения NO_2 от концентрации HNO_3 в системе с инертной насадкой и алюмоникелевым катализатором ГИАП-3-6Н. При концентрации азотной кислоты 5 масс. %, степень экстракции Ni^{2+} из катализатора составила 12 масс. %, что соответствует $S = 0,005$. По рис. 2 приращение степени превращения оксидов азота D за счет совмещения должно составить 67 %. Фактически достигаемая $D = 63$ %. При $C_{HNO_3} = 26$ масс. % степень экстракции Ni^{2+} из катализатора достигла 97 масс. %, $S = 0,00013$ и фактическая и достигаемая $D \rightarrow 0$, т.е. равновесная степень превращения оксидов азота определяется только концентрацией HNO_3 , что подтверждает проведенные расчеты.



$$T = 295 \div 298 \text{ K}, W_2 = 180 \text{ час}^{-1}, C_{NO_x} = 1 \text{ об. \%}$$

Рис. 3. Изменение степени хемосорбции оксидов азота от концентрации азотной кислоты

Последовательность расчета состоит в следующем: по аналогии с [12] сначала при известном расходе и составе нитрозного газа, начальном содержании экстрагируемого металла, степени его экстракции задается концентрация азотной кислоты на рассматриваемой теоретической ступени экстракции, определяются значения параметров K_I и S , решается уравнение (XIV). Полу-

ченное решение позволяет уточнить концентрацию азотной кислоты и степень превращения оксидов азота на этой ступени итерационным методом. После чего выполняется расчет следующей ступени.

На основании полученной концентрации азотной кислоты в растворе, стекающем с нижней ступени производится расчет концентрации азотной кислоты, поступающей на верх колонны и концентрация оксидов азота в газе, покидающем колонну при следующем временном шаге.

Выводы.

Таким образом, предложена методика расчета совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса, максимально использующая классическую методику расчета абсорбционных колонн в производстве азотной кислоты, модифицированная учетом расходования образующейся азотной кислоты на экстракцию металлов с использованием наблюдаемых кинетических зависимостей.

Список литературы: 1. *Суворин А.В.* Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья. / *А.В. Суворин* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 12 – 15. 2. *Суворин А.В.* Промышленный круговорот катализаторов / *А.В. Суворин, В.А. Суворин* // Вісник Східноукраїнського державного університету. – 2000. – № 4 (26). – С. 209 – 214. 3. *Суворин А.В.* Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов / [*А.В. Суворин, А.Д. Доценко, М.В. Суворина, А.С. Савенков*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 11. – С. 86 – 90. 4. *Атрощенко В.И.* Технология связанного азота / [*В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.*]. – К.: Вища школа, 1985 – 327 с. 5. *Холодов В.А.* Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов / [*В.А. Холодов, В.П. Дьяконов, Е.Н. Иванова, А.С. Кирьянова*]. – Л.: Химия, 2005. – 480 с. 6. *Гарбер З.А.* Исследование физико-химических основ и разработка технологии некоторых солей для получения катализаторов / [*З.А. Гарбер, В.А. Озорин, М.М. Куча, Т.З. Аникина и др.*]; отчет по теме ЧФ-425 № госрегистрации 065244. – Череповец, 1985. – 145 с. – Вологодский политехнический институт. Череповецкий филиал. 7. *Суворин А.В.* Особенности взаимодействия растворов азотной кислоты низкой концентрации с металлическим никелем / *А.В. Суворин* // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 96 – 99. 8. *Филимонов А.И.* Исследование получения азотнокислого никеля / *А.И. Филимонов, Н.С. Торочешников* // Химическая промышленность. – 1976. – № 6. – С. 39 – 40. 9. *Суворин А.В.* Экстракция никеля и кальция при хемосорбции оксидов азота модельными водными суспензиями Ni – NiO – CaO / *А.В. Суворин* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 102 – 109. 10. *Аксельруд Г.А.* Экстрагирование. Система твердое тело – жидкость / *Г.А. Аксельруд, В.М. Лисянский*. – Л.: Химия, 1974. – 255 с. 11. *Мухленов И.П.* Технология катализаторов / [*И.П. Мухленов, Е.И. Дробкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко*]. – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 12. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / *В.И. Атрощенко, С.И. Каргин*. – М.: Химия, 1970. – 495 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук,
Т.І. ПЕЧЕНКО, канд. техн. наук, **О.О. ЛИТВИНЕНКО**,
О.І. БУКАТЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АБСОРБЦІЇ ОКСИДІВ АЗОТУ ПІД ТИСКОМ

В статті пропонується математична модель абсорбції оксидів азоту під тиском. Розрахунок ведеться по парціальному тиску оксидів азоту на задану концентрацію азотної кислоти при певному співвідношенні рідкої і газової фаз.

The mathematical model of absorption nitrogen oxides under pressure was given in this article. Calculation was carried out according to partial pressures of nitric oxides towards given nitric acid concentration with defined ratio liquid and gas phases.

На підставі теоретичних розрахунків і практичних даних по поглинанню оксидів азоту [1] нами запропонований метод розрахунку колон, який базується на залежності концентрації кислоти від коефіцієнта пропорційності C , який враховує протиточний характер роботи колон абсорбції і їх специфіку.

Слід зазначити, що в результаті математичного моделювання були отримані результати:

- збіжність обчислених за цим методом концентрацій кислот на тарілках з дійсними;
- різниця між розрахованим по цьому методу числом тарілок і дійсним для всіх працюючих систем не перевищувала однієї-двох тарілок.

Відповідно до цього методу міра поглинання на тарілці характеризується різницею між початковим і кінцевим парціальним тиском всіх оксидів азоту:

$$R = P_1 + P_2 \quad (1)$$

Поглинання пропорційне різниці між дійсним середнім парціальним тиском і парціальним тиском при рівновазі, тобто:

$$R = P_1 + P_2 = C \left(\frac{P_1 + P_2}{2} - P \right) \quad (2)$$

де P_1 – початковий парціальний тиск всіх оксидів, атм; P_2 – кінцевий парціальний тиск всіх оксидів, атм; P – парціальний тиск всіх оксидів в рівновазі, атм; R – зменшення парціального тиску оксидів, атм; C – коефіцієнт пропорційності.

З рівняння (2) визначимо P_2 і отримаємо:

$$P_2 = \frac{P_1(2 - C) + 2CP}{2 + C} \quad (3)$$

Тоді поглинання буде дорівнювати:

$$R = \left[\frac{P_1 + \frac{P_1(2 - C) + 2CP}{2 + C}}{2} - P \right] C =$$

$$= \frac{C[CP_1 + 2P_1 + 2P_1 - CP_1 + 2PC - 2PC - 4P]}{2(2 + C)} = \frac{C}{2(2 + C)}(4P_1 - 4P) \quad (4)$$

або

$$R = \frac{C}{1 + \frac{C}{2}}(P_1 - P) \quad (5)$$

Значення коефіцієнта C не постійні, вони міняються залежно від концентрації кислоти. Аналіз всіх існуючих схем виробництва азотної кислоти (0,35; 0,73; 1,1 МПа) показав, що зміна коефіцієнта C підкоряється закону прямої [2].

Графік значень C приведений на рисунку, стосовно роботи колон при отриманні 58 – 60 % HNO_3 .

Прямолінійну залежність можна пояснити тим, що при проти точній абсорбції продукційна кислота завжди зустрічається з більш кріпким газом, окисленим на 94 – 96 %, а газ, що відходить розбавлений приблизно в 10 раз і його окисленість зменшена у 2 – 2,2 рази.

Інакше кажучи, процес абсорбції NO_x водою включає наступні найважливіші стадії:

- газ та рідина з'єднуються разом на тарілках;
- обидві фази в залежності від умов контакту не можуть досягти рівноваги;
- газорідкі фази розділяються.

Швидкість переносу газу в рідину залежить від концентрації газу і в рідині, коефіцієнтів масовіддачі в кожній фазі, розчинності газу в рідині і поверхні розділу фаз.

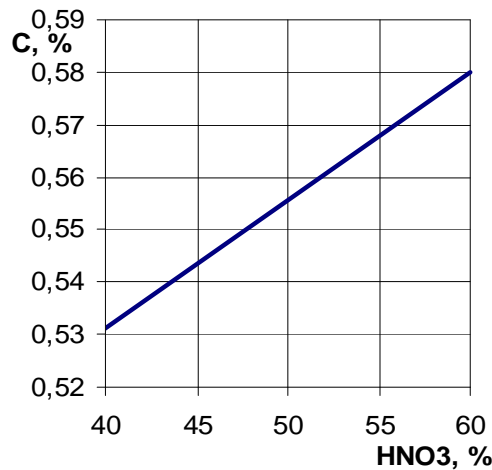


Рисунок – Залежність коефіцієнта C від концентрації HNO_3

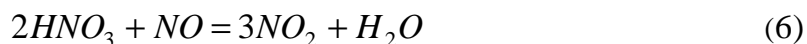
Одним з найважливіших показників у промислових процесах абсорбції є потоки рідин і газів, тому для одержання заданої концентрації кислоти необхідно розраховувати певну кількість парового конденсату, другими словами, масові потоки рідини (L_M) і газу (G_M). Середні потоки рідини і газу (розбавлені гази) практично постійні і не чинять впливу на газорідинні потоки. Лінія рівноваги має нахил, який дорівнює L_M/G_M .

На практиці повної рівноваги ніколи досягти не вдасться. Оскільки для цього необхідно безкінечний час контакту.

З експериментальних даних і досвіду роботи промислових колон випливає, що методологічно проведені експерименти (дотримання $L_M/G_M = const$) залежність « C » для протиточної абсорбції залишається лінійною. При поглинанні концентрованих газів як під надмірним, так і під атмосферним тиском, де робоча і рівноважна лінії нелінійні з-за не дотримання співвідношен-

ня L_M/G_M , неравномерно при розрахунку тарілок по ККД вводити вплив концентрації кислоти у чисельник формули [3, стор. 24].

Реакційний об'єм для попереднього окислення газу, що поступає в абсорбційну колону, завжди повинен відповідати практичній отримуваній заданій концентрації кислоти. Подавати газ не підготовлений по окисленості небажано, оскільки відбудеться зворотній процес



тобто найбільш концентрована кислота буде утворюватися вище за рахунок розкислюючої дії NO , причому ефективність відновлення зростає з концентрацією кислоти і концентрацією NO .

При зменшенні L_M/G_M при проведенні експериментальних досліджень буде зростати концентрація кислоти, причому найбільш концентрована кислота буде утворюватися ближче до середини колони, а звідси різко збільшується концентрація газу на виході з колони.

Висновки:

1. В результаті розрахунку колони для заданої продуктивності, тиску, концентрації продукційної кислоти, складу вхідного газу отримані дані, які добре узгоджуються з результатами роботи промислових колон.

