

Індекс 74555

# ХІМІЧНА ПРОМІСЛОВІСТЬ

ЧИТАЙНИ

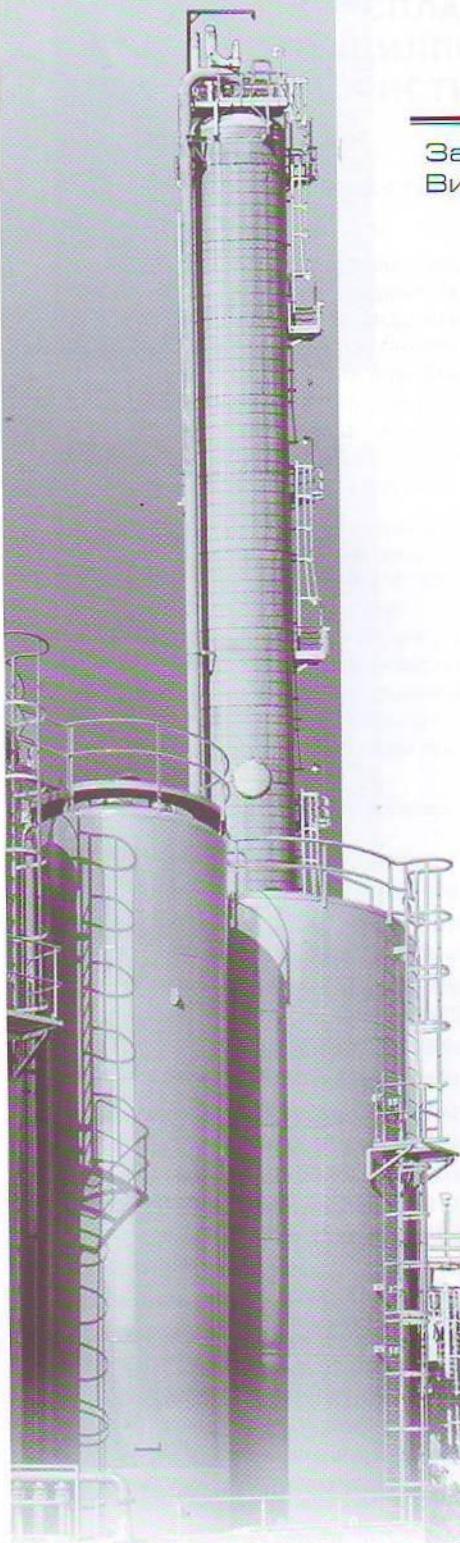
2014



# ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

Заснований у вересні 1993 р.  
Виходить 6 разів на рік

№2(121)  
2014



## ЗМІСТ

### Нові технологічні процеси

Мороз О.В.

Тверді "сплави" із суміші лінійного хінакрідону і його ацилпохідних. Отримання й дослідження колористичних і споживчих властивостей ..... 3

Аблєєв О.Г., Вакал С.В., Большаніна С.Б.

Механізм процесу переробки та утилізації токсичних компонентів азотокислих окисників.

Термодинамічне обґрунтування ..... 9

Гликін М.А.

Аерозольный нанокатализ — новая технология промышленного катализа. История развития в Украине ..... 14

Шапкін В.П., Мороз О.В.

16,17-Диметоксиволантрон. Синтез каталітичним метилиюванням 16,17-дигідроксиволантрону ..... 23

Собченко В.В., Кліщ О.В.

Газифікація органічного палива. Огляд сучасних комерційних технологій ..... 29

Целищев А.Б., Захаров И.И., Лория М.Г., Елисеев П.И., Носач В.А., Иджагбужи А.А.

Моторные топлива. Кавитационный способ повышения их качества ..... 39

### Полімери та композиційні матеріали

Плешко О.В., Швед М.П., Швед Д.М.

Розплави полімерів. Визначення продуктивності і критичних обертів у шестеренному насосі під час їх перекачування ..... 43

Давидов А.С., Бірюк Д.О., Зубрій О.Г.