2. Існуюча методика розрахунку по коефіцієнту корисної дії тарілок може бути замінена простішим методом, приведеним вище.

3. Співвідношення L_M/G_M завжди повинно відповідати газу, що поступає по його концентрації та окисленості, а також отримуваній концентрації продукційної кислоти.

Список літератури: 1. Олевский В.М. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / В.М. Олевский. – М.: Химия, 1985, – 400 с. 2. Шервуд Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки; [пер. с англ.]. – М.: Химия, 1982. – 695 с. 3. Кинетика абсорбционных процессов: сб. науч. ст. / под ред. В.И. Атрощенко. – Х.: ХГУ, 1976. – 163 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

А.А. САЛЕЙ, докт. техн. наук, *А.А. СИГУНОВ*, канд. техн. наук,
Н.П. ПЕСКОВА, ГВУЗ УГХТУ

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА СОСТАВА СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВЫХ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ

У роботі представлено методику розрахунку складу сировинних сумішей для отримання кальцієво-барієвих сульфферитних клінкерів заданого мінералогічного складу. Запропоновано формули для розрахунку кількості основних мінералів у клінкері. Результати досліджень свідчать про правильність запропонованої методики розрахунку складу сировинних сумішей.

In the paper is presented the method of calculation of composition of raw materials mixtures for calcium-barium sulfoferrite clinkers of the set mineralogical composition. Formulas are offered for the calculation of amount of basic minerals in a clinker. Results of researches testify to the rightness of the offered method of calculation of composition of raw materials mixtures.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых эффективных радиационностойких вяжущих материалов, обладающих рядом специфических характеристик несвойственных портландцементу.

Основным способом придания вяжущему материалу новых свойств является внесение существенных изменений в его химико-минералогический состав клинкера [1].

Так, рядовой портландцемент приобретает способность эффективно защищать от ионизирующего излучения при наличии в его составе соединений бария [2], а способность к расширению обеспечивается формированием в клинкере таких соединений, как сульфферриты и сульфалюминаты кальция [1, 3].

Прогнозировать приобретение цементами специальных свойств становится возможным благодаря предварительному проектированию минералогического состава клинкера.

При расчете составов сырьевых смесей для получения клинкеров, отличных по минералогическому составу от портландцементных, используют различные коэффициенты и модульные характеристики, формулы для расчетов которых отражают проектируемый минералогический состав. Известны различные методы расчета сырьевых смесей, наиболее распространенными

из которых является способ расчета смеси для получения портландцемента по значениям коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей [4].

Этот способ приемлем и для расчета состава сырьевых смесей для получения сульфоферритных клинкеров, для чего используют ферритный и сульфатный модули [1].

Авторами [5] была предложена методика расчета вещественного состава трехкомпонентной сырьевой смеси, используя коэффициент насыщения и сульфатный модуль.

Данная методика предполагает получение в клинкере алита и сульфоферритов кальция.

На основании вышеизложенного, а также учитывая возможность синтеза клинкеров, минералогический состав которых способствовал бы приобретению вяжущими материалами свойств защищать от радиации, отсутствию усадки и расширению при твердении, представляет научный и практический интерес разработать методику расчета вещественного состава сырьевых смесей для получения кальциево-бариевых сульфоферритных клинкеров заданного минералогического состава.

При выводе формул для расчета состава сырьевой смеси с предложенными характеристиками кальциево-бариевого сульфоферритного клинкера применялся известный метод, используемый при расчете состава портландцементной сырьевой смеси [4].

При проектировании состава сырьевой смеси, обеспечивающей получение в составе клинкера трехкальциевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), высокоосновного сульфоферрита кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) и двухбариевого силиката ($2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$), необходимо использовать четыре вида сырьевых компонентов (кальций-, барий-, железо- и сульфатсодержащий). Поэтому необходимо задаваться тремя модульными характеристиками клинкера [4].

Для обеспечения получения в клинкере трехкальциевого силиката был принят коэффициент насыщения – $\text{KN}_{(\text{CaO})}$ (см. формулу (1)), который представляет собой отношение оксида кальция, оставшегося после насыщения оксида железа (III) до высокоосновного сульфоферрита кальция к тому количеству оксида кальция, который необходим для полного насыщения кремнезема, оставшегося после насыщения BaO до двухбариевого силиката, до трехкальциевого силиката:

$$KH_{(CaO)} = \frac{CaO - 1,054 \cdot Fe_2O_3}{2,800 \cdot (SiO_2 - 0,196 \cdot BaO)}, \quad (1)$$

где CaO, BaO, Fe₂O₃, SiO₂ и SO₃ – содержание оксидов кальция, бария, железа, кремния и серного ангидрида в клинкере, мас. %; 1,054 – отношение CaO к Fe₂O₃ в 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄; 2,800 – отношение CaO к SiO₂ в 3CaO·SiO₂; 0,196 – отношение SiO₂ к BaO в 2BaO·SiO₂.

Для образования высокоосновного сульфоферрита кальция используется сульфатный модуль \bar{S}_m (см. формулу (2)), предложенный авторами [5]:

$$\bar{S}_m = \frac{SO_3}{0,501 \cdot Fe_2O_3}, \quad (2)$$

где 0,501 – отношение SO₃ к Fe₂O₃ в 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄.

Третья принятая характеристика – силикатный модуль – S_m (см. формулу (3)), который показывает отношение количества SiO₂ связанного в 3CaO·SiO₂ к общему количеству SiO₂ в клинкере:

$$S_m = \frac{SiO_2 - 0,196 \cdot BaO}{SiO_2}. \quad (3)$$

При S_m = 0,3 – 3CaO·SiO₂ не образуется и SiO₂ связывается в 2BaO·SiO₂, при S_m = 1 – весь SiO₂ будет связан в 3CaO·SiO₂ и 2BaO·SiO₂ образовываться не будет.

При расчете состава сырьевой смеси, обеспечивающей получение в клинкере высокоосновного сульфоферрита кальция, двухбариевых силиката и феррита также необходимо использовать четыре вида сырьевых компонентов (кальций-, барий-, железо- и сульфатсодержащий). Поэтому также необходимо задаваться тремя модульными характеристиками клинкера.

Для обеспечения получения в клинкере двухбариевого силиката предлагается применять коэффициент насыщения – KH_(BaO) (см. формулу (4)), который представляет собой отношение оксида бария, оставшегося после насыщения оксида железа (III), оставшегося после его связывания SO₃ в

$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, до двухбариевого феррита, к тому количеству оксида бария, который необходим для полного насыщения кремнезема до двухбариевого силиката:

$$\text{KH}_{(\text{BaO})} = \frac{\text{BaO} \cdot 1,921 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,955 \cdot \text{SO}_3)}{5,104 \cdot \text{SiO}_2}, \quad (4)$$

где 1,921 – отношение BaO к Fe_2O_3 в $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; 1,955 – отношение Fe_2O_3 к SO_3 в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$; 5,104 – отношение BaO к SiO_2 в $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Для обеспечения получения в клинкере высокоосновного сульфоферрита кальция предлагается использовать сульфатно-кальциевый модуль $\bar{S}_{\text{m}(\text{CaO})}$ (см. формулу (5)), представляющий собой отношение серного ангидрида к оксиду кальция в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$:

$$\bar{S}_{\text{m}(\text{CaO})} = \frac{\text{SO}_3}{0,476 \cdot \text{CaO}}, \quad (5)$$

где 0,476 – отношение SO_3 к CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Третья характеристика – ферритно-бариевый модуль – $F_{(\text{BaO})}$ (см. формулу (6)), показывающий отношение оксида железа, оставшегося после связывания CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, к тому количеству оксида железа, который необходим для связывания BaO, оставшегося после насыщения SiO_2 до $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$, в двухбариевый феррит ($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$):

$$F_{(\text{BaO})} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,949 \cdot \text{CaO}}{0,521 \cdot (\text{BaO} - 5,104 \cdot \text{SiO}_2)}, \quad (6)$$

где 0,949 – отношение Fe_2O_3 к CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$; 0,521 – отношение Fe_2O_3 к BaO в $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Формулы (7 – 8) для расчета минералогического состава клинкера, содержащего высокоосновный сульфоферрит кальция, двухбариевый и трехкальциевый силикаты имеют вид:

$$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4 = 5,096\cdot\text{SO}_3, \quad (7)$$

где 5,096 – отношение молекулярной массы $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ к молекулярной массе SO_3 :

$$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 = 1,196\cdot\text{BaO}, \quad (8)$$

где 1,196 отношение молекулярной массы $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ к молекулярной массе BaO :

$$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = 3,800\cdot(\text{SiO}_2 - 0,196\cdot\text{BaO}), \quad (9)$$

где 3,800 – отношение молекулярной массы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ к молекулярной массе SiO_2 .

Формулы (10-12) для расчета минералогического состава клинкера, содержащего высокоосновный сульфферрит кальция, двухбариевые силикат и феррит имеют вид:

$$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4 = 5,096\cdot\text{SO}_3; \quad (10)$$

$$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 = 6,104\cdot\text{SiO}_2, \quad (11)$$

где 6,104 – отношение молекулярной массы $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ к молекулярной массе SiO_2 :

$$2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,921\cdot(\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,392\cdot\text{CaO}), \quad (12)$$

где 2,921 – отношение молекулярной массы $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ к молекулярной массе Fe_2O_3 ; 0,392 – отношение Fe_2O_3 к CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Для расчета состава сырьевой смеси кальциево-бариевого сульфферритного клинкера была использована известная методика расчета для портландцементной сырьевой смеси [4]. С целью обеспечения получения различного соотношения в продуктах синтеза минералов-силикатов и железосодержащих минералов были использованы помимо известняка (И) Докучаевского

флюсо-доломитового комбината, гипсового камня (ГК) Деконского месторождения и карбоната бария (КБ) технического, колошниковая пыль (КП) Днепропетровского металлургического завода им. Петровского и отходы обогащения железных руд (ОЖР) Южного горно-обогатительного комбината г. Кривого Рога.