Роторно-плівковий апарат з висхідним потоком. Дослідження середньої товщини плівки ..... 45

УДК 661.938

**Рецензент:**

Пляцук Л.Д. — д.т.н., професор,  
зав. кафедри прикладної екології  
Сумського державного університету

## **МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБКИ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ АЗОТНОКИСЛИХ ОКИСНИКІВ. ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ**

**О.Г. Аблєєв, \*С.В. Вакал, к.т.н., С.Б. Большаніна, к.т.н.**

Сумський державний університет,

\*ДП "Сумський державний науково-дослідний інститут міндобрив і пігментів"

Проведені термодинамічні дослідження дали можливість теоретично обґрунтувати розроблення екологічно безпечної технології утилізації азотнокислих окисників з максимально ефективним використанням цінних складових, що містяться в цьому відході. На підставі рішення інтегральних рівнянь температурних залежностей термодинамічних функцій встановлена тенденція їх зміни в умовах експерименту. Проведені теоретичні розрахунки обмежили коло реакцій, що перебігають під час утилізації. Теплові ефекти реакцій, визначені експериментально, дозволили виділити найбільш ймовірні реакції. Це реакції карбаміду з  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , реакція диссоціації нітроген тетраоксиду на діоксид та реакція  $\text{NO}_2$  з водою з утворенням нітратної кислоти. Проведений аналіз сприяє встановленню механізму реакції в системі "окисник – карбамід", що складається з ряду послідовних та паралельних процесів.

Проведенные термодинамические исследования позволили теоретически обосновать разработку экологически безопасной технологии утилизации азотнокислых окислителей с максимально эффективным использованием ценных составляющих, содержащихся в данном отходе. На основании решения интегральных уравнений температурных зависимостей термодинамических функций установлена тенденция их изменения в условиях эксперимента. Проведенные теоретические расчеты ограничили круг реакций, происходящих во время утилизации. Тепловые эффекты реакций, определенные экспериментально, позволили выделить наиболее вероятные реакции. Это реакции карбамида с  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , реакция диссоциации тетраоксида азота в диоксид и реакция  $\text{NO}_2$  с водой с образованием азотной кислоты. Проведенный анализ способствует установлению механизма реакции в системе "окислитель-карбамид", состоящего из ряда последовательных и параллельных процессов.

### **Вступ**

Серед небезпек, що входять до класу техногенних, однією з найбільш характерних для військово-промислового комплексу є небезпека, яка обумовлена хімічними чинниками, що забруднюють атмосферне повітря, водоймища та руйнують конструкції під впливом корозії та агресивних середовищ [1–3]. Особливе побоювання викликають токсичні компоненти — окиснювачі, які використовуються в ракетах, що працюють на рідкому паливі. Кабінет Міністрів України постановою від 29.09.2010 № 874 затвердив Державну цільову програму утилізації компонентів рідкого ракетного палива на 2010–2014 роки, метою якої є поетапна утилізація всіх надлишкових запасів компонентів рідкого ракетного палива і його компонентів з використанням технологічних процесів, що відповідають чинним вимогам техногенної та екологічної безпеки. Все це обумовлює проведення додаткових досліджень, які дозволяють запропонувати екологічно безпечну технологію утилізації окисників з максимально ефективним використанням цінних складових, що містяться в цих продуктах.

### **Аналіз останніх досліджень та публікацій.**

Азотнокислий окиснювач "Меланж" (IRFNA — інгібована червона димна нітратна кислота) — це суміш, що складається з концентрованої нітратної кислоти, насиченої нітроген тетраоксидом  $\text{N}_2\text{O}_4$  (13–30%) та інгібіторами корозії, масовий вміст яких незначний і не перевищує 1–2%. Сама по собі концентрована нітратна кислота  $\text{HNO}_3$  є сильним окиснювачем, але суміші її з  $\text{N}_2\text{O}_4$  мають покращені фізичні властивості (зниження корозійної активності, збільшення густини) та підвищені тактико-технічні характеристики. Саме це є важливим показником, за рахунок якого і використовують цю суміш як окисник ракетного палива [4]. Під час переробки азотнокислого окисника в мінеральне добриво планується одержати з нього проміжний продукт — нітратну кислоту. Процеси, що відбуваються при цьому, базуються на взаємодії нітроген тетраоксиду, що міститься в нітратній кислоті окисника, з водними розчинами. Наявність в системі таких високоактивних молекул, як  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а також іонів  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  та ін., дає великий ряд проміжних продуктів. Однак висока

агресивність системи значно ускладнює вивчення механізму взаємодії оксидів Нітрогену з водою навіть у разі використання сучасних приладів та методик [5].