Расчетные химические составы сырьевых смесей и клинкеров с принятыми модульными характеристиками приведены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Расчетные химические составы сырьевых смесей и клинкеров

(при $KH_{(CaO)} = 1$; $\bar{S}_m = 1$; $S_m = 0,4-0,8$)

№ п/п	Железосод. компонент	Материал	Химический состав, мас. %								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	MgO	SO ₃	Проч.	ППП
1	КП ($S_m = 0,4$)	с/см.	4,11	0,34	20,18	25,87	12,58	0,91	10,11	0,13	25,78
		клинкер	5,54	0,45	27,18	34,85	16,95	1,23	13,62	0,18	-
2	ОЖР ($S_m = 0,6$)	с/см.	11,35	0,24	6,76	26,19	23,16	1,30	3,38	0,24	27,38
		клинкер	15,63	0,33	9,30	36,06	31,90	1,79	4,66	0,33	-
3	ОЖР ($S_m = 0,8$)	с/см.	11,79	0,30	6,96	33,75	12,03	1,56	3,49	0,13	29,98
		клинкер	16,84	0,43	9,95	48,20	17,18	2,23	4,98	0,18	-

Приготовление сырьевых смесей осуществлялось совместным мокрым помолом сырьевых компонентов в лабораторной шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063. Из полученной сырьевой смеси формовались образцы-цилиндры диаметром 15 мм на гидравлическом прессе типа ПСУ-10. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной силитовой печи при температурах обжига, установленных экспериментально для каждого состава.

Таблица 2

Расчетные химические составы сырьевых смесей и клинкеров

(при $KH_{(BaO)} = 1$; $\bar{S}_{m(CaO)} = 1$; $F_{(BaO)} = 1$)

№ п/п	Железосод. компонент	Материал	Химический состав, мас. %								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	MgO	SO ₃	Проч.	ППП
4	КП	с/см.	3,58	0,24	20,00	11,85	35,08	0,54	5,64	0,37	22,69
		клинкер	4,64	0,31	25,86	15,33	45,38	0,70	7,30	0,48	-
5	ОЖР	с/см.	10,13	0,05	6,19	3,67	56,92	0,54	1,75	0,60	20,16
		клинкер	12,69	0,06	7,75	4,59	71,29	0,68	2,19	0,75	-

Изотермическая выдержка обжигаемых образцов при установленной температуре составляла 60 мин. Завершенность процессов минералообразования контролировалась путем определения свободных CaO и BaO этилглицератным методом [6].

Установлено, что природа железосодержащего компонента является главным фактором, определяющим формирование минералогического состава клинкера. Фазовые соотношения и конечные температуры обжига приведены в табл. 3.

Таблица 3

Минералогические составы клинкеров и температуры их обжига

№ п/п	Минералогический состав клинкеров, мас. %				Температура обжига, °С
	3CaO·SiO ₂	2CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄	2BaO·SiO ₂	2BaO·Fe ₂ O ₃	
1	8,42	69,45	20,27	–	1310
2	35,64	23,77	38,15	–	1360
3	51,19	25,41	20,55	–	1380
4	–	37,17	28,30	33,02	1270
5	–	11,14	77,48	9,89	1310

Полученные в результате обжига образцы измельчались в агатовой ступке до полного прохождения через сито № 0056 и подвергались рентгенофазовому анализу на установке ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным антикатодом. Дифрактограммы синтезированных клинкеров приведены на рисунке.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в зависимости от химического состава сырьевых смесей на дифрактограммах обожженных клинкеров идентифицируются дифракционные максимумы следующих соединений:

состав № 1 – 3CaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,04; 2,78; 2,61$ м), 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,68; 2,06; 1,83; 1,54$ м), 2BaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,39; 2,88; 2,38; 2,23; 1,96$ м);

состав № 2 – 3CaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,04; 2,78; 2,78; 2,61$ м), 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,68; 2,06; 1,83$ м), 2BaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,39; 2,88; 2,41; 2,09$ м);

состав № 3 – 3CaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,04; 2,78$ м), 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,71; 2,68; 2,06; 1,83; 1,58$ м), 2BaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,39; 2,23; 1,96$ м);

состав № 4 – 2BaO·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 4,16; 3,39; 3,12; 3,00; 2,91; 2,88; 1,90$ м), 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,68; 2,06; 1,83$ м), 2BaO·Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{10} = 2,36; 1,72;$

1,68; 1,66 м);

состав № 5 – $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d\cdot 10^{10} = 3,39; 3,12; 2,88; 2,23; 2,11$ м),
 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ ($d\cdot 10^{10} = 2,71; 2,68; 2,06$ м), $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($d\cdot 10^{10} 4,09; 3,10;$
 $2,93; 2,88; 2,35; 2,32; 2,23; 2,11; 1,52$ м).

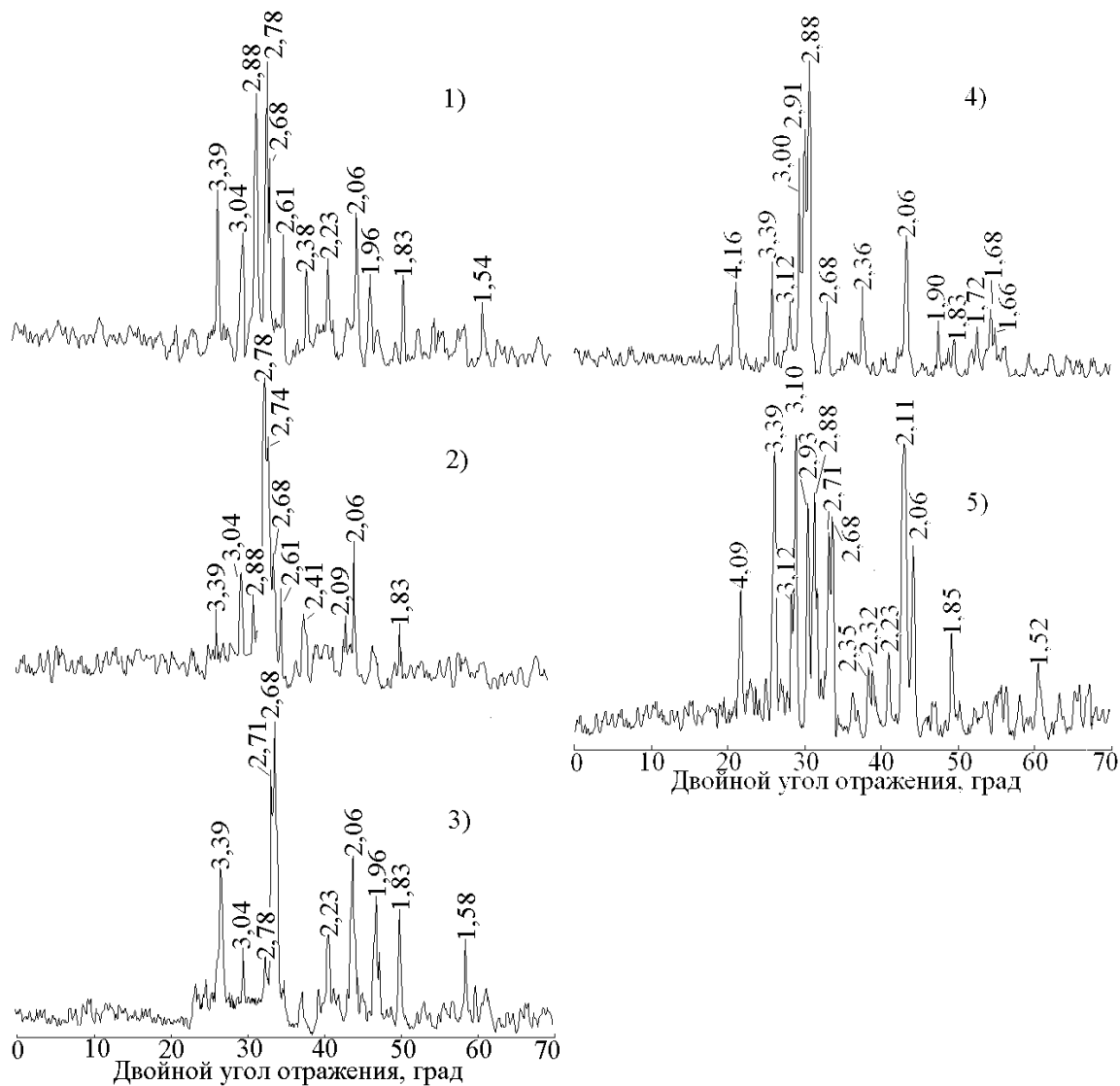


Рисунок – Дифрактограммы клинкеров
(номера дифрактограмм соответствуют номерам в табл. 1 и табл. 2)

Анализ полученных результатов исследований свидетельствует о соответствии в качественном отношении минералогического состава продуктов обжига проектируемому, что подтверждает правильность предложенной методики расчета состава сырьевых смесей для получения кальциево-бариевых сульфоферритных клинкеров.

Список литературы: 1. *Осокин А.П.* Модифицированный портландцемент / *А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова.* – М.: Стройиздат, 1993. – 328 с. 2. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Х.: НТУ “ХПИ”, 2006. – 279 с. 3. *Салей А.А.* Физико-механические свойства барийсульфоферритных вяжущих композиций / *А.А. Салей, А.А. Сигунов, Пескова Н.П.* // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 10. – С. 137 – 139. 4. Справочник по производству цемента / Под ред. *И.И. Холина.* – М.: Стройиздат, 1963. – 851 с. 5. *Салей А.А.* Методика расчета сырьевых смесей на получение сульфоферритных клинкеров / [*А.А. Салей, В.А. Кулик, Г.Т. Цыганков и др.*] // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 4. – С. 22 – 25. 6. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие. / *Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев.* – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 504.032.31

С.Р. АРТЕМ’ЄВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ПРОБЛЕМА ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ ВІДПРАЦЬОВАНИМИ ГАЗАМИ АВТОТРАНСПОРТУ. ВАРІАНТИ ВИРІШЕННЯ

В статті розглянуто проблему зменшення забруднення повітря існуючими транспортними засобами. Пропонуються варіанти вирішення вказаної проблеми шляхом застосування новітніх технологій, використання нових джерел енергії, вдосконаленням конструкції двигунів. На підставі урахування позитивних і негативних сторін запропонованих варіантів розроблені висновки щодо можливостей втілення зазначених пропозицій на етапах створення і випробування транспортних засобів.

In the article the problem of diminishing of contamination of air is considered by existent transport vehicles. The variants of decision of the indicated problem are offered by application of the newest technologies, use of new energy sources, by perfection of construction of engines. On the basis of account of positive and negative sides of the offered variants conclusions are developed in relation to possibilities of embodiment of the noted suggestions on the stages of creation and test of transport vehicles.

Постановка проблеми. Однією з головних причин забруднення навколишнього природного середовища і, зокрема, атмосферного повітря, є викиди відпрацьованих газів автотранспортом. Вказана проблема в сучасних умовах актуальна, тому, що її невирішення є небезпечним для здоров’я людини. Тільки автомобілі, а їх в світі понад 450 млн. одиниць, щодоби викидають в

атмосферу нашої планети близько 0,8 – 1,0 млн. т оксиду вуглецю, 130 тис. т вуглеводнів, понад 50 тис. т оксидів азоту і майже 1 тис. т свинцю [1, с. 99]. В той же час ці автомобілі споживають більше кисню, ніж все населення Землі.