Під час вирішення питань, спрямованих на створення нових технологічних рішень або пов'язаних зі зміною певних параметрів вже існуючих технологій з метою їх удосконалення, велике значення має теоретичний аналіз розглянутого процесу, що дає можливість значно скоротити обсяг експериментальних досліджень та підвищити їх ефективність. У зв'язку з цим метою роботи було проведено термохімічних і термодинамічних розрахунків, що дозволяють судити про принципову можливість і спрямованість хімічних процесів у системі "азотнокислий окисник — розчин карбаміду". Це дасть можливість спрогнозувати напрямок перебігу та енергетичні ефекти реакцій за різних температурних режимів, що є необхідною умовою під час проектування апаратури, підбору конструкційних матеріалів та вибору оптимального режиму роботи обладнання.

#### **Матеріали та результати досліджень.**

У якості вихідних речовин використовували азотнокислий окиснювач ракетного палива — меланж, який являє собою складну суміш складу (%):  $\text{HNO}_3$  — 75;  $\text{N}_2\text{O}_4$  — 22;  $\text{H}_2\text{O}$  — 2; інші — 1, а також карбамід (ГОСТ 2081—92), з якого готували водні розчини різної концентрації. Процес досліджували на експериментальній установці, що складалася з магнітної мішалки і термостата з колбою, у яку заливали водний розчин карбаміду відповідної концентрації і додавали певний об'єм окиснювача.

Реакції, що перебігають за участю нітратної кислоти та її оксидів, — це багатостадійний багатофазовий процес, швидкість якого визначається як кінетичними, так і дифузійними параметрами. При цьому стадія, що лімітує, може змінюватися зі зміною концентрації кислоти і окиснювача, температури, тиску та гідродинамічних умов. Попередніми дослідженнями порядку реакції та енергії активації процесу було встановлено, що реакція взаємодії розчину карбаміду і меланжу має дробовий порядок, що дорівнює 1,68. Дробовий порядок реакцій свідчить про можливий перебіг у системі як паралельних, так і зворотних реакцій. Крім того, розрахунок енергії активації реакції підтверджив, що цей процес здатний швидко відбуватися за стандартної температури (енергія активації реакції не перевищує 100 кДж/моль·К), а характер графіка, за яким визначали енергію активації, свідчив про залежність процесу від температурних режимів. При цьому спостерігалася закономірність, що в разі проведення процесу за знижених температур лімітувальним чинником є сама хімічна реакція, у той час

як за підвищення температури уповільнюються дифузійні процеси в розчині [9]. У зв'язку з цим стає зрозумілим, що для прогнозування можливих процесів у системі необхідно знати термодинамічні характеристики реакцій, а також їх зміни за різних температурних режимів.

Для розрахунку теплових ефектів реакцій, що ймовірно відбуваються в системі, а також для визначення можливості та напрямків їх перебігу в разі зміни температури використовували термодинамічні характеристики речовин, наведені в літературі [6–8], а саме:  $\Delta H^0_{\text{утв.}}$  (кДж/моль),  $S^0_{298}$  (Дж/(моль·К)),  $\Delta G^0_{\text{утв.}}$  (кДж/моль),  $C_p^0$  (Дж/(моль·К)).

Розрахунки проводили за стандартними методиками, які ґрунтуються на законі Гесса та залежності Кірхгофа. Відповідно до цих методик визначення теплового ефекту реакції, зміни ентропії та енергії Гіббса проводили за рівняннями (1–5) в інтервалі температур 238–398 К.

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = \Sigma \Delta H_{\text{продуктів}} - \Sigma \Delta H_{\text{вихідних}}; \quad (1)$$

$$\Delta S^0_{\text{x.p.}} = \Sigma S_{\text{продуктів}} - \Sigma S_{\text{вихідних}}; \quad (2)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (3)$$

$$S_T = \Delta S^0_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}; \quad (4)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \cdot \Delta S_T, \quad (5)$$

де  $\Delta H^0$  — зміна ентальпії реакції;  $\Delta S^0$  — зміна ентропії реакції;  $\Delta G_T$  — зміна вільної енергії Гіббса;  $\Delta C_p$  — зміна теплоємності; Т — температура, К.

Наведені термодинамічні функції дозволяють виявити температурну залежність теплового ефекту реакції та роботи, що здійснюється під час проходження процесу.

На підставі розрахунків, проведених за формулами (1–5), одержані значення теплових ефектів реакцій, що прогнозуються в системі, розраховані зміни ентропії, теплоємності та ізобарно-ізотермічного потенціалу як за стандартних умов ( $t=25^\circ\text{C}$ ,  $P=100$  кПа), так і в інтервалі температур 238–398 К. Результати досліджень наведені в таблиці та на рис. 1 і 2.

З даних, представлених у таблиці, можна визначити реакції, які за стандартних умов характеризуються зменшенням енергії Гіббса, і їх перебіг є цілком ймовірним. До таких реакцій відносяться реакції за участю карбаміду з нітроген оксидами (№ 1, 2, 3, 4), реакція між водою та нітроген діоксидом (№ 5), реакція диспропорціонування нітратної кислоти (№ 7) та реакція дисоціації тетраоксиду (№ 8). Взаємодія нітроген діоксиду з водою, що відбувається з утворенням нітратної кислоти (реакція № 6), за стандартних умов є малоймовірною.

Таблиця

## Термодинамічні характеристики можливих реакцій, що відбуваються в системі

№ реакції	Рівняння можливих реакцій	$\Delta H^0_T$ , кДж/моль	$\Delta H^0_{T_0}$ , кДж/моль на 1 моль $\text{NO}_2$	$\Delta S^0_T$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0T$ , кДж/моль	$\Delta C_p^0$ , Дж/(моль·К)
1	$6\text{NO} + 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 5\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-1802,5	-300,417	191,48	-1859,56	111,3
2	$2\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-710,94	-355,47	455,79	-846,77	11,8
3	$\text{NO} + \text{NO}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-756,26	-378,25	181,43	-810,57	85,6
4	$6\text{NO}_2 + 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow 7\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	-2727,2	-454,533	897,12	-2994,54	402,31
5	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	-82,93	-27,6433	-268,39	-2,95	92
6	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	-34,48	-17,24	-140,61	7,42	20,4
7	$3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-41,07	-13,69	-114,95	-6,81	122,8
8	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	58,43	29,21	271,7	-22,54	-82,9
9	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	23,93	11,97	131,09	-15,13	-62,5

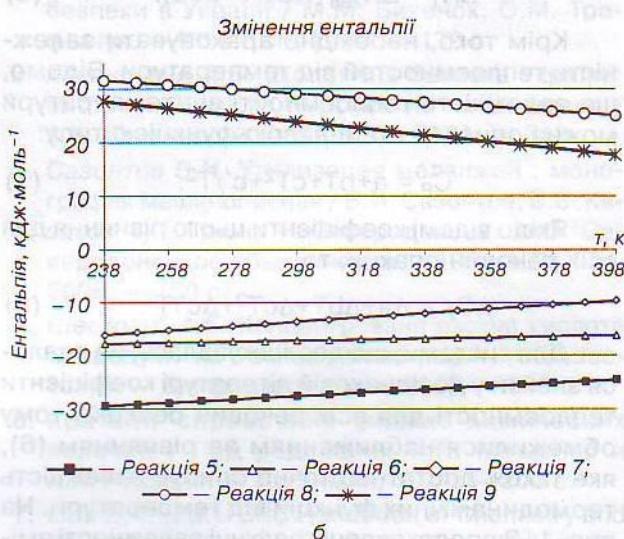
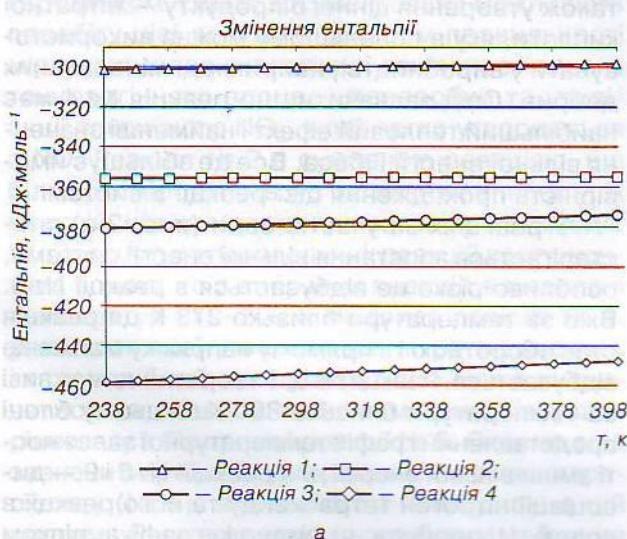