Відомо, що паливом для двигунів внутрішнього згорання автомобільного транспорту, в основному, служить бензин і дизельне паливо. Хімічний склад продуктів згорання і ступінь забруднення ними атмосфери залежать від якості палива (наявності в ньому токсичних домішок), технічної досконалості двигунів (систем запалювання), наявності очисних пристроїв (каталізаторів), а також від рівня технічної експлуатації транспорту. Основними інгредієнтами відпрацьованих газів є оксид вуглецю, оксид азоту, вуглеводні, свинець та ряд інших домішок, у тому числі, канцерогенних.

Вихлопні гази двигунів внутрішнього згорання поряд з продуктами повного згорання (пари води, двоокису вуглецю) містять продукти неповного згорання палива (окис вуглецю, окис азоту, вуглеводні, бензапірен), а також, речовини, що залежать від типу палива (сірчаний газ, свинець, попіл).

Усього у відпрацьованих газах автомобілів виявлено близько 200 різних речовин, більшість з яких має токсичні властивості. Найбільшу небезпеку для навколишнього природного середовища становлять оксиди вуглецю, азоту, вуглеводи, бензапірен та аерозолі свинцю.

Саме тому, в сучасних умовах, невідкладним екологічним завданням є розвиток альтернативних видів транспорту, споживання ними екологічно-чистих видів енергії, над розробкою яких працюють вчені усього світу.

Аналіз публікацій. Нині, як це наголошувалося раніше, світовий автомобільний парк перевищує 450 млн. одиниць, з яких 80 – 83 % припадає на легкові автомобілі, а 15 – 20 % – на вантажні автомобілі та автобуси [1]. Автомобільний транспорт забруднює, головним чином, атмосферу трьома наступними шляхами:

- відпрацьованими газами, які викидаються через вихлопні труби;
- картерними газами;
- вуглеводнями внаслідок випаровування палива з баків, карбюраторів та трубопроводів.

У складі відпрацьованих газів автомобілів найбільшу питому вагу за обсягом мають монооксид вуглецю (0,5 – 10 %), оксиди азоту (до 0,8 %), неспалені вуглеводні (0,2 – 3,0 %), альдегіди (до 0,2 %) та сажа. У абсолютних величинах на 1000 л палива карбюраторний двигун викидає з вихлопними та

картерними газами біля 200 кг монооксиду вуглецю, 25 кг вуглеводнів, 20 кг оксидів азоту, 1 кг сажі, 1 кг сірчистих сполук [1, с. 101].

Однак, контроль їх вмісту в різних середовищах, як правило, пов'язаний зі значними фінансовими і спеціальними технічними ресурсами [2 – 4].

З іншого боку, розвиток альтернативних видів транспорту потребує урахування як позитивних, так і негативних сторін їх майбутньої експлуатації [5 – 7].

Постановка завдання. Найскладнішою світовою проблемою у галузі охорони атмосферного повітря від відпрацьованих газів автомобільного транспорту є створення «екологічно-чистої техніки». Тому в статті запропоновано деякі напрямки вирішення цієї проблеми у майбутньому.

Практичною метою даної статті є пошук альтернативи існуючому автомобільному транспорту, що є одним з найважливіших завдань для усіх країн Європи, в тому числі і України. Основна увага при цьому буде зосереджена питанням антропогенного впливу функціонування автомобільного транспорту на навколишнє природне середовище, а також розгляді існуючих варіантів альтернативного «екологічно-чистого» транспорту та можливостей їх втілення в сучасних умовах.

Викладення основного матеріалу. Атмосферне повітря в цілому забруднює не лише автомобільний транспорт. В цьому приймають участь і підприємства, і приватні будинки, і електростанції. Але саме автомобілі вносять найбільш значний внесок у загальне забруднення.

Президент України в [8], зокрема, зазначив: «Якщо б за уся шкоду щодо викидів вуглецю потрібно було б відповідати, то автомобільна промисловість закінчила б своє існування». В свою чергу, сьогодні ні промисловці, ні будівники доріг, ні населення, яке залежить від транспорту, на це не піде.

Методи знешкодження відпрацьованих газів почали розроблятися ще у 30-х роках минулого сторіччя, але практичне застосування альтернативних технологій даного виду транспорту та способи зниження викидів рухомих джерел набули свого розвитку лише 40 – 45 років потому.

В сучасних умовах розглядаються наступні варіанти зниження токсичності відпрацьованих газів автомобілів:

1. Застосування нейтралізаторів. Нейтралізатором, як відомо, є невеликий прилад, який призначений для зниження токсичності відпрацьованих газів шляхом доокиснення продуктів неповного згорання (CO, CH, C) та розкладу оксидів азоту на складові – азот і кисень. Розрізняють два типи нейтралізаторів, що застосовуються на автомобілях з бензиновими та дизельними двигунами: термічні та каталітичні.

Основні труднощі під час їх використання полягають у тому, що у відпрацьованих газах дизелів міститься 10 % і більше кисню, у присутності якого реакція відновлення оксиду азоту не відбувається, а для окиснення CO його недостатньо. Тому звичайні каталітичні реактори без додаткових пристроїв забезпечують у дизелях нейтралізацію неспалених вуглеводнів та альдегідів, а також невеликої частки монооксиду вуглецю. Роботи зі створення нових типів та конструкцій нейтралізаторів продовжуються у багатьох країнах, але поки що вони призвели лише до удосконалення існуючих пристроїв.

2. Дизельні двигуни, як альтернатива карбюраторним.

Вважається, що у боротьбі за зменшення забруднення повітряного басейну дизельні двигуни відіграють суттєву роль. Як двигун внутрішнього згорання, дизель відрізняється від карбюраторного двигуна тим, що має більш високі ступені стиснення, які забезпечують самозапалювання палива та відмінні характеристики токсичності вихлопних газів. Однак, значними недоліками дизеля залишаються димність, неприємний запах та високий рівень шуму.

3. Роторні двигуни.

Роторний двигун, як відомо, це бензиновий двигун, який має принципово нову конструкцію головного силового агрегату. У роторного двигуна немає циліндрів та шатунно-кривошипної системи. Замість поршнів він має ротор, який передає обертовий момент через зубчасту передачу. Ротор дає менший токсичний викид за рахунок меншого вмісту оксидів азоту. Але він має достатньо складне та дороге устаткування.

4. Газотурбінний двигун.

Протягом останніх 40 – 45 років проводяться дослідження та експериментальне конструювання газотурбінного двигуна для повітряного транспорту. Він має малу масу, рекордну питому потужність, компактність, малу кількість рухомих частин та інші переваги. Більшість конструкторів вважає газову турбіну перспективнішою, в тому числі, для вантажних автомобілів та

автобусів завдяки її мал шумності, відсутності вібрації, можливості роботи без системи водяного охолодження та достатній чистоті відпрацьованих газів. Основним недоліком є його менша економічність у порівнянні з карбюраторними і, особливо, дизельними двигунами.

5. Паровий автомобіль. Необхідність збереження повітряного басейну змусила деяких конструкторів повернутися до майже забутої ідеї створення парового автомобіля. Сам по собі паровий двигун екологічно абсолютно чистий. Він або дає вихлоп водяної пари, або ж взагалі не дає ніякого вихлопу, якщо робочий цикл замкнений. Але атмосфера при цьому забруднюється відпрацьованими газами топки. Суттєвими недоліками вказаних двигунів є висока складність та громіздкість конструкції (парогенератор – машина – теплообмінник – конденсатор – ємність для води), невисока економічність, уразливість низькими температурами, значний час підготовки до руху.

6. Двигун Старлінга. У 70-х роках минулого сторіччя відновився інтерес до двигуна зовнішнього згорання – двигуна Старлінга, ідея якого була запропонована Р. Старлінгом ще у 1816 році. Сучасний двигун зовнішнього згорання є герметично закритим циліндром, заповненим над поршнем стиснутим гелієм чи воднем. Окрім високого ККД (35 – 40 % і більше) двигун може працювати на будь-якому паливі й мінімально забруднює повітря монооксидом вуглецю та вуглеводнями, оскільки паливник працює у стабільному режимі з оптимальним співвідношенням палива і повітря, він практично безшумний. Складними і ще не вирішеними досі проблемами залишаються складність конструкції та необхідність забезпечення повної герметичності протягом терміну експлуатації двигуна.

7. Інерційний двигун. Інерційний двигун (маховик) – є найбільш давнім двигуном. Вирішальною перевагою маховика є його екологічна чистота, яка полягає у повній відсутності токсичних викидів, практичній безшумності та високому ККД. Його головний недолік – мала енергоємність і, як наслідок, незначний пробіг між підзарядками.

Слід зазначити, що одним із найважливіших напрямків боротьби за збереження чистоти повітря є пошук більш «чистого» палива для транспортних двигунів. У цьому відношенні робляться спроби створити присадки та домішки до звичайного палива, які могли б знизити токсичність відпрацьованих газів автомобілів.

У вказаному аспекті можливо виділити наступні напрямки :

1. Створення антидетонаційної присадки. Більшість сортів бензину, які використовуються нині, містять у якості антидетонаційної присадки тетраетилсвинець (0,41 – 0,82 г/л). Його застосування дозволяє збільшити ступінь стиснення робочої суміші у циліндрах і, тим самим, підвищує паливну економічність двигунів. Ця обставина, з одного боку, відповідає економічним потребам, оскільки зменшення витрат палива супроводжується зниженням викидів токсичних речовин. Але у присадці містяться сполуки свинцю, які у значних концентраціях достатньо шкідливі.

2. Створення антидетонатора на марганцевій основі. В сучасних умовах проводяться наукові та експериментальні роботи зі створення нового антидетонатора на марганцевій основі. Така присадка у 50 разів менш токсична, ніж тетраетилсвинець, не погіршує роботу каталітичних нейтралізаторів відпрацьованих газів. Її додавання у кількості 1 % підвищує октанове число бензину А – 76 до А – 93.

3. Створення водяно-бензинових сумішей. Достатньо цікавою є також ідея використання водяно-бензинових сумішей (у співвідношенні 30 % на 70 %) з метою зниження токсичності відпрацьованих газів і економії палива, але її реалізація потребує підготовки великої кількості особливо чистої дистильованої води.

4. Газове паливо, як альтернативне паливо. У якості газового палива найбільше поширення отримала суміш нафтових газів – пропану та бутану. Цінною якістю газового палива є його висока екологічна чистота за низька собівартість. Результати досліджень свідчать про те, що двигун, який працює на пропан-бутані, на холостому ході має у відпрацьованих газах у 4 рази менше монооксиду вуглецю, а у робочому режимі – у 10 разів менше, ніж бензиновий двигун.

Вивчаються технічні та економічні аспекти використання природного газу, який складається на 90 – 98 % з метану та домішками етану і суттєво відрізняється за властивостями від пропан-бутанової суміші. Обладнання на автомобілях, що працюють на зрідженому природному газі, складніше і дорожче. Так, автобус, який обладнаний під зріджений природний газ, дорожчий на 10 %, але в експлуатації він економічніший. Токсичність його відпрацьованих газів нижча на 60 – 90 %, ніж у традиційного бензинового автобуса.

5. Метанол та етанол, як альтернатива бензину.

Метанол розглядають як можливий замітник бензину для автомобілів. Але він отруйний, важчий за бензин, його енергоємність вдвічі нижча.

Тому, з метою збереження довжини пробігу, бак автомобіля повинен бути, як мінімум, у два рази більший. Запуск двигуна на чистому метанолі, особливо взимку, значно складніший. Вартість метанолу нині вища від вартості бензину.

Однак у його відпрацьованих газах в 2 – 3 рази менше токсичних компонентів, ніж під час використання бензину. Зараз його використовують у якості доповнювача до бензину в обсязі від 5 до 30 %, при цьому концентрація монооксиду вуглецю у відпрацьованих газах знижується на 17 – 72 %. Але слід зазначити, що вказана суміш схильна до розшарування, особливо під час потрапляння води і зниженні температури.

Етанол має енергоємність на 25 – 30 % вищу, ніж метанол, тобто, потребує пропорційно меншого паливного баку. Екологічні характеристики етанолу близькі до метанолу, але двигуни, що працюють на етанолі, у відпрацьованих газах містять ще менше вуглеводнів.

6. Водень, як «екологічно-чисте» паливо. З точки зору збереження навколишнього природного середовища водень є ідеальним паливом. Ресурси цього палива колосальні і постійно відновлюються, тому водень може стати універсальним паливом, паливом майбутнього. У його відпрацьованих газах присутні лише оксиди азоту, але у дуже незначних кількостях. Типові для звичайних видів палива монооксид вуглецю та вуглеводні взагалі відсутні.

Суттєвою перешкодою для використання водню в якості палива є те, що він значно дорожчий за бензин. Нині водень видобувається в основному з природного газу, рідше з нафти та вугілля, і в зовсім незначних кількостях з води, оскільки процес електролізу дорожчий і потребує значних енергетичних витрат, ніж енергоємність отриманого водневого палива. Серйозною технічною та економічною проблемою є розміщення водню на автомобілях.

Складності створення автомобіля на чистому водні призвели до використання водню у якості доповнювача до бензину.

Експерименти з воднево-бензиною сумішшю показали, що 5 – 10 % добавка водню суттєво (на 40 – 50 %) підвищує паливну економічність двигуна і більше, ніж у 10 разів, зменшує вміст монооксиду вуглецю у відпрацьованих газах.

Під час додавання 10 % водню у відпрацьованих газах різко зменшується вміст оксидів азоту та монооксидів вуглецю.

В сучасних умовах можливо виділити наступні альтернативні види транспорту:

1. Електромобіль.

Це – ідеальний автомобіль для міста. Він не токсичний, вогнебезпечний, малошумний, зручний у керуванні, його двигун має добру тяглову характеристику, він не потребує складних трансмісій та багатьох інших систем, характерних для сучасного автомобіля. Але є цілий ряд недоліків, які перешкоджають його швидкому розповсюдженню.

Головний з них – обмежений радіус пробігу (особливо для автомобілів із свинцево-кислотними акумуляторами), велика маса, малий термін служби джерела струму та висока вартість. Тому, головні зусилля вчених та конструкторів у галузі електрохімії в сучасних умовах спрямовані на удосконалення акумуляторних батарей та пошуки нових ефективних та дешевих джерел струму.

2. Інший із конструкторських напрямків полягає у створенні гібридних автомобілів, які споряджені тяговою акумуляторною батареєю та двигуном внутрішнього згорання переважно незначної потужності.

Розрізняють два основні режими роботи гібридних електромобілів.

Перший передбачає роботу двигуна внутрішнього згорання лише за межами міста.

Другий – роботу двигуна внутрішнього згорання у рівномірному оптимальному режимі, який забезпечує мінімальну токсичність відпрацьованих газів з метою підзарядки акумуляторної батареї.

У всіх випадках гібридний автомобіль складніший та дорожчий, ніж звичайний.

Великий інтерес представляє тип електромобілів, який працює від акумуляторів, які, в свою чергу, заряджаються від сонячних батарей.

3. Достатньо цікавими в екологічному відношенні є електромобілі на паливних елементах.

Принцип дії паливного елемента полягає в тому, що до нього надходить водень та кисень, які у процесі синтезу утворюють воду, генеруючи при цьому електричний струм.

Процес буде тривати доти, доки до елемента будуть надходити паливо (водень) та окиснювач (кисень).

Паливні елементи мають як суттєві якості (автономність та високий ККД), так і недоліки, а саме – значну масу та громіздкість силової установки.

4. Нині серйозною альтернативою автомобілям та автобусам на міських та приміських маршрутах є транспортні засоби на магнітній підвісці.

Основними екологічними перевагами вказаних засобів є відсутність забруднення повітря і їх практична безшумність.

Окрім високої швидкості, можна відмітити також їх плавність ходу (відсутність вібрації та поштовхів).

Недоліками такого транспорту вважають відносно високі енергетичні витрати (хоча вони і нижчі, ніж у автомобілів на повітряній подушці) і конструкційну складність, особливо системи магнітної підвіски.

Можливість застосування надпровідникових магнітів дозволяє суттєво знизити витрати енергії на підвіску.

Однак висока швидкість, не досяжна для всіх видів колісного транспорту, та потужна всепрохідність, дозволяють припускати, що саме цей вид транспорту стане достатньо поширеним у майбутньому.

Висновки.

На підставі проведеного аналізу розвитку альтернативних видів транспорту можливо зробити наступні висновки:

1. З метою суттєвого зменшення рівня забруднення атмосфери і споживання пального потрібно не зменшувати обсяги використання автомобільного транспорту, а створювати більш якісні види транспортних засобів.

2. Під час вибору більш оптимальних видів «екологічно-чистого» транспорту потрібно максимально враховувати як позитивні, так і негативні сторони кожного з них, економічні можливості конкретної країни та її законодавчу базу з питань охорони навколишнього природного середовища.

Список літератури: 1. *Артем'єв С.Р.* Основи екологічного забезпечення військ / С.Р. Артем'єв– Х.: ХІТВ, 2004. – 280 с. 2. *Айдаров И.П.* Военная экология: / [И.П. Айдаров, Б.Н. Алексеев, А.В. Бударагин и др.]; – М.: Изд-во «Русь – СВ», 2000. – 360 с. 3. *Цыганков А.П.* Химия окружающей среды / А.П. Цыганков. – М.: Химия, 1982. – 672 с. 4. *Пісня Л.А.* Аналіз основних методів оцінки екологічних характеристик та їх застосування для військових об'єктів Збройних Сил України / [Пісня Л.А., Сасько С.І., Орехов С.Л. та інші.] // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». – 2003. – № 27 – С. 88 – 92. 5. *Пісня Л.А.* Ієрархічні структури для визначення вагових коефіцієнтів факторів забруднювачів і коефіцієнтів пріоритетності територій забруднення в задачах екологічної експертизи / Л.А. Пісня // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». – 2003. – № 28. – С. 76 – 81. 6. *Саати Т.* Принятие решений. Метод анализа иєрархий / Т. Саати. – М.: Радио и связь, 1993. – 320 с. 7. *Саати Т.* Аналитическое планирование. Организация систем. / Т. Саати, К. Кернс. – М.: Радио и связь, 1991. – 224 с. 8. Наці-

ональна доповідь Президента України про стан навколишнього природного середовища, 2008.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 665:664.3

П.О. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук,
Ю.М. ПЛАХОТНА, аспірант, НТУ «ХП»,
Т.В. ГОРБАЧ, канд. біол. наук, ХНМУ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРОВАНИХ ЛІПІДІВ НА ПЕРЕБІГ ПРОЦЕСІВ ОБМІНУ В ОРГАНІЗМІ

В роботі вивчалися основні біохімічні показники ліпідного обміну при вживанні структурованих ліпідів у порівнянні зі споживанням традиційної олії. Результати аналізів свідчать про відсутність токсичної дії продукту на організм, здатність знижувати рівень триацилгліцеринів, холестерину в плазмі крові, проявляти антиатерогенні властивості в умовах надлишкового надходження жирів.

The main lipid metabolic biochemical indexes after structured lipids consumption in comparison with traditional oil were investigated. Received data prove that product has no toxicity, shows triacylglycerol and cholesterol lowering actions in blood plasma, antiatherogenic effect in high-fat diet conditions.

Світова організація охорони здоров'я щорічно реєструє зростання частоти виникнення аліментарно-залежних хвороб цивілізації [1].

Ці хвороби напряму пов'язані зі зміною образу життя людини та її харчових звичок.

Невід'ємною складовою раціону є жири; вони забезпечують енергією, підтримують структурні елементи тіла та постачають речовини, які регулюють фізіологічні процеси.

Однак у повсякденному раціоні людей спостерігається стійка тенденція підвищення споживання їжі, багатой на жири, що призводить до надлишку ліпідів, і як наслідок, до позитивного енергетичного балансу, розвитку ожиріння, атеросклерозу, серцево-судинних захворювань та діабету [2].

У зв'язку з цим виникає необхідність створення нових продуктів, які б мали здатність знижувати акумуляцію жиру в організмі.

Тому на сьогоднішній день все більш актуальним є розробка нового покоління жирів з покращеними фізичними та фізіологічними властивостями, до яких відносяться структуровані ліпіди (СТЛ).

Структуровані ліпіди – це модифіковані за структурою триацилгліцери-ни (ТАГ) з оптимальним жирнокислотним складом та заданим розташуван-ням залишків жирних кислот (ЖК) в молекулі. СТЛ комбінують у собі всі по-зитивні властивості жирних кислот, з яких складаються, таких як поведінка при плавленні, засвоюваність, абсорбція та метаболізм [3, 4].

Вказані властивості забезпечуються за рахунок наявності у складі СТЛ довголанцюгових поліненасичених та середньоланцюгових жирних кислот (ДПНЖК та СЛЖК).

ДПНЖК (омега-3, омега-6 та омега-9 кислоти) виконують 2 функції: во-ни є компонентом фосфоліпідів усіх клітинних мембран, від яких залежить передача імпульсів та робота рецепторів [5, 6], та є попередниками для син-тезу ліпідних медіаторів, які є важливими в регулюванні низки фізіологічних процесів [7].

Омега-3 кислоти, такі як ліноленова, покращують імунітет, зменшують згортання (коагуляцію) крові, рівень ТАГ в крові та ризик коронарної хворо-би серця [8, 9].