Рис. 1. Зміна енталпії реакцій, що прогнозуються в системі, в залежності від зміни температури: а — реакції № 1–4; б — реакції № 7–9 (див. табл.)

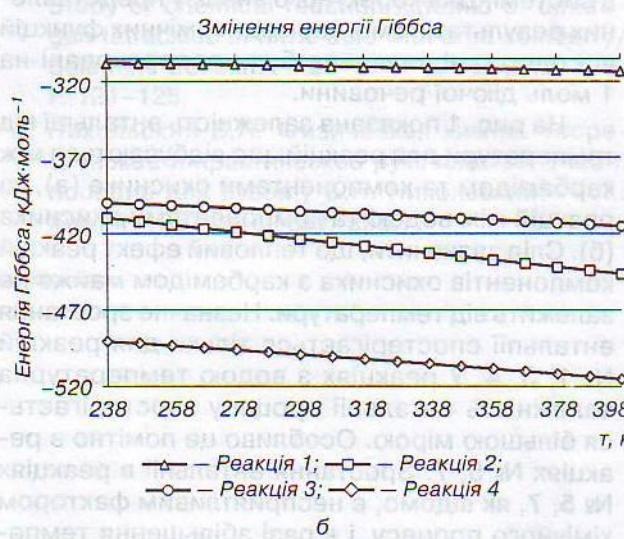
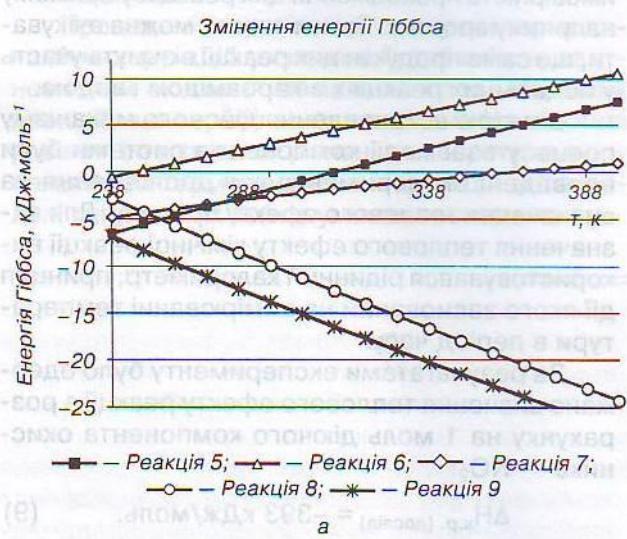


Рис. 2. Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу прогнозованих реакцій в залежності від зміни температури: а — реакції № 5–9; б — реакції № 1–4 (див. табл.)

Відомо, що термодинамічні функції (ентальпія, ентропія та ізобарно-ізотермічний потенціал) мають температурну залежність. Для коректного уявлення змін термодинамічних функцій у разі зміни температури в системі використовували в інтегральному вигляді рівняння Кірхгофа, що дає можливість розраховувати теплові ефекти реакцій за різних температур. Залежно від того, які дані з теплоємності є в довідковій літературі, отримане рівняння застосовують за певних передумов.

У найгрубішому наближенні припускають, що  $\Delta C_p = 0$ . У цьому випадку виявляється, що  $\Delta H_T = \Delta H_{298}$ , тобто тепловий ефект від температури не залежить.