Вказані кислоти приймають участь у процесах передачі імпульсів на ранніх стадіях запального процесу і, таким чином здатні зменшити запалення без послаблення захисних сил організму та уповільнення загоювання ран.

Омега-6 ЖК не можуть синтезуватися людським організмом, і тому вважаються есенціальними. Ліолева кислота може бути в організмі подов-жена та десатурована до арахідонової, а остання є попередником утворення ейкозаноїдів [5].

Омега-9 кислоти сприяють зниженню холестерину в плазмі та необхідні для балансу поліненасичених жирних кислот [5].

Рекомендоване співвідношення жирних кислот омега-6 та омега-3 в жи-рових емульсіях має становити від 4 : 1 до 2 : 1 [10, 11].

Середньоланцюгові жирні кислоти у складі СТЛ необхідні для швидкого вивільнення енергії та абсорбції, це є суттєвим при годуванні немовлят, хво-рих та людей з порушеннями всмоктування (малабсорбцією) [4, 12].

Ці характеристики обумовлені меншим розміром молекул вказаних ЖК та їх кращій розчинності у воді в порівнянні з ДПНЖК [13].

Окрім жирнокислотного складу СТЛ, суттєвим фактором, який впливає на їх функціональність, є розташування ацилів в молекулі [14].

Для покращення абсорбції будь-якої жирної кислоти, її етерифікують у sn-2 положення молекули гліцерину [14].

Розташування ДПНЖК у sn-2 положенні дозволяє долучити всі переваги омега кислот до молекули ліпиду, тому що довголанцюгові поліненасичені ЖК гідролізуються менш ефективно з sn-1 та 3 позицій гліцерину панкреатичною ліпазою у порівнянні з ЖК з меншим числом вуглецевих атомів.

Однак ДПНЖК краще абсорбуються як моноацилгліцерини, коли вони знаходяться у sn-2 позиції [3, 4, 14].

Цей фактор є важливим при виготовленні молекули СТЛ для харчових та терапевтичних цілей. Вживання поліненасичених жирних кислот є корисним, але при порушенні всмоктування, біодоступність до кислот є кращою саме у складі СТЛ, в якому вони розташовані у sn-2 положенні.

Лінолева кислота краще абсорбується у пацієнтів з муковісцидозом саме у випадку, коли вона включена до складу СТЛ у порівнянні зі звичайною олією [15].

Довжина ланцюга та ступінь ненасиченості ЖК, які розташовані у sn-1 та 3 позиції, обумовлюють швидкість гідролізу та абсорбції жиру в організмі. СЛЖК мають коротший термін біохімічних реакцій, і тому гідролізуються 1,3-позиційно специфічною панкреатичною ліпазою швидше, ніж ДПНЖК [16,17,18].

Використання СТЛ сприяє локалізації патогенних мікроорганізмів у печінці та селезінці, де вони нейтралізуються за допомогою ретикулоендотеліальної системи [14, 19].

СТЛ виявляються корисними для використання у годуванні хворих з опіками.

У групі, які вживали СТЛ, спостерігалось менша втрата ваги, підвищення швидкості синтезу білків, ніж у групах, де раціон складався лише з середньоланцюгових або поліненасичених ТАГ [20].

Це підтверджує, що ефективність СТЛ обумовлена саме включенням жирних кислот з середньою довжиною ланцюга та поліненасичених ЖК до однієї молекули, а не лише за рахунок наявності ДПНЖК.

Також було показано, що СТЛ сприяють нормалізації азотного балансу та синтезу м'язових та печінкових білків, чого не робить фізична суміш з таким самим жирнокислотним складом [20].

Отримання структурованих ліпідів з заданим розташуванням ацилів СЛЖК та ДПНЖК можливо лише за допомогою ферментативної технології. Вирішальну роль у вказаній технології грає позиційна специфічність ензимів, які при цьому використовуються.

Метою роботи було встановлення впливу структурованих ліпідів, отриманих біокаталітичним методом, на перебіг процесів обміну в організмі.

Актуальність дослідження обумовлена відсутністю детальної інформації щодо напрямку змін основних показників ліпідного обміну при вживанні вказаних продуктів у складі дієти, збагаченої на жири.

Для вирішення вказаних задач дослідження було проведено лабораторні експерименти з використанням 90 білих лабораторних нелінійних щурів масою 150 – 160 г віком 3 місяці, які утримувалися в стандартних умовах віварію Національного фармацевтичного університету м. Харкова.

Досліджувані жири надходили до шлунку тварин разом з їжею, було забезпечено вільний доступ до води та їжі.

Щури були поділені на три групи – по 30 голів у кожній: I та II групи експонувалися визначеною кількістю триацилгліцеринової (ТАГ) олії та структурованих ліпідів відповідно.

До складу дієти тварин III групи (контрольної) вводилася рафінована дезодорована ТАГ олія у кількості, визначеній стандартним харчовим раціоном.

Враховуючи той факт, що можливості оцінки впливу олії на ліпідний обмін зростають в умовах гіпертриацилгліцеринемії, в харчовий раціон I та II груп забезпечено надлишкове надходження жирів при постійному рівні вуглеводів.

Покомпонентний склад експериментальної дієти кожної групи наведено на рис. 1.

Протягом експерименту один раз на тиждень визначалися вагові показники кожної групи. В результаті досліджень було встановлено приріст маси тіла тварин, які експонувалися триацилгліцериновою олією та структурованими ліпідами (рис. 2).

Аналіз даних, представлених на рис. 2, свідчить, що протягом 4 тижнів приріст маси тіла щурів, які вживали СТЛ, був на 20 % менше відповідного показника щурів, в раціоні яких була присутня ТАГ олія.

Це вказує на зменшення накопичення жиру в жирових депо при вживанні структурованих ліпідів.

Крім того, здійснювалось спостереження за поведінкою та станом тварин.

Жодний щур під час експерименту не загинув.

Піддослідні не відрізнялись між собою за зовнішнім виглядом, станом слизових оболонок, активністю, кількістю спожитого корму та води, а також за природними відправленнями.

Протягом всього терміну експерименту тварини не проявляли неадекватних поведінкових реакцій.

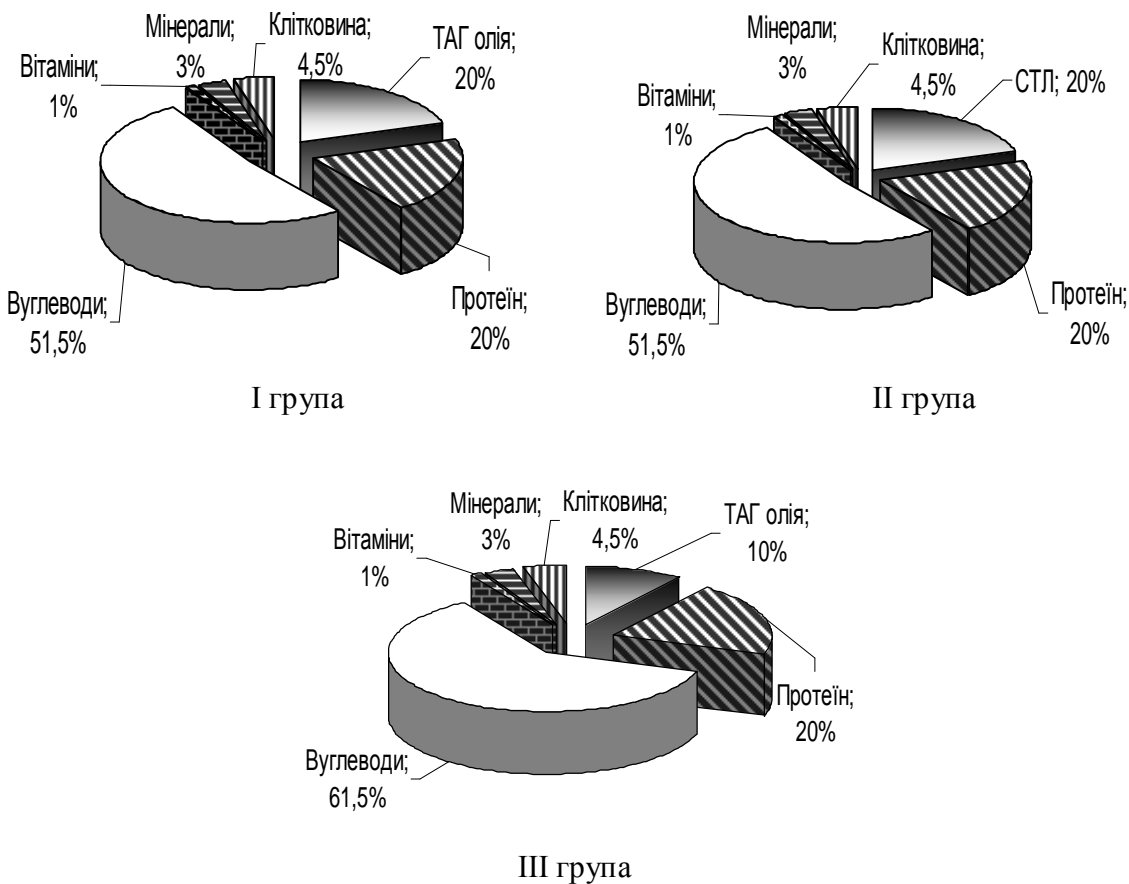


Рис. 1. Склад експериментальних дієт тварин

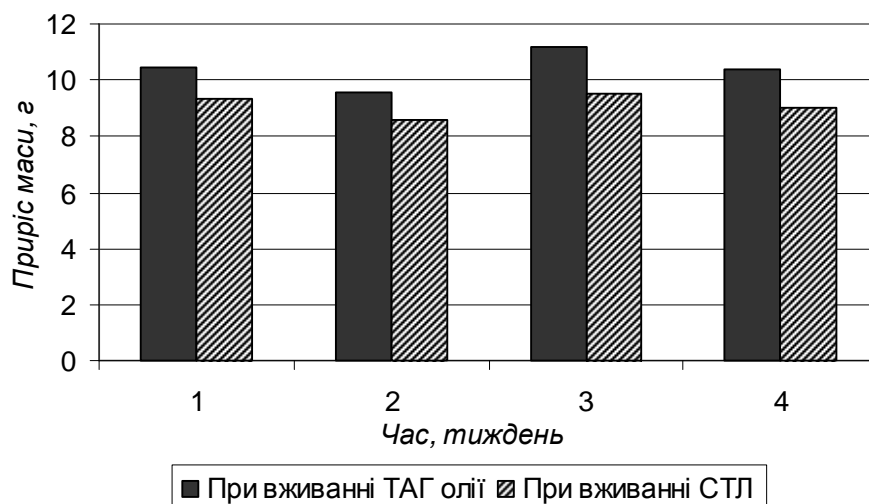


Рис. 2. Приріст маси тіла тварин

Через місяць після початку дослідження на базі Харківського національного медичного університету піддослідних тварин було декапітовано натще під етеровим рауш-наркозом після 15 годин голоду згідно «Європейської конвенції по захисту хребетних тварин, яких використовують для експериментальних та наукових цілей» [21].