У разі більш точного наближення вважають, що різниця теплоємностей є постійною величиною —  $\Delta C_p = \text{const}$ . Тому отримують

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298). \quad (6)$$

Крім того, необхідно враховувати залежність теплоємностей від температури. Відомо, що залежність теплоємності від температури можна описати степеневою функцією типу:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2. \quad (7)$$

Якщо відомі коефіцієнти цього рівняння для всіх речовин реакції, то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (8)$$

Для системи, що досліджувалась, не вдалося знайти у довідниковій літературі коефіцієнти теплоємності для всіх речовин реакцій, тому обмежилися наближенням за рівнянням (6), яке також достатньо точно описує залежність термодинамічних функцій від температури. На рис. 1 і 2 представлена графічна залежність зміни енталпії та енергії Гіббса від температури для обраних реакцій, що можливо відбуваються в системі. Для коректного аналізу представлених результатів змін термодинамічних функцій всі одержані значення були перераховані на 1 моль діючої речовини.

На рис. 1 показана залежність енталпії від температури для реакцій, що відбуваються між карбамідом та компонентами окисника (а), та реакцій між водою та компонентами окисника (б). Слід зазначити, що тепловий ефект реакцій компонентів окисника з карбамідом майже не залежить від температури. Незначне зростання енталпії спостерігається тільки для реакцій № 1, 3, 4. У реакціях з водою температурна залежність енталпії процесу спостерігається більшою мірою. Особливо це помітно в реакціях № 5, 7. Зростання енталпії в реакціях № 5, 7, як відомо, є несприятливим фактором хімічного процесу, і в разі збільшення температури рівновага буде зміщуватися в бік зворотної реакції. У такому випадку одержуємо в

якості продуктів токсичні і нестабільні речовини  $\text{NO}_2$  і  $\text{HNO}_2$ , що є небажаним результатом. На відміну від розглянутих реакцій, реакції № 8 і 9 перебігають зі зменшенням енталпії, що є позитивним фактором і вказує на переважний перебіг прямої реакції в розглянутому інтервалі температур.

На рис. 2 представлена графіка температурної залежності зміни енергії Гіббса для обраних реакцій. Для реакцій, що відбуваються з карбамідом (рис. 2 б), маємо зменшення вільної енергії в разі збільшення температури. Це свідчить про сприятливий температурний фактор для цих процесів. Як відомо, зменшення вільної енергії є вигідним для системи, і рівновага процесу зміщується вправо, у бік утворення продуктів реакції. Продуктами цього блоку реакцій є безпечні речовини  $\text{N}_2$  і  $\text{CO}_2$ , а, крім того, під час перебігу реакції № 2 можливе також утворення цінного продукту — нітратної кислоти, яку в подальшому можна використовувати у виробництві, наприклад, мінеральних добрив. Слід зазначити, що реакція № 4 має найбільший тепловий ефект і найменші значення вільної енергії Гіббса. Все це збільшує ймовірність проходження цієї реакції в системі.

У реакціях за участию води (рис. 2 а) спостерігається зростання вільної енергії системи, особливо різко це відбувається в реакції № 6. Вже за температури близько 273 К ця реакція стає оборотною і в прямому напрямку майже не відбувається. Реакції № 5, 7 теоретично можливі за температури близько 300 К. У цьому блокі представлений графік температурної залежності зміни вільної енергії для реакцій № 8 і 9 — дисоціації нітроген тетраоксиду та його реакції з водою. Ці процеси, як видно із графіка, цілком ймовірні у всьому інтервалі температур. Підтверджено, що в разі збільшення температури ймовірність проходження цих реакцій у прямому напрямку зростає. Таким чином, можна очікувати, що саме продукти цих реакцій візьмуть участь у подальших реакціях з карбамідом і водою.

З метою встановлення дійсного механізму процесу взаємодії компонентів системи були проведені експериментальні дослідження на визначення теплового ефекту процесу. Для визначення теплового ефекту хімічної реакції використовувався рідинний калориметр, принцип дії якого заснований на вимірюванні температури в період часу.