Після декапітації збирали кров та проводили видалення печінки, жирової тканини для визначення їх вагового коефіцієнту та дослідження біохімічних показників.

У дослідному матеріалі у формі сироватки крові та у печінці визначались вміст:

- триацилгліцеринів (ТАГ), холестерину (ХС), фосфоліпідів (ФЛ), ліпопротеїдів високої щільності (ЛПВЩ) за допомогою наборів реагентів фірми DAC-SpectroMed s.r.l. (м. Кишинів, Молдова);

- кетонових тіл (КТ) методом [22];

- глюкози, загальних ліпідів, аспартатамінотрансферази (АсАТ), аланінамінотрансферази (АлАТ) та лужної фосфатази (ЛФ) за допомогою наборів реагентів фірми ТОВ НВП «Філісіт Діагностік» (м. Дніпропетровськ);

- неетерифікованих жирних кислот (НЕЖК) спектрофотометричним методом [23], молекул середньої маси (МСМ) спектрофотометричним експрес-методом [24];

- ліпопротеїдів низької щільності (ЛПНЩ) та ліпопротеїдів дуже низької щільності (ЛПДНЩ) розрахунковим методом [25];

- фосфоліпідів за фосфором [26];

- триацилгліцеринів в печінці – за реакцією з солянокислим фенілгідразином, кількість загального холестерину в печінці – по реакції з хлорним залізом [27].

Отримані дані оброблені за допомогою t-критерію Ст'юдента з поправкою Бонфероні.

Розбіжності оцінювали як вірогідні, починаючи зі значення рівня довірчої ймовірності $p < 0,05$.

При аутопсії колір та еластичність внутрішніх органів не відрізнялись між групами.

Дані зважування печінки та жирової тканини представлено в табл. 1 у формі відповідних вагових коефіцієнтів.

Як свідчать отримані дані (табл.1) середня питома вага печінки піддослідних II групи майже не відрізняється від I та контрольної груп.

Це вказує на відсутність аномальних змін органу, нормальну роботу печінки та відсутність її жирової інфільтрації.

Таблиця 1

Питома вага печінки та жирової тканини

Маса, г/100 г маси тіла	I група	II група	III група
Печінка	3,85±0,21	3,60±0,11	3,68±0,07
Жирова тканина	7,8±0,7	5,07±0,23	3,93±0,31

На фоні вживання протягом місяця дієти, у складі якої присутні СТЛ, питома вага вісцерального жиру тварин II групи була на 35% меншою за величину відповідного параметру I групи.

Таким чином, можна зробити висновок, що зменшення депонування вісцерального жиру у тварин СТЛ-групи в порівнянні з ТАГ-групою зменшується завдяки пришвидшенню процесів метаболізму та виведення жирів з організму при споживанні нового продукту.

Ці результати добре узгоджуються з даними приросту маси тіла протягом дослідження для кожної з груп.

Раціон з підвищеною часткою жиру може вплинути на функціональний стан печінки.

Для оцінки стану органу проведено визначення активності індикаторних ферментів у сироватці крові.

Оцінку токсичного навантаження проводили шляхом вимірювання концентрації молекул середньої маси. Результати аналізів приведено в табл. 2.

Таблиця 2

Активність індикаторних ферментів та рівень МСМ в сироватці крові щурів

Показники	I група	II група	III група
АсАТ, мккатал/л	0,25±0,01	0,27±0,02	0,25±0,02
АлАТ, мккатал/л	0,28±0,02	0,32±0,03	0,30±0,03
ЛФ, ммоль/сек/л	215,48±10,34	221,32±12,16	220,26±10,02
МСМ, у.о.	0,061±0,003	0,065±0,005	0,073±0,010

Вивчення активності індикаторних ферментів – амінотрансфераз та лужної фосфатази показало, що немає достовірних відмінностей у цих показниках між усіма досліджуваними групами тварин (табл. 2).

Для II групи співвідношення АлАТ:АсАТ співпадає з контрольною групою.

Це свідчить про те, що СТЛ не мають негативного впливу на метаболічні процеси в печінці. Як видно з даних, наведених у таблиці, при прийомі СТЛ рівень МСМ (інтегральний показник інтоксикації) не збільшується у порівнянні з контрольною групою тварин.

Отже, структуровані ліпіди нетоксичні.

Визначені біохімічні показники сироватки крові та гомогенатів печінки наведені у табл. 3 та 4 відповідно.

Таблиця 3

Біохімічні показники сироватки крові

Показники	I група	II група	III група
ТАГ, ммоль/л	2,236±0,351	1,783±0,041	0,804±0,095
ХС, ммоль/л	3,575±0,116	2,841±0,123	2,896±0,118
ФЛ, ммоль/л	1,227±0,054	1,681±0,078	1,632±0,069
КТ, мкмоль/л	221,29±5,17	203,64±4,15	180,88±3,18
Глюкоза, ммоль/л	6,562±0,212	6,343±0,128	6,244±0,221
ЛПНЩ, ммоль/л	1,959±0,072	1,816±0,013	1,852±0,107
ЛПДНЩ, ммоль/л	0,713±0,022	0,351±0,032	0,364±0,042
ЛПВЩ, ммоль/л	0,512±0,044	0,682±0,035	0,680±0,066
НЕЖК, ммоль/л	0,271±0,091	0,221±0,008	0,204±0,011

Таблиця 4

Біохімічні показники гомогенатів печінки

Показники	I група	II група	III група
ТАГ, ммоль/г	0,437±0,005	0,232±0,009	0,167±0,007

ХС, ммоль/г	0,134±0,002	0,059±0,003	0,057±0,006
ФЛ, ммоль/г	0,191±0,009	0,178±0,008	0,166±0,004
Загальні ліпіди, мг/г	50,28±3,05	47,64±2,11	48,80±0,93

Аналіз експериментальних даних, представлених в табл. 3 та 4, свідчить про наступне.

При вживанні СТЛ у сироватці крові відбувається зниження в середньому на 20 % (у порівнянні з I групою) рівня ТАГ, ХС та НЕЖК.

Одночасно з цим спостерігається зменшення в 2 рази вмісту ТАГ та ХС в печінці.

Це вказує на прояв структурованими ліпідами триацилгліцеринемічних та гіпохолестеринемічних властивостей.

Слід відмітити, що рівень ХС та загальних ліпідів в печінці в умовах дієти з підвищеним вмістом жиру не має достовірних відмінностей з показниками тварин, які знаходилися на стандартному харчовому раціоні.

Це вказує на повну утилізацію ліпідів, відсутність надлишкового синтезу ХС в печінці та дисліпидемії.

У щурів, які експонувалися структурованими ліпідами, у порівнянні з групою, яка вживала традиційну олію, майже на 10 % знижується рівень ЛПНЩ та на 50 % ЛПДНЩ з одночасним збільшенням частки ЛПВЩ на 34 %, що вказує на прояв СТЛ антиатерогенних властивостей.

Наведені показники для II групи не відрізняються від контрольної групи, що є ознакою нормалізації процесу метаболізму ліпідів у щурів, які вживали СТЛ.

Зниження концентрації ФЛ піддослідних групи СТЛ у печінці та її зростання в крові відбувається не за рахунок синтезу в печінці, а через збільшення ресинтезу в кишечнику.

Цей факт говорить про те, що ДПНЖК у вигляді 2-моноацилгліцерину є субстратом для синтезу ФЛ, а не ТАГ.

При високожировій дієті відмічається збільшення вмісту глюкози та кетонів тіл в сироватці крові, що свідчить про порушення утилізації глюкози тканинами.

Однак, у піддослідних, які вживали структуровані ліпіди, синтез КТ та вміст глюкози є значно меншим у порівнянні з тваринами, які отримували традиційну олію.

Для оцінки ступеня засвоєння жирів в умовах високожирової дієти визначали кількість їжі, яка вживалась; кількість фекалій та жири в складі фекалій.

Встановлено, що у тварин всіх груп споживання їжі за добу було майже однаковим, кількість фекалій за добу не відрізнялась, стеаторея не спостерігалась в жодній з груп.

Це доводить, що структуровані ліпіди добре емульгуються у кишечнику та повністю розщеплюються в організмі.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що структуровані ліпіди покращують метаболізм жирів.

Очевидно, властивість знижувати рівень триацилгліцеринів пов'язана з особливістю структури СТЛ, які містять у β положенні довголанцюгову поліненасичену кислоту, а у α – середньоланцюгові ЖК.

При гідролізі СТЛ у шлунково-кишковому тракті утворюється 2-моноацилгліцерини, які у своєму складі мають поліненасичені кислоти та не використовуються при ресинтезі ТАГ в епітелії тонкого кишечника, а включаються до утворення фосфоліпідів.

Середньоланцюгові жирні кислоти, які вивільняються при гідролізі жирів в мітохондріях тканин, активують β -окиснення, що сприяє їх катаболізму.

В результаті синтезу ТАГ в печінці та його ресинтезу в кишечнику знижується.

Це можна пояснити тим, що при окисненні середньоланцюгових ЖК на відміну від ДПНЖК утворюється набагато менше ацетил-КоА, який використовується для синтезу холестерину в печінці.

Дані біохімічного аналізу сироватки крові та гомогенатів печінки досліджуваних груп добре узгоджується з даними приросту маси та вагових коефіцієнтів.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок про те, що структуровані ліпіди, отримані за ферментативною технологією, нетоксичні, проявляють гіпохолестеринемічні, гіпотриацилгліцеринемічні, антиатерогенні властивості і дозволяють нормалізувати метаболізм жирів та зменшити негативні прояви при їх надмірному споживанні.

Це дає можливість використання структурованих ліпідів у складі повсякденного раціону для профілактики та лікування метаболічних розладів.