За результатами експерименту було одержано значення теплового ефекту реакції з розрахунку на 1 моль діючого компонента окисника —  $\text{NO}_2$ :

$$\Delta H_{x.p. (\text{дослід})} = -393 \text{ кДж/моль.} \quad (9)$$

Визначений експериментальним шляхом тепловий ефект реакції дозволить встанови-

ти коло найбільш ймовірних реакцій, що відбуваються в системі. Враховуючи тенденцію температурних залежностей зміни ентальпії та енергії Гіббса, найбільш ймовірними будуть реакції, що перебігають між карбамідом та компонентами окисника. Особливу увагу слід приділити реакціям № 1, 2, 4. Ці реакції викликають зацікавленість не стільки зниженням вільної енергії системи, скільки їх вкладом у сумарний технологічний процес. Реакція № 4 відбувається зі значним тепловим ефектом ( $\Delta H_{298} = -454,5 \text{ кДж/моль}$ ), що, враховуючи теплові ефекти паралельних реакцій, майже повністю відповідає дослідному значенню зміни ентальпії реакції. Це свідчить про те, що саме вона певною мірою відбувається в системі. Для реакції № 1, де основною діючою речовиною є  $\text{NO}$ , тепловий ефект знаходитьться в межах теплових ефектів інших реакцій окисника з карбамідом. Однак аргументована можливість перебігу цієї реакції є доказом правильності міркувань щодо екологічної доцільності всього технологічного процесу переробки та утилізації токсичного  $\text{NO}_2$ , який легко утворюється з  $\text{NO}$ . Реакція № 2 є сумарною реакцією, що більшою мірою показує загальний внесок усіх реакцій, ніж характеризує механізм взаємодії. Що стосується паралельних реакцій компонентів з водою, то з вибраних реакцій в інтервалі температур 273–300 К можлива реакція № 5, унаслідок якої утворюється нітратна кислота і газоподібний продукт  $\text{NO}$ , що може витрачатися на реакцію № 1 і тим самим зсувати рівновагу в бік прямої реакції № 5. Окремо слід зазначити реакцію дисоціації нітроген тетраоксиду (№ 8), яка є цілком ймовірною в цій системі. Решта реакцій цього блоку майже не відбувається або ж рівновага в системі сильно зміщена в бік перебігу зворотних процесів.

### Висновки

Проведені теоретичні розрахунки термодинамічних функцій у системі "карбамід — азотнокислий окисник" обмежили коло можливих реакцій, що перебігають в системі. На підставі рішення інтегральних рівнянь температурних залежностей термодинамічних функцій встановлені тенденції їх змін в умовах експерименту.

Тепловий ефект реакції, отриманий експериментально, дає можливість визначити найбільш ймовірні реакції, що перебігають в системі (табл.). До таких реакцій можна віднести реакції № 2 і 4, як узагальнені, а також реакцію № 8 дисоціації нітроген тетраоксиду на діоксид та реакцію № 6  $\text{NO}_2$  з водою, де утворюється нітратна кислота.

Проведений аналіз сприяє встановленню механізму реакції в системі "окисник — карбамід", що включає ряд послідовних та паралельних процесів.

### ЛІТЕРАТУРА

- Шмандій В.М. Екологічна безпека — одна з основних складових національної безпеки держави / В.М. Шмандій, О.В. Шмандій // Екологічна безпека. — 2008. — № 1. — С. 9–15.
- Биченок М.М. Проблеми природно-техногенної безпеки в Україні / М.М. Биченок, О.М. Трофімчук. — К.: УІНСіР, 2002. — 179 с.
- Качинський А.Б. Екологічна безпека України: системний аналіз перспектив покращення / А.Б. Качинський. — К.: НІСД, 2001. — 312 с.
- Сазонтов В.И. Утилизация меланжей : монография машинописная / В.И. Сазонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь. — Северодонецк: ЗАО "Северодонецкое объединение "АЗОТ", НТУ ХПИ, 2006. — 150 с.
- Шестозуб А.Б. Концентрована азотна кислота та продукти на її основі : монографія / А.Б. Шестозуб. — Дніпродзержинськ: 2010. — 239 с.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя. — Л.: Химия, 1974. — 200 с.
- Lide D.R. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed., 5–4 (CRC, Boca Raton, FL, 2000).
- Ableyev A., Bolshanina S., Vakal S., Malovany M. Study of chemical reaction kinethic of dinitrogen tetraoxide in nitric acid with urea solution // Scientific Bulletin. — 2013. — Vol. 27, No. 1. — P. 121–125.
- Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учебн. пособие для вузов / Б.П. Никольский. — Л.: Химия, 1987. — С. 387–393.