Список літератури: 1. *Branca F.* Проблема ожирения в европейском регионе ВОЗ и стратегии ее решения / *Francesco Bramca, Haik Nikogosian, Tim Lobstein* // ВОЗ. – 2009. – 408 с. 2. *Hill J.* Dietary

fat intake and regulation of energy balance: implication for obesity / *James O. Hill, Edward L. Melanson, Holly T. Wyatt* // *Journal of Nutrition*. – 2000. – Vol. 130. – P. 284 – 288. **3.** *Akoh C. C.* Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology / *Casimir C. Akoh, David B. Min.* – New York: CRC Press, 2008. – 915 p. **4.** *Osborn H.T.* Structured Lipids – Novel Fats with Medical, Nutraceutical, and Food Applications / *H.T. Osborn, C.C. Akoh* // *Comp. Rev. Food Sci. Safety*. – 2002. – № 3. – P. 93 – 103. **5.** *Furst P.* Fish oil emulsions, what benefits can they bring? / *P. Furst, K.S. Kuhn* // *Clin Nutr*. – 2000. – № 19. – P. 7 – 14. **6.** *Kris-Etherton P.M.* Fish Consumption, Fish Oil, Omega-3 Fatty Acids, and Cardiovascular Disease. AHA Scientific Statement / *P.M. Kris-Etherton, W.S. Harris, L.J. Appel* // *Circulation*. – 2002. – Vol. 106. – P. 2747 – 2757. **7.** *Гаврисюк В.К.* Применение Омега-3 полиненасыщенных жирных кислот в медицине / *В.К. Гаврисюк* // *Укр. пульмон. журн.* – 2001. – № 3. – С. 5 – 10. **8.** *Яковлева О.А.* Омега-3 жирные кислоты: от физиологического значения к доказательной медицине / *О.А. Яковлева, К.Г. Марченко, А.И. Косован* // *Рациональная фармакология*. – 2008. – № 2. – С. 45 – 49. **9.** *Riediger N.D.* A systemic review of the roles of n-3 fatty acids in health and disease / [*N.D. Riediger, R.A. Othman, M. Suh, M.H. Moghadasian*] // *J. Am. Diet Assoc.* – 2009. – Vol. 109, № 4. – P. 668 – 679. **10.** *Adolph M.* Lipid emulsions in parenteral nutrition – state of the art and future perspectives / *M. Adolph* // *Clin Nutr*. – 2001. – Vol. 20, Suppl. 4. – P. 14 – 4. **11.** *Grimm H.* Immunonutrition-supplementary amino acids and fatty acids ameliorate immune deficiency in critically ill patients / *H. Grimm, A. Kraus* // *Arch. Surg.* – 2001. – Vol. 386. – P. 369 – 76. **12.** *Mu H.* Effects of different medium chain fatty acids on intestinal absorption of structured lipids / *H. Mu, C.E. Hoy* // *Lipids*. – 2000. – № 35. – P. 83 – 89. **13.** *Sahin N.* Infant milk fat analogs containing omega-3 fatty acids / *N. Sahin, C.C. Akoh, A. Karaali* // *J. Agric. Food. Chem.* – 2006. – № 54. – P. 3717 – 3722. **14.** *Tso P.* Lymphatic absorption of structured triacylglycerol (STG) vs its physical mix (PM) in a rat model of fat malabsorption / *P. Tso, T. Lee, E. Bobik* // *Am. J. Physiol.* – 1999. – № 277(2 Pt 1). – P. 333 – 340. **15.** *Straarup E.M.* Structured lipids improve fat absorption in normal and malabsorbing rats / *E.M. Straarup, C.E. Hoy* // *J. Nutr.* – 2000. – 130, № 11. – P. 2802 – 2808. **16.** *St-Onge M.P.* Physiological effects of medium-chain triglycerides: potential agents in the prevention of obesity / *M.P. St-Onge MP, P.J.H. Jones* // *J. Nutr.* – 2002. – № 132. – P. 329 – 332. **17.** *St-Onge M. P.* Medium- versus long- chain triglycerides for 27 days increases fat oxidation and energy expenditure without resulting changes in body composition in overweight women / *M.P. St-Onge, C. Bourque, P.J.H. Jones* // *Int. J. Obes.* – 2003. – 27. – P. 95 – 102. **18.** *Broun P.* Genetic engineering of plant lipids / *P. Broun, S. Gettner, C. Somerville* // *Annu Rev. Nutr.* – 1999. – Vol. 19, № 1. – P. 197 – 216. **19.** *Pscheidl E.* Effects of chemically defined structured lipid emulsions on reticuloendothelial system function and morphology of liver and lung low-dose endotoxin rat model / *E. Pscheidl, M. Hedwig-Geissing, C. Winzer* // *J. Parenter. Enter. Nutr.* – 1995. – Vol. 19, № 1. – P. 33 – 40. **20.** *DeMichele S.J.* Enteral nutrition with structured lipid: effect on protein metabolism in thermal injury / *S.J. DeMichele, M.D. Karlsad, B.R. Bistrain* // *Am J Clin Nutr.* – 1989 – Vol. 50, № 6. – P. 1295 – 1302. **21.** *Ляпунова Н.А.* Надлежащая производственная практика лекарственных средств / [*Н.А. Ляпунова, В.А. Загория, В.П. Георгиевского, Е.П. Безуглой*]. – К.: МОРИОН, 1999. – 545 с. **22.** *Базарнова М.А.* Клінічна лабораторна діагностика. Практичні заняття з клінічної біохімії: навчальний посібник / *М.А. Базарнова, З.П. Гетте*. – К.: Вища школа, 1994. – 215 с. **23.** *Камышиников В.С.* Справочник по клинико-биохимическим исследованиям и лабораторной диагностике / *В.С. Камышиников*. – М.: Медпресс-информ, 2004. – 911 с. **24.** *Габриэлян Н.И.* Диагностическая ценность определения средних молекул в плазме крови при нефрологических заболеваниях / *Н.И. Габриэлян, А.А. Дмитриев, Г.Н. Кулаков* // *Клиническая медицина*. – 1981. – № 10. – С. 38 – 42. **25.** *Friedwald W.T.* Estimation of the concentration of low-density lipoprotein cholesterol in plasma without use of preparation ultracentrifuge / *W.T. Friedwald, R.I. Levy, D.S. Fredrickson* // *Clin. Chem.* – 1972. – Vol. 18. – P. 499 – 509. **26.** *Sandhu R.S.* Serum phospholipids

determined without acid digestion / *Sandhu R.S.* // Clin. Chem. – 1975. – Vol. 22. – P. 1973 – 1975.
27. *Финдлей Дж.Б.* Биологические мембраны. Методы / *Дж.Б. Финдлей, У.Г. Эванз.* – М: Мир, 1990. – 424 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Содержание

1.	<i>С.І. АВИНА, І.І. ГОНЧАРОВ, Н.Б. МАРКОВА, О.В. КОБЗЄВ</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ З ПЛАТИНОВМІСНОГО ШЛАМУ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ	3
2.	<i>О.М. БЛИЗНЮК, А.С. САВЕНКОВ, В.О. ЯКОВИШИН, Н.Ю. МАСАЛІТІНА, О.М. ОГУРЦОВ</i> ЗНИЖЕННЯ ВИХОДУ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСНЕННІ АМІАКУ	8
3.	<i>М.В. ГАЛЕНКО</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗНИЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ АВТОТРАНСПОРТУ	13
4.	<i>Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН, Л.А. КАТКОВНИКОВА, А.Я. ЛОБОЙКО Е.А. МИХАЙЛОВА</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОАГУЛИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА	18
5.	<i>Т.А. ДОНЦОВА, И.М. АСТРЕЛИН, С.В. НАЙДЕНКО</i> БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАРБОНАТОВ ИЗ БЕДНЫХ УКРАИНСКИХ ФОСФОРИТОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ	24
6.	<i>Т.Ф. ЖУКОВСКИЙ</i> РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА	29
7.	<i>О.В. КОЖУРА, Б.І. МЕЛЬНИКОВ, А.В. ДЕРІМОВА, А. Г. МАНДРИКА</i>	36

	РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ СИСТЕМИ $Fe^{3+}/H^+/Cl^-/NO_3^-/H_2O/NO$	
8.	К.А. КУЧЕР, В.И. СОЗОНТОВ, В.В. КАЗАКОВ, Г.И. ГРИНЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	47
9.	Н.А. МОРОЗ, Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН, А.Я. ЛОБОЙКО, Н.Б. МАРКОВА К ВОПРОСУ О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	52
10.	А.Г. ПАНАСЮК, А. Б. ШЕСТОЗУБ, А.П. РАНСКИЙ, В.И. ИЛЬЧЕНКО УТИЛИЗАЦИЯ ГИДРАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ЖРТ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ	59
11.	В.А. ПОТАСКАЛОВ, А.О. ЗУЛЬФИГАРОВ, Н.И. ГЛОБА, А.А. АНДРИЙКО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С АМИНОСПИРТАМИ	82
12.	В.В. РЕЗНИЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО, О.Я. ЛОБОЙКО, Н.Б. МАРКОВА ВПЛИВ МЕТОДУ ШВИДКОГО НАГРІВУ / ОХОЛОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ВОЛЬФРАМВМІСНОГО СПЛАВУ ТИПУ ВНЖ-90	90

13.	И.М. РЫЩЕНКО, А.С. САВЕНКОВ, И.С. БЕЛОГУР, Л.Н. РАТУШНАЯ, Н.Ж. ДОВГАЛОВА ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Ca(NO_3)_2 - NH_3 \cdot H_2O - H_3PO_4 - HNO_3 - H_2O$ В ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ	96
14.	Е.М. СВЕТЛЕЙШАЯ, Т.Е. МИТЧЕНКО, И.М. АСТРЕЛИН, Е.Н. ШЕНКАРУК ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ПРИ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ДНЕПРОВСКОЙ ВОДЫ	103
15.	Г.С. СТОЛЯРЕНКО, В.М. ВЯЗОВИК, О.В. ВОДЯНИК, К.І. ФРОЛОВ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ГОРІННЯ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА	112
16.	Г.С. СТОЛЯРЕНКО ОЗОНО-РАДИКАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА	121
17.	А.В. СУВОРИН, А.С. САВЕНКОВ, А.С. ШМЕЛЕВ РАСЧЕТ СОВМЕЩЕННЫХ ХЕМОСОРБЦИОННО-ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ	131
18.	В.І. ТОШИНСЬКИЙ, Т.І. ПЕЧЕНКО, О.О. ЛИТВИНЕНКО, О.І. БУКАТЕНКО МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АБСОРБЦІЇ ОКСИДІВ АЗОТУ ПІД ТИСКОМ	142
19.	А.А. САЛЕЙ, А.А. СИГУНОВ, Н.П. ПЕСКОВА РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА СОСТАВА СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВЫХ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ	146
20.	С.Р. АРТЕМ'ЄВ ПРОБЛЕМА ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ ВІДПРАЦЬОВАНИМИ ГАЗАМИ АВТОТРАНСПОРТУ. ВАРІАНТИ ВИРІШЕННЯ	154

21.	<i>П.О. НЕКРАСОВ, Ю.М. ПЛАХОТНА, Т.В. ГОРБАЧ</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРОВАНИХ ЛІПІДІВ НА ПЕРЕБІГ ПРОЦЕСІВ ОБМІНУ В ОРГАНІЗМІ	163
-----	---	-----

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 13

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 77-10

Підп. до друку 04.04.2010 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 831. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